

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université a. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés

Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Présenté par

IMATOUKENE Kenza et ZOUHANI Ouardia

Thème

Elimination des colorants organiques par adsorption sur des silico-aluminates naturelles en milieu aqueux

Soutenue le 06/07/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
M ^{me} . BELHADJ Nadra	Maitre de conférences B	Université de Bejaia	Présidente
M ^{me} . IKKOUR Kahina	Maitre de conférences A	Université de Bejaia	Examinatrice
M ^f . CHAOUATI Nourrdine	Maitre de conférences B	Université de Blida	Encadreur
M ^f . SOUALAH Ahcène	Professeur	Université de Bejaia	Co- Encadreur

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux et Catalyse (LPCMC) Université A. Mira de Bejaïa sous la direction de monsieur **SOUALAH AHCÈNE**, professeur à l'université de Bejaia.

Nous tenons à remercier en premiers lieux et vivement le Professeur **SOUALAH AHCÈNE**, notre co-encadreur et le directeur du laboratoire de LPCMC de nous avoir accueillies dans son laboratoire. Nous avons trouvé un cadre dynamique et stimulant au cours de ces quatre mois. Nous lui faisons part de toute notre reconnaissance pour ses conseils, tout le savoir qu'il nous a transmis et ses qualités humaines qui ont contribué à l'accomplissement de ce travail. Ce fut un honneur d'avoir pu travailler avec vous.

Nous remercions aussi notre encadreur **M^r CHAOUATI Nouredine** pour sa présence permanente à nos côtés, son soutien moral, ses conseils, sa grande générosité et sa gentillesse. Pour tout cela, sincèrement, nous sommes très heureuses et très honorées de les avoir eus comme encadreur, et nous lui témoignons de notre plus profonde gratitude et notre immense respect.

Nous tenons à remercier les membres du jury d'avoir accepté d'examiner notre travail **M^{me} IKKOUR Kahina** et **M^{me} la présidente BELHADJE Nadra**.

Nous tenons aussi à remercier **M^r BOUHALI Mekki**, Technicien au Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux et Catalyse, Université A. Mira de Béjaia, ainsi que les doctorants.

Nos remerciements s'adressent également aux techniciens et ingénieurs de l'université de Bejaia, une pensée particulière à mesdames **BRADAI** et **ADRAR et RABHI** pour leurs contributions dans la réalisation des techniques de UV-Vis et IRTF et un MERCI à monsieur **OUHNIA**.

Enfin, nous exprimons notre profonde reconnaissance envers tous ceux et celles qui nous ont encouragé (**nos familles et nos amis**) et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

Nous dédions ce travail :

A nos très chères mères et A nos chers pères Qui ne cessent de nous soutenir dans Tous les domaines de la vie particulièrement nos études ainsi Que ce travail.

A vous maman et papa nous nous vous disons mille fois merci.

A nos chers frères,

A nos familles,

A nos amies

Et tous ceux que nous aimons.

LISTE DES ABRÉVIATIONS

BM	Bleu de Méthylène
D-R	Dubin-Raduskevich
IZA	International Zeolite Association
DRX	Diffraction des Rayons X
IRTF	Infrarouge à Transformée de Fourier
CEC	La capacité d'échange cationique
BET	Brunauer-Emett-Teller
rpm	Rotation Par Minute
UV	Ultra-Violet

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

- Figure 1.** Formule chimique d'azoïque.
- Figure 2.** Formule chimique de l'anthraquinone.
- Figure 3.** Formule chimique de indigoïdes.
- Figure 4.** Formule chimique de Triphénylméthanes.
- Figure 5.** Formule chimique de xanthènes.
- Figure 6.** Formule chimique de phtalocynines.
- Figure 7.** Formule chimique de Nitrés et Nitrosés.
- Figure 8.** Formule Chimique du Bleu de méthylène.
- Figure 9.** Phénomène D'adsorption.
- Figure 10.** Phénomène D'adsorption Physique.
- Figure 11.** Domaine d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.
- Figure 12.** Représentation schématique de la structure de grains d'adsorbants hétérogènes et homogènes.
- Figure 13.** Classification de GILES des isothermes.
- Figure 14.** Classification des formes d'isotherme par GILLES et al.
- Figure 15.** Classification de l'IUPAC des Isothermes.
- Figure 16.** La première zéolithe naturelle mise en évidence, la stilbite.
- Figure 17.** Structure générale d'une zéolithe.
- Figure 18.** Consommation annuelle des zéolithes (les pourcentages sont en masse par rapport à une masse totale de 1,8 millions de tonnes métriques).
- Figure 19.** Structure de la mordénite.
-

Chapitre II

- Figure 1.** Structure chimique de bleu de méthylène.
- Figure 2.** Montage à reflux.
- Figure 3.** Diffractomètre à rayon X Rigaku MiniFlex.
- Figure 4.** Fluorescence X skyray instrument explorer 7000.
- Figure 5.** Agitateur-secoueur automatique de type Wisd SHO-2D.
- Figure 6.** Centrifugeuse Hettich modèle -EAB20.

Figure 7. Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les expériences d'adsorption.

Chapitre III

Figure 1. Diffractogrammes de la zéolithe naturelle et commerciale.

Figure 2. Effet des différents traitements sur la structure cristalline de mordénite naturelle.

Figure 3. Isotherme de physisorption de N₂ de la mordénite commerciale.

Figure 4. Isotherme de physisorption de N₂ de la modénite naturelle de tinebdar.

Figure 5. Spectres IRTF de la mordénite naturelle et commerciale.

Figure 6. Spectres IRTF des mordénites traitées.

Chapitre IV

Figure 1. Évolution de la quantité du colorant adsorbée en fonction du temps à faible Concentrations ($C_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$, pH = 6, T_{amb}).

Figure 2. Évolution de la quantité du colorant adsorbée en fonction du temps à moyennes Concentrations ($C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, pH = 6, T_{amb}).

Figure 3. Évolution de la quantité adsorbée et du % d'adsorption en fonction de la dose de l'adsorbant. Conditions : agitation de 120 ; la durée de l'expérience est de 20h et $C_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$.

Figure 4. Effet de la concentration initial de colorant sur l'adsorption. Conditions : Dose de l'adsorbant = 0,5g/l ; agitation de 120 rpm, la durée de l'expérience est de 20 h et pH=6.

Figure 5. Effet du pH sur l'équilibre d'adsorption de la zéolithe naturelle. Conditions : Dose de l'adsorbant = 0,5g/l ; agitation de 120 rpm, la durée de l'expérience est de 20 h et $C_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$.

Figure 6. Effet de la température sur l'équilibre d'adsorption de la zéolithe brut. Conditions : dose de l'absorbant = 0.5 g L⁻¹ ; agitation de 120 rpm la durée de l'expérience est de 20 h et $C_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$.

Figure 7. Isothermes d'adsorption.

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau 1. Principaux groupements chromophores et auxochromes.

Tableau 2. Principales propriétés du bleu de méthylène.

Tableau 3. Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau 4. Classification des zéolites selon le nombre d'atomes dans les ouvertures des pores.

Tableau 5. Propriétés structurales de certaines zéolites naturelles.

Tableau 6. La différence entre zéolites naturelles et synthétiques.

Chapitre II

Tableau 1. Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène.

Tableau 2. Composition chimique de la zéolithe naturelle.

Chapitre III

Tableau 1. Propriétés texturales des zéolithes.

Tableau 2. Analyse par Fluorescence X des différents échantillons.

Tableau 3. Valeurs du rapport Si/Al de la charpente et de la capacité d'échange théorique.

Chapitre IV

Tableau 1. Constantes des différents modèles cinétiques.

Tableau 2. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM.

Tableau 3. Résultats obtenus par les trois modèles d'adsorption.

Tableau 4. Quantités adsorbées maximales théoriques et expérimentales.

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....1

Chapitre I : Etude bibliographique

I. Les colorants	3
II. Classification des colorants	3
II.1. Classification chimique	3
II.1.1. Les colorants Azoïques.....	3
II.1.2. Les colorants anthraquinoniques	4
II.1.3. Les colorants indigoïdes	4
II.1.4. Les colorants triphénylméthanes	5
II.1.5. Les colorants xanthènes.....	5
II.1.6. Les colorants phtalocynines.....	5
II.1.7. Les colorants nitrés et nitrosés.....	6
II.2. Classification tinctoriale	6
II.2.1. Les colorants à mordant.....	6
II.2.2. Les colorants acides ou anioniques	6
II.2.3. Les colorants basiques ou cationiques.....	7
II.2.4. Les pigments.....	7
II.2.5. Les colorants de cuve	7
II.2.6. Les colorants dispersés	7
II.2.7. Les colorants réactifs	7
II.2.8. Colorant thiazine.....	7
III. Utilisation et application des colorants	8
III.1. Industrielles	8
III.2. Alimentaires	8
IV. Pollution par les colorants.....	9
IV.1. Toxicité des colorants et leur impact environnemental	9

IV.2. Toxicité des colorants sur la santé humaine.....	9
V. Bleu de méthylène	9
VI. Les procédés d'élimination des colorants	11
VI.1. Traitements biologiques.....	11
✓ Traitements aérobiques	11
✓ Traitements anaérobiques.....	11
VI.2. Coagulation-floculation	11
VI.3. Méthodes d'oxydation chimiques	12
VI.4. Filtration membrane	12
VI.5. Élimination par adsorption.....	13
VII. Généralité sur l'adsorption	13
VIII. Classification des phénomènes d'absorption	14
VIII.1. Adsorption physique (physisorption)	14
VIII.2. Adsorption chimique (chimisorption)	14
IX. Description du mécanisme d'adsorption.....	15
X. Principaux facteurs influençant l'adsorption	16
XI. Les classifications des isothermes d'adsorption	16
XI.1. Système liquide-solide	17
XI.2. Système gaz – solide	19
✓ L'isotherme de type I	20
✓ L'isotherme de type II.....	20
✓ L'isotherme de type III.....	20
✓ L'isotherme de type VI	21
XI.3. Adsorption par échange ionique	21
XII. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	22
XII.1. Modèle pseudo-premier ordre	22
XII.2. Modèle pseudo- second ordre.....	23
XII.3. Modèle de diffusion intra particulaire.....	23
XIII. Modélisation des isothermes d'adsorption	23
XIII.1. Isotherme de Langmuir.....	24
XIII.2. Isothermes de Freundlich.....	25
XIII.3. Modèle de Dubinin-Raduskevich (D-R).....	25
XIV. Les zéolites.....	26
XV. Histoire des zéolithes.....	27

XVI. Structure et composition chimique des zéolites	27
XVII. Propriétés physique et chimiques des zéolites	28
XVII.1. La structure poreuse	29
XVII.2. Echange ionique	29
XVII.3. La solubilité	29
XVII.4. La stabilité thermique	29
XVII.5. La stabilité hydrothermale	30
XVIII. Applications des zéolites	30
XVIII.1. L'adsorption	30
XVIII.2. L'échange ionique	30
XVIII.3. La catalyse	31
XIX. Les zéolithes naturelles	31
XX. La Mordenite	32
XXI. Structure de la mordenite	33
XXII. Caractéristiques de la mordenite	34
XXIII. Utilisation de la mordenite	34
a. En chimie	34
b. En Agriculture	35
c. Dans les matériaux de construction	35
Références	36

Chapitre II : Méthodes et matériel utilisés

I. Matériels et réactifs utilisés	43
I.1. Bleue de méthylène	43
I.2. Zéolithe	44
I.3. Matériel utilisé	44
II. Purification des zéolithes	45
II.1. Lavage avec l'eau distillé	45
II.2. Calcination	45
III. Modification de la zéolithe	45
III.1. Lavage basique (desilication)	45
III.2. Lavage acide	46

III.3. Echange ionique	46
IV. Méthode et technique de caractérisation	47
IV.1. Diffraction des rayons X	47
IV.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	47
IV.3. Composition chimique	48
V. Application : Adsorption	48
V.1. Protocole expérimental	48
V.2. Analyse de la concentration du bleu de méthylène	50
V.3. Calcul de la quantité adsorbée (qt)	51
V.4. Le taux d'adsorption ou pourcentage d'adsorption du colorant (%)	51
Référence	52

Chapitre III : Caractérisation physicochimique des matériaux

I. Structure	53
II. Texture	54
III. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	56
IV. Composition chimique	58
V. Conclusion à tirer des différentes caractérisations	60
Références	61

Chapitre IV : Adsorption du bleu de méthylène en solution aqueuse

I. Cinétique d'adsorption	62
I.1. À faibles concentrations (5 mg L^{-1})	62
I.2. À fortes concentrations (50 mg L^{-1})	63
II. Modélisation de la cinétique d'adsorption	63
III. Effet des paramètres expérimentaux	64
III.1. Effet de la masse de l'adsorbant	64
III.2. Effet de la concentration initiale du bleu de méthylène	65
III.3. Effet du pH	66
III.4. Effet de la température	67
IV. Isothermes d'adsorption	68

V. Modélisation de l'équilibre d'adsorption 69

CONCLUSION GENERALE 71

Introduction générale

L'eau est la source de la vie sur terre. Cependant, toutes sortes d'activités humaines : l'industrie, urbaines ou l'agriculture, peuvent causer de la pollution. Les substances chimiques contenues dans les eaux usées industrielles sont difficilement biodégradables et sont directement rejetées dans le milieu aquatique sans aucun traitement. Cette pollution peut avoir des effets néfastes sur l'environnement et la santé humaine.

Suite à cette grande menace de l'environnement, il existe plusieurs méthodes et techniques physique, chimique et biologique pour la dépollution et la décoloration de l'eau, qui ont été développées au cours de ces dernières années, tel que la coagulation et la floculation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique et l'adsorption. La technique de l'adsorption est la méthode la plus employée et la plus favorable pour l'élimination des colorants, car elle est très efficace et simple dans son utilisation. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (biomasses, résidus agricoles, charbon actif, argiles et les zéolites ...) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux.

Les zéolites est une classe de solides d'aluminosilicate microporeux à porosité contrôlable. Ces dernières années, les zéolithes ont été largement étudiées par de nombreux chercheurs de différents horizons pour diverses applications, notamment l'adsorption et la catalyse. De nombreux travaux ont rapporté des informations sur la caractérisation des zéolithes, qui peuvent être utilisées comme adsorbants pour le traitement des eaux usées colorées en raison de leur structure poreuse, de leur surface spécifique et de leur capacité d'adsorption.

Le travail présenté dans ce manuscrit a pour objectif principal l'élimination des colorants cationiques, en particulier le bleu de méthylène, en milieu aqueux par adsorption sur des silico-aluminates naturelles (zéolithes naturelles) de Bejaia. L'avantage de ces zéolithes est leur grand pouvoir d'adsorption et surtout leur régénéralité, en plus ils ne coutent pas chère et sont respectueux de l'environnement.

Ce travail est donc subdivisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique concernant les colorants, les phénomènes d'adsorption et les zéolithes. Dans le second chapitre on décrit l'appareillage, les produits et le matériel utilisés ainsi que les méthodes de caractérisation des adsorbants et les

protocoles expérimentaux. Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats et leurs discussions des méthodes caractérisation des différents matériaux : diffraction des rayons X, infrarouge à transformée de Fourier, physisorption de N₂ et la fluorescence des rayons X. Le dernier chapitre est consacrée à l'étude de l'adsorption de bleu de méthylène par la mordénite en optimisant les paramètres d'adsorption tel que le temps, le pH, la température...etc.

Nous terminerons le manuscrit par une conclusion générale en résumant les principaux résultats de cette étude.

Chapitre I : Etude bibliographique

I. Les colorants

Les colorants sont définis comme des produits capables de teindre de façon permanente une substance. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore, et d'autres groupements qui permettent leur fixation dénommés auxochromes [1, 2].

Tableau 1. Principaux groupements chromophores et auxochromes [1].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-N=O 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 (-Br, -I) et (-Cl)

II. Classification des colorants

Les colorants peuvent être répartis en deux classes distinctes : d'après leur structure chimique (classe chimique) ou leur méthode d'application aux substrats (classe tinctoriale).

II.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore [2].

II.1.1. Les colorants Azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence du groupe fonctionnel azo(-N=N-) qui peut être répétés plusieurs fois dans la molécule pour former les monoazoïques, les diazoïques et trisazoïques, etc.... Ils sont toxiques, cancérigènes récalcitrants aux traitements biologiques. Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan de

l'application, puisqu'elle représente plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes. Les colorants azoïques se répartissent en colorants acides, basiques, directs et réactifs solubles dans l'eau, les azoïques dispersés et à mordant non ioniques insolubles dans l'eau [3, 4].

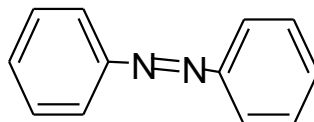


Figure 1. Formule chimique d'azoïque.

II.1.2. Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont les plus importants après les colorants azoïques [2]. Leur formule générale est dérivée de l'antracène (9,10-anthraquinone), leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [6]. L'antraquinone constitue un chromogène très important, qui conduit à des colorants par introduction de radicaux auxochromes OH, NH₂, NR₂. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester [4].

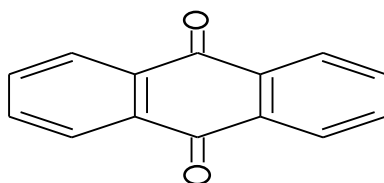


Figure 2. Formule chimique de l'antraquinone.

II.1.3. Les colorants indigoïdes

Tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [2].

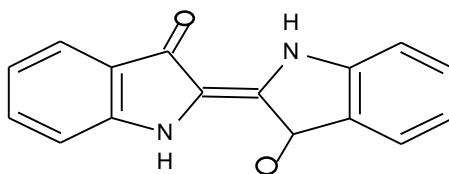


Figure 3. Formule chimique des indigoïdes.

II.1.4. Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueurs biologiques et comme agents antifongiques chez les poissons et la volaille [7].

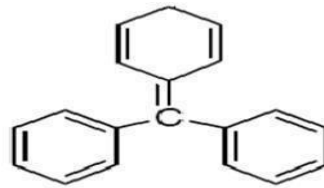


Figure 4. Formule chimique des Triphénylméthanés.

II.1.5. Les colorants xanthènes

Ces colorants sont la base d'une famille de colorants comme la fluorescéine. Ces colorants ont une propriété à fluorescer. Moins utilisés en tant que teinture, ils sont utilisés comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique et impression [2].

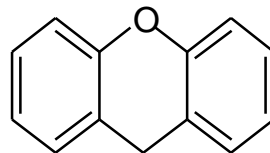


Figure 5. Formule chimique des xanthènes.

II.1.6. Les colorants phtalocynines

Ces colorants ont une structure basée sur l'atome centrale de cuivre ou d'un autre métal de transition. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction de dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc....) [2].

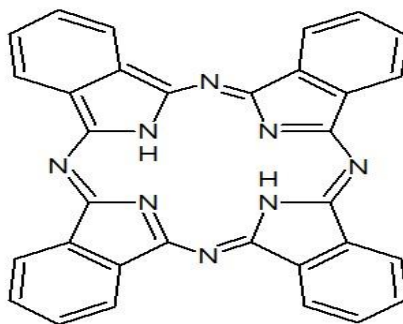


Figure 6. Formule chimique des phtalocynines.

II.1.7. Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants constituent une classe très limitée en nombre et relativement ancienne, ils sont actuellement utilisés grâce à leur cout modéré. Leur structure moléculaire, se caractérise par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [4].

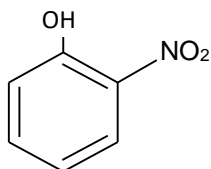


Figure 7. Formule chimique des colorants Nitrés et Nitrosés.

II.2. Classification tinctoriale

La classification tinctoriale des colorants repose sur la nature du groupe auxochrome.

II.2.1. Les colorants à mordant

Ces colorants contiennent généralement un ligand fonctionnel susceptible de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel, ou de fer, pour former différents complexes colorés avec le textile [2].

II.2.2. Les colorants acides ou anioniques

Ces colorants très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonate ou carboxylate, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité

colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles [2].

II.2.3. Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés. Ils sont principalement utilisés pour colorer la laine, la soie ainsi que quelque nylon et polyester. Les colorants basiques sont des dérivées mono-ou diazoïques ainsi que les dérivés azino [5].

II.2.4. Les pigments

Les pigments sont des molécules insolubles dans le milieu où ils sont appliqués, ce qui nécessite d'ajouter des liants pour assurer la cohésion avec le support [5].

II.2.5. Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau, ils sont largement utilisés sur le coton, le lin et autre fibres cellulosiques [9].

II.2.6. Les colorants dispersés

Les colorants dispersés appelés aussi plastosolubles sont très peu soluble dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture [9].

II.2.7. Les colorants réactifs

Les colorants réactifs sont caractérisés par la présence de groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines et par la présence d'une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Ces colorants sont solubles dans l'eau [9].

II.2.8. Colorant thiazine

Les colorants thiazines sont analogues aux colorants oxazines sauf que l'atome de soufre remplace l'atome d'oxygène dans l'anneau hétérocyclique. Ces colorants ont un noyau phenazonium comme chromophore, avec des groupes aminés en parallèles par rapport au soufre comme auxochrome. Ils ont un intervalle de couleur du vert au bleu et ils sont stables à la lumière [8]. Ils sont utilisés dans le domaine du textile, médecine, pharmacie et biologie, et employés comme antihistaminiques, tranquillisants, et comme des insecticides, des photosensibilisateurs, dans le traitement du cancer et agents antimicrobiens [9]. Seulement cinq

colorants thiazines sont connus et toujours fabriqués : azure A, azure B, azure C, thionine et bleu de méthylène. Le colorant thiazine le plus important est le « bleu de méthylène » découvert par Heinrich Caro (un chimiste allemand) en 1876 [8].

III. Utilisation et application des colorants

Les colorants ont pour but d'améliorer l'aspect des produits mis sur marché. Les colorants ont plusieurs applications, on peut citer entre autres :

III.1. Industrielles

L'industrie de la teinture est aujourd'hui le secteur capital de l'industrie chimique. Les colorants sont destinés à améliorer l'aspect des produits mis sur le marché. Ils sont utilisés pour teindre les fibres textiles et l'industrie textile reste l'une des principales utilisations. Les supports naturels (soie, coton, laine) subliment admirablement ces teintures et offrent aux coloristes un large éventail de possibilités [10]. Par conséquent, l'industrie des colorants constitue un marché économique considérable, car de nombreux produits industriels peuvent être teints, principalement dans :

- L'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaires, de décoration, du bâtiment du transport, textiles à usage médicale...).
- L'industrie de matières plastiques (pigments).
- L'imprimerie (encre, papier).
- L'industrie des cosmétiques et agroalimentaire.
- La fabrication des carburants et des huiles.
- L'industrie pharmaceutique (colorants).
- L'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques, les enduits.

III.2. Alimentaires

L'utilisation des colorants dans l'industrie alimentaire est variée. Ils peuvent rehausser la couleur d'un produit, mais leur utilisation est encadrée par une législation stricte et rigoureuse. L'industrie alimentaire mondiale utilise de plus en plus de colorants naturels ou artificiels (en France, 100 à 150 tonnes par an), notamment pour les conserves, les confiseries, les boissons, mais aussi les fruits et légumes, les corps gras (huiles, beurre, fromage) et le sucre. Ils sont également utilisés dans la préparation de peintures, de vernis et comme additifs alimentaires (il

est désormais impossible d'imaginer une alimentation sans additifs). Les consommateurs pensent que les aliments crus ne sont "pas si bons". La couleur et l'apparence des aliments ont des effets psychologiques sur le goût perçu des aliments [11].

IV. Pollution par les colorants

Les eaux usées contiennent souvent des substances organiques et minérales toxiques qui réduisent la qualité de l'eau. Des estimations récentes suggèrent qu'environ 12 % des colorants produits disparaissent dans les transactions commerciales et 20 % dans les procédés industriels de coloration [12]. Cette perte de colorant se retrouve le plus souvent dans les environnements atmosphériques ou marins. Certains colorants causent de graves problèmes environnementaux en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité [13].

IV.1. Toxicité des colorants et leur impact environnemental

Les rejets d'effluents des industries textiles chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité peut provoquer la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. De ce fait, ils peuvent persister longtemps, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto-épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes). Le traitement des effluents chargés en colorants s'avère donc indispensable pour la sauvegarde de l'environnement [14].

IV.2. Toxicité des colorants sur la santé humaine

Les colorants synthétiques sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Les colorants de synthèse entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [15].

V. Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant de groupe thiazine de la famille basique ou cationique, aussi appelé chlorure de bis-(diméthylamino) - 3,7 phénazathionium, ce colorant est un polluant organique utilisé comme colorant bactériologique et comme indicateur.

Le bleu de méthylène est utilisé dans différents domaines tel que : La chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Citant quelques applications de ce composé [16] :

- Un colorant vital, il colore certaines structures histologiques ;
- Il accélère la réduction des méthémoglobines ;
- Un antiseptique, un antirhumatismal ;
- Coloration du coton, bois, soie et papier ;
- Un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses ;
- Un photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes ;
- Traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique ;

L'adsorption du bleu de méthylène est utilisée depuis longtemps en vue d'évaluer les performances du charbon actif avant son emploi dans une installation d'épuration des eaux. C'est une molécule qui est utilisée aussi pour tester les pouvoirs adsorbants des solides [17, 18], et pour déterminer leur surface spécifique [19]. Elle est ainsi choisie comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne.

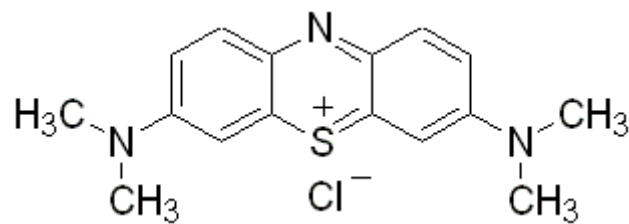


Figure 8. Formule Chimique du Bleu de Méthylène [20].

Tableau 2. Principales Propriétés du bleu de méthylène [20].

Nomenclature commun	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine,
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium
Nomenclature générique	Basic Blue 9
Couleur index	52015
N° CAS	61-73-4
Formule chimique	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Masse molaire	319,85 g/mol
Famille	Colorant basique
Solubilité dans l'eau (g L ⁻¹) à 20°C	40
Point de fusion (°C)	180
Longueur d'onde (λ_{max})	665 nm

VI. Les procédés d'élimination des colorants

La diversité des polluants organiques présents dans les eaux et leur degré de toxicité, ont amené le développement de plusieurs techniques d'élimination afin de répondre à chaque type de polluant. Ces différentes voies de traitement peuvent être classées selon plusieurs critères : le type d'effluent à traiter, le volume, le coût et l'efficacité du traitement recherché.

VI.1. Traitements biologiques

C'est un moyen de décomposer la matière organique dissoute dans l'eau par des micro-organismes. On distingue deux grandes catégories de traitement à savoir : les traitements aérobiques et anaérobiques.

➤ Traitements aérobiques

Le traitement aérobie est une méthode d'oxydation et de dégradation de la matière organique dissoute dans l'eau par des bactéries aérobies. La matière organique est oxydée et décomposée par des micro-organismes par réaction enzymatique en présence d'oxygène, produisant ainsi de l'énergie oxygénée. Ils utilisent une partie de cette énergie pour se reproduire au fur et à mesure des organismes [21].

➤ Traitements anaérobiques

Ce type de traitement est aussi appelé aussi digestion anaérobique ou fermentation méthanique. Dans ce cas on utilise des bactéries anaérobiques pour décomposer les substances organiques. La dépollution s'effectue en introduisant les effluents à traiter dans un réservoir contenant les microorganismes, qui sont sous conditions anaérobiques (absence d'oxygène). Ce genre de procédés est employé pour traiter des effluents ou des eaux usées très chargées en composés organiques [21].

VI.2. Coagulation-floculation

➤ La coagulation

C'est le processus d'ajout de produits chimiques à l'eau pour réduire les forces qui stabilisent les particules en suspension. Le procédé consiste à déstabiliser ces particules, ce qui leur permet de former des liaisons entre elles, permettant leur élimination par le procédé de floculation. La coagulation est utilisée pour réduire la turbidité et clarifier l'eau en éliminant les substances colloïdales (particules d'argile, Verus, bactéries, acides humiques et autres substances

organiques et inorganiques). Les coagulants peuvent être des polymères inorganiques (sulfate ou chlorure ferrique, sulfate ou chlorure d'aluminium) ou organiques [22].

➤ **La floculation**

C'est l'agglomération de petites particules et de colloïdes floccs (gros agrégats). Elle arrive juste après l'instabilité causée par les coagulants. Une agitation lente est utilisée pour favoriser le contact entre particules instables, permettant ainsi la formation de floccs plus gros et plus denses, plus faciles à éliminer par filtration ou décantation [22].

VI.3. Méthodes d'oxydation chimiques

Il s'agit d'un processus chimique qui implique l'utilisation d'agents oxydants tels que l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, le permanganate de potassium (KMnO_4) et des agents chlorants (Cl_2 et HOCl) pour décomposer les polluants. L'oxydation par ces réactifs nécessite généralement l'utilisation de catalyseurs pour augmenter la vitesse de réaction à des niveaux acceptables. Ces catalyseurs peuvent être : simple ajustement du pH, rayonnement UV, métaux de transition, enzymes ou divers autres catalyseurs tels que : EDTA, pH alcalin, cations métalliques (ex. Fe^{2+}) ou enzymes naturelles (ex. peroxydase) pour augmenter la vitesse de réaction [23]. L'oxydation chimique est généralement utilisée lorsque les composés organiques ne sont pas biodégradables, toxiques ou inhibent l'activité microbienne. Elle est également utilisée pour détruire les composés inorganiques tels que les sulfites qui provoquent des odeurs désagréables [23].

VI.4. Filtration membrane

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation qui traversent les membranes sous l'action d'un gradient de pression. La séparation peut être obtenue si un composé du mélange traverse la membrane plus rapidement que les autres. Cette séparation est réalisée en fonction de la taille moléculaire des composés, ainsi que de leur forme, structure, polarisabilité, solubilité, présence de co-solutés, du matériau et configuration des membranes, paramètres de fonctionnement, phénomènes de colmatage [24, 25]. Ce procédé ne consomme pas beaucoup d'énergie et a un impact positif sur l'environnement. Les membranes peuvent être des polymères organiques ou inorganiques, et elles peuvent être utilisées en phase gazeuse ou liquide [25]. Les processus membranaires sont classés en fonction de la force motrice (pression, température,

potentiel électrique ou gradient de concentration) qui provoque le mouvement du fluide. Si cette force est la pression, on a essentiellement quatre types de procédés [22] :

- L'osmose inverse (OI) ;
- La nanofiltration (NF) ;
- L'ultrafiltration (UF) ;
- La microfiltration (MF).

Seule l'osmose inverse peut être utilisée pour l'élimination des polluants de petites tailles puisqu'elle ne laisse passer que le solvant.

VI.5. Élimination par adsorption

L'adsorption sur charbon actif demeure la seule voie d'élimination efficace des polluants organiques à grande échelle. Ce procédé a le double avantage de ne pas former de sous-produits potentiellement toxiques, sujets à réglementation et de ne pas générer de rejets secondaires. Toutefois, les charbons actifs sont difficilement régénérables et ne peuvent être réutilisés. Les zéolithes qui sont des polymères cristallins inorganiques peuvent remplacer les charbons actifs, puisque ces solides ont une grande capacité d'adsorption. Ils peuvent être modulés à façon (variation de la taille des pores, de l'hydrophobicité, de l'acido-basicité...) et surtout sont facilement régénérables sous air et peuvent être ainsi recyclés et réutilisés [26].

VII. Généralité sur l'adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé **un adsorbat**, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé **adsorbant**. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant [27].

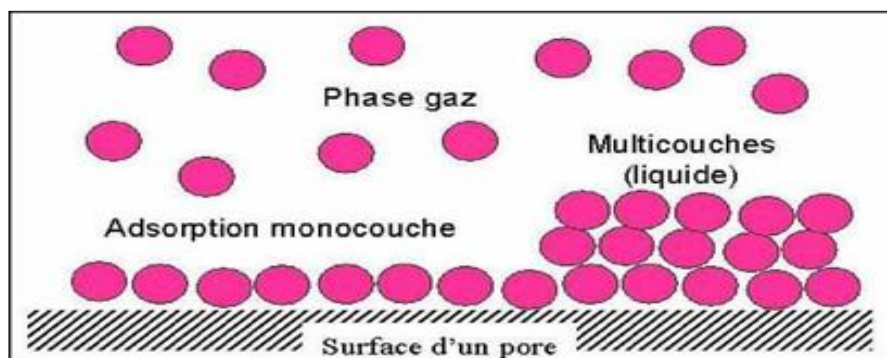


Figure 9. Phénomène d'adsorption.

VIII. Classification des phénomènes d'adsorption

On distingue deux processus d'adsorption : adsorption physique ou physisorption et adsorption chimique ou chimisorption, selon les forces d'interaction intervenant entre les molécules de l'adsorbat et la surface d'adsorption (l'adsorbant).

VIII.1. Adsorption physique (physisorption)

Caractérisée par des interactions faibles dont l'énergie d'adsorption est inférieure à 40 kJ/mol, la force électrostatique est le principe physique fondamental qui décrit les interactions entre les molécules de soluté et de substrat. Il peut s'agir d'attraction ou de répulsion entre espace chargées ou d'interaction entre dipôles d'interaction de type London, van der Waals ou de liaison hydrogène. La nature chimique de l'adsorbant et de l'adsorbat n'est pas modifiée. Ce mode d'adsorption dans le quels les molécules adsorbées conservent leur identité chimique ne joue souvent qu'un rôle négligeable dans les réactions catalytiques [28].

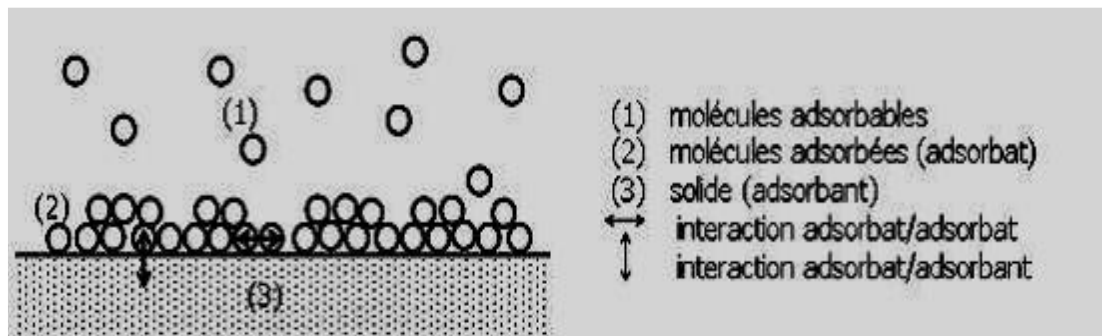


Figure 10. Phénomène d'adsorption physique.

VIII.2. Adsorption chimique (chimisorption)

Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté. Ces forces attractives de nature chimique provoquent un transfert ou mise en commun d'électrons et en conséquence, destruction de l'individualité des molécules et formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant [29, 30]. Le tableau suivant présente les différences entre les deux types d'adsorption [31].

Tableau 3. Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	relativement basse	plus élevé
Chaleur d'adsorption	5 kcal/mol environ	10 kcal/mol environ
Liaison	physique (van der Waals)	Chimique (covalente)
Cinétique	rapide réversible	Lente irréversible
Spécificité	processus non spécifique	processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couche formé	mono et multicouche	uniquement monocouche

IX. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se fait principalement en quatre étapes, la figure 11 représente un matériau (adsorbant) avec différents domaines dans lesquels peuvent se retrouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

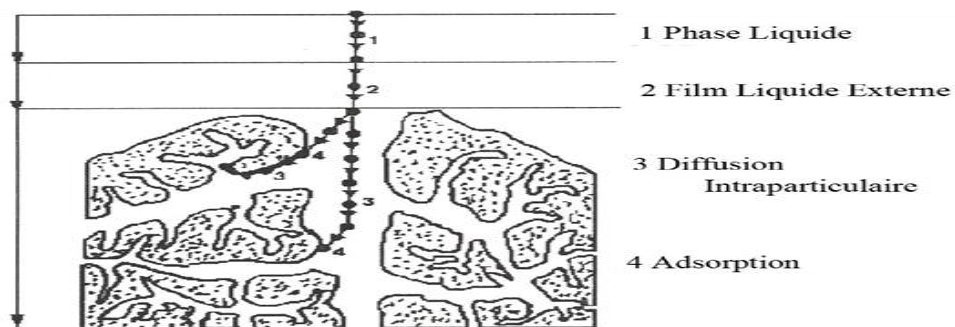


Figure 11. Domaine d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.

Le soluté va passer par plusieurs étapes avant son adsorption :

- 1) Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion inter-granulaire de la matière.
- 3) Transfère intra-granulaire de la matière.
- 4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule sera immobile [32].

X. Principaux facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

- 1) Les caractéristiques de l'adsorbant : granulométrie, polarité, volume poreux, surface spécifique, fonctions superficielles, ... ;
- 2) Les caractéristiques de l'adsorbat : concentration dans la solution, polarité, solubilité, poids et saturation moléculaire, fonction chimique présente, compétition entre les différentes molécules... ;
- 3) Les paramètres physiques : température, pH, la pression dans le cas de l'adsorption en phase gaz et des interactions adsorbat-solvant et adsorbant-solvant dans le cas de l'adsorption en phase liquide [34].

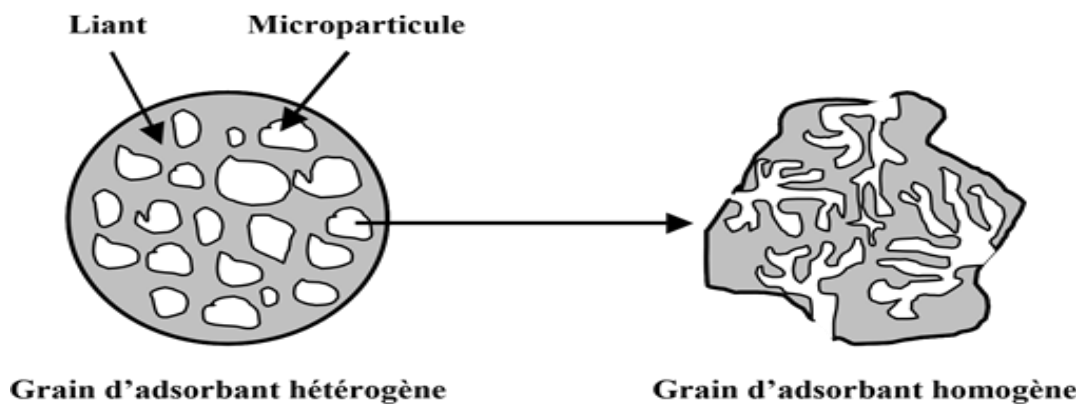


Figure 12. Représentation schématique de la structure de grains d'adsorbants hétérogènes et homogènes.

XI. Les classifications des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Elle est très importante pour la caractérisation de la surface et la porosité des adsorbants. Un léger changement dans le tracé de ces isothermes est indicateur de propriétés bien particulières.

Il existe 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 elle exprime la quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant (q_e : exprimée en mol par g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C_e (exprimée en mol. L^{-1}), dans le cas d'isotherme d'adsorption en phase liquide. La quantité de gaz retenue par un échantillon donné dépend de la température T , de la pression P de la vapeur et de la nature du gaz et du solide [35].

XI.1. Système liquide-solide

L'adsorption en phase liquide se distingue par le fait qu'il y a toujours compétition entre le solvant et le soluté qui doit être prise en considération. L'adsorption d'un soluté à partir de l'interface liquide-solide est toujours évaluée par la mesure de la concentration du soluté avant et à l'équilibre pour déterminer la quantité adsorbée. L'isotherme d'adsorption est ensuite construite en représentant la quantité adsorbée par gramme en fonction de la concentration à l'équilibre [38].

Une classification des différentes isothermes d'adsorption en phase liquide a été proposée par Giles et al. (1957) [37]. Elle est basée sur la pente initiale à l'origine de l'isotherme et la sous-classification, sur la forme aux concentrations plus élevées (figure 14).

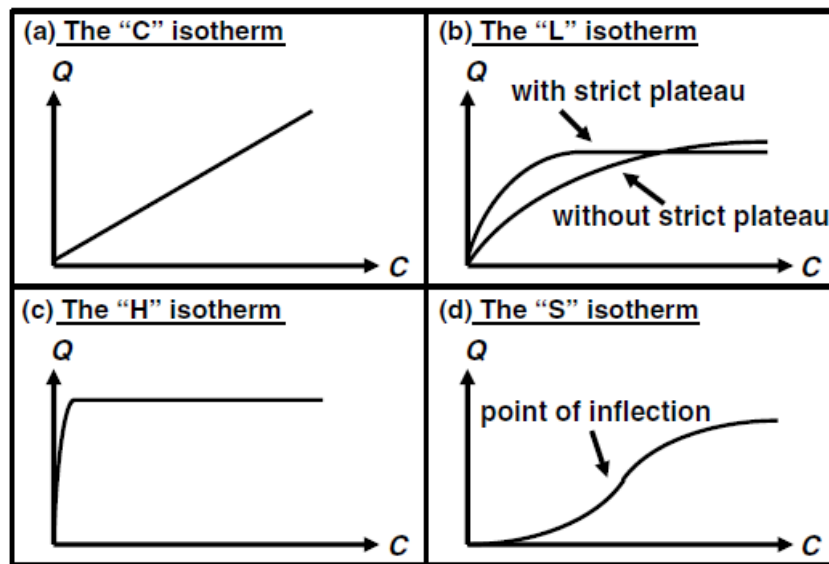


Figure 13. Classification de GILES des isothermes.

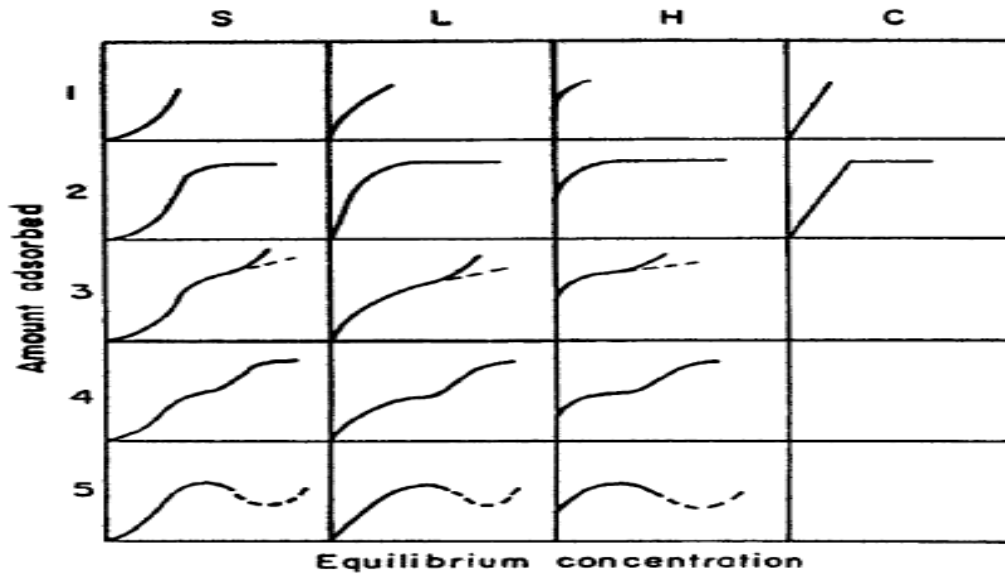


Figure 14. Classification des formes d'isotherme par GILLES et al. [37].

Les isothermes d'adsorption ont été divisé en quatre classe principale S, L, H, C basées sur la forme de la partie initiale de la courbe.

➤ **Classe S**

La courbe est sigmoïdale donc possède un point d'inflexion. Ce type est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. L'adsorption des composés organiques apolaires dans un solvant polaire sur des argiles est un cas typique, où le système est caractérisé par de faibles interactions adsorbant-adsorbat. Au départ, l'adsorption est limitée par la grande concurrence avec le solvant mais lorsque la quantité adsorbée est suffisante, l'adsorption est plus facile grâce aux interactions adsorbat-adsorbat, d'où le changement d'orientation de la courbe [40].

➤ **Classe L**

La courbe est concave à l'axe des concentrations, impliquant ainsi une faible compétition entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites, engendrant une saturation progressive du solide. Le type L possède deux variantes :

- i) L'une est caractérisée par la présence d'un plateau, ce qui veut dire que le solide a une capacité d'adsorption limitée [40]. Cette variante est également appelée le type Langmuir selon la classification de Lyklema, qui décrit l'adsorption sur une surface homogène [41].
- ii) La courbe n'admet pas de plateaux, donc le solide ne montre pas clairement une limite d'adsorption [40]. Ce type est aussi appelé le type F ou Freundlich selon la classification de Lyklema, qui caractérise l'adsorption sur une surface hétérogène [41]. En pratique il est

souvent difficile de distinguer entre ces deux variantes car il est difficile de savoir si l'isotherme admet ou pas de plateaux [40].

➤ **Classe H**

C'est un cas particulier du type L, où l'adsorption aux faibles concentrations est très élevée (plus élevée que le type L). Cette différence réside dans le fait que le solide possède une très grande affinité vis-à-vis du soluté [40].

➤ **Classe C**

La courbe est une droite qui passe par l'origine, indiquant que le rapport entre la concentration du soluté dans la solution et la quantité adsorbée par le solide restée constante à n'importe quelle concentration. Ce rapport est souvent appelé coefficient de distribution (K_d) [40]. Ce genre d'isotherme est observé lorsqu'il y a pénétration du soluté à l'intérieur des micropores du solide. Cette linéarité est aussi observée dans la partie initiale de toute les isothermes décrivant l'adsorption sur une surface homogène, appelée domaine de validité de la loi d'Henry [41].

XI.2. Système gaz – solide

Selon le couple adsorbat-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente. La grande majorité des isothermes peuvent être classées en six types selon leur allure, qui sont regroupées selon la classification de l'IUPAC (Figure 15). Les cinq premiers types (I à V), ont été proposés par S. Brunauer, L.S. Deming et E. Teller en 1940. Le type VI, a été observé récemment.

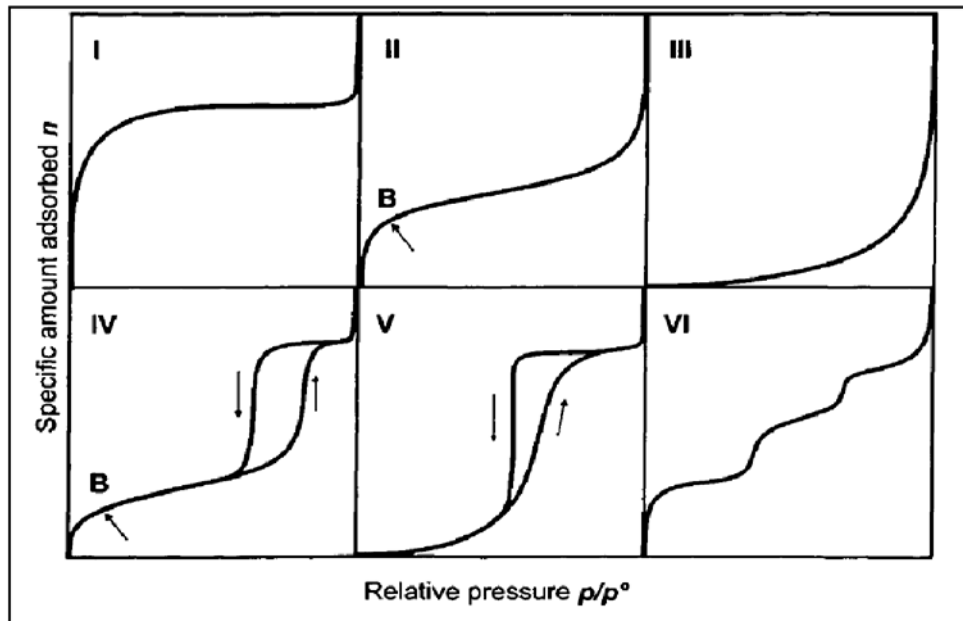


Figure 15. Classification de l'IUPAC des Isothermes.

➤ **L'isotherme de type I**

L'isotherme d'adsorption du type I est caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant une saturation de l'adsorbant, malgré l'augmentation de la pression : cette isotherme est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores c'est à dire des pores de diamètre inférieure à 2 nm, selon la classification de IUPAC [42], qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible. Mais, ces mêmes courbes peuvent traduire la formation d'une monocouche sur une surface non poreuse dans certains cas. La quantité adsorbée correspond au palier est la quantité nécessaire pour former une couche mono moléculaire complète sur la surface sue solide [43].

➤ **L'isotherme de type II**

Les isothermes de type II, au contraire, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Elle traduit l'adsorption sur des surfaces non poreuses [43]. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe) [35].

➤ **L'isotherme de type III**

L'isotherme de type III met en évidence une formation de multicouches dès les faibles concentrations. Elle montre une faible adsorption aux basses pressions liées aux faibles interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat [36]. Ce type de comportement traduit l'existence

d'interactions intermoléculaires fortes comparées à l'interaction entre les molécules et le solide [35].

➤ **L'isotherme des types IV et V**

La particularité de présenter des hystérèses qui se manifestent lorsque les pressions d'équilibre sont différentes lors de l'adsorption et la désorption. Ces courbes sont obtenues lorsque les adsorbant contiennent des pores de petites diamètres appelés mésopores (pour lesquels les diamètres sont compris approximativement entre 2 et 50 nm). Dans ce cas, il peut se superposer à l'adsorption proprement dite une condensation capillaire de l'adsorbat. L'analyse de ce type d'isotherme permet d'obtenir plusieurs informations concernant la texture poreuse du substrat [37].

➤ **L'isotherme de type VI**

Elle est caractéristique de l'adsorption sur une surface uniforme. L'adsorption s'effectue couche par couche qui traduit sur la courbe par une succession de marches sur le tracé de l'isotherme [37].

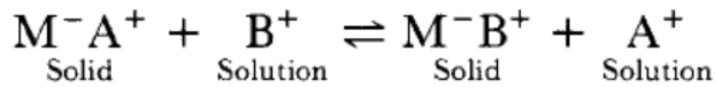
Cette classification reste néanmoins très simplifiée puisque les isothermes mesurées expérimentalement sont souvent plus complexes et relèvent d'une combinaison de plusieurs des types I et VI [37].

XI.3. Adsorption par échange ionique

L'échange ionique et l'adsorption sont essentiellement des phénomènes de diffusion et qui ont un même transfère de masse de la phase fluide vers la phase solide. L'échange d'ions est un processus dans lequel les ions sont les espèces absorbées par opposition à l'adsorption, où les espèces électriquement neutres sont absorbées. Il est généralement admis que l'adsorption et l'échange d'ions peuvent être regroupés sous le terme « sorption » pour un traitement unifié dans des applications pratiques [44].

Une réaction d'échange d'ions peut être définie comme l'échange réversible d'ions entre une phase solide (l'échangeur d'ions) et une phase en solution, l'échangeur d'ions étant insoluble dans le milieu dans lequel l'échange est effectué. Si un échangeur d'ions M^+A^- , portant les cations A^+ comme ions échangeables, est placé dans une phase aqueuse contenant des cations B^+ , il se produit une réaction d'échange d'ions qui peut être représentée par l'équation

suivante [45]. Contrairement à l'adsorption l'échange ionique est un phénomène stœchiométrique.



XII. Modélisation de la cinétique d'adsorption

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

XII.1. Modèle pseudo-premier ordre

C'est le modèle cinétique le plus ancien proposé par Lagergren en 1898. Ce modèle considère l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif. L'équation différentielle de modèle pseudo-premier ordre est la suivante [46] :

$$\frac{dq_{ads}}{dt} = k_1(q_e - q_t) \dots\dots\dots (1)$$

Avec q_e et q_t sont respectivement les quantités de soluté adsorbé en mg/g à l'équilibre et à l'instant t . k_1 est la constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}). Après intégration on obtient la forme linéaire de l'équation : $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$

La valeur de q_t en mg/g à l'instant t est obtenue par la relation suivante :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \dots\dots\dots (2)$$

Avec :

V : volume de la solution (L)

m : la masse de l'adsorbant (g)

C_0 ; concentration initiale (mg/L)

C_t : concentration résiduelle a l'instant t (mg/g)

q_t : quantité du produit adsorbé par unité de masse de l'adsorbant exprimé en (mg/g)

XII.2. Modèle pseudo- second ordre

Ce modèle développé par Y.S. Ho et G. McKay en 1998 traduit l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée. Le modèle pseudo-seconde-ordre suit l'équation (3) [46] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots (3)$$

Après résolution de l'équation différentielle on obtient :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \dots \dots \dots (4)$$

Elle s'écrit aussi sous la forme linéarisée suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots \dots \dots (5)$$

k_2 : constante de vitesse du second ordre (g. mg⁻¹.min⁻¹).

Notons que k_2 et q_t sont déterminés en traçant $\frac{1}{q_e - q_t}$ en fonction de t . Cette équation s'avère plus adapter pour décrire les données expérimentales que le modèle pseudo-première-ordre pour de nombreux systèmes d'adsorptions.

XII.3. Modèle de diffusion intra particulaire

Weber et Morris ont proposé un modèle théorique basé sur la diffusion intra particulaire décrit par l'équation suivante [47] :

$$q_t = k_D t^{1/2} + C \dots \dots \dots (6)$$

Avec

k_D : constante de vitesse de diffusion intra particulaire (mg.g⁻¹.min^{-1/2}).

C : constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

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

XIII. Modélisation des isothermes d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans beaucoup de cas. D'autres modèles, plus complexes, ont été développés plus récemment pour décrire les interactions adsorbant-adsorbat. Enfin, des modèles permettant de prédire l'adsorption simultanée de plusieurs composés ont également été proposés.

XIII.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type I et l'adsorption en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses suivantes [48] :

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ;
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- L'adsorption se fait en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \dots \dots \dots (7)$$

Où :

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg. g⁻¹)

q_{max} : quantité maximale adsorbable (mg. g⁻¹)

b : constante de Langmuir (L.mg⁻¹)

C_e : concentration en phase liquide à l'équilibre (mg. L⁻¹)

q_{max} est la quantité maximale d'adsorbat qui peut être fixée, cela correspond à une occupation totale des sites d'adsorption. La constante de Langmuir b , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

La linéarisation de l'équation nous donnera une droite de pente $\frac{1}{q_{max} b}$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_{max}$.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max} b} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}} \dots \dots \dots (8)$$

Les caractérisations essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par un terme sans dimension appelé paramètre d'équilibre ou facteur de séparation (R_L) et qui est donnée par la relation suivante : $R_L = \frac{1}{1 + b C_0}$; où C_0 : la concentration initiale du colorant en mg/L.

R_L : indique la nature de la forme de l'isotherme. Si $R_L > 1$: l'adsorption défavorable. Si $0 < R_L < 1$: l'adsorption favorable. Si $R_L = 0$ l'adsorption irréversible. Si $R_L = 1$ Adsorption linéaire.

XIII.2. Isotherme de Freundlich

L'équation empirique de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse. Sa formule empirique est [48] :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \dots \dots \dots (9)$$

Où :

q_e et C_e ont les mêmes définitions que ci-dessus. K_F et n des constantes de Freundlich, indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption.

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

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \dots \dots \dots (10)$$

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

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$ et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide. Selon la valeur de $1/n$, on aura différentes allures d'isothermes définies auparavant ; ainsi on distingue :

$1/n = 1$ l'isotherme linéaire de **type C** ;

$1/n > 1$ l'isotherme concave de **type S** ;

$1/n < 1$ l'isotherme convexe de **type L**.

XIII.3. Modèle de Dubinin-Raduskevich (D-R)

L'équation de D-R est l'une des équations les plus simples et utiles pour la description de l'équilibre et les capacités d'adsorption des vapeurs des composés organiques sur des charbons actifs commerciaux. Ce modèle est basé sur la théorie du potentiel d'adsorption de Polanyi. Dubinin suppose que l'adsorption dans les micropores se produit par le remplissage de leur volume non pas couche par couche. Pour l'adsorption en solution aqueuse, ce modèle est utilisé pour déterminer le type d'adsorption (physique ou chimique) :

$$q_e = q_{max} \exp(-\beta \varepsilon^2) \dots \dots \dots (11)$$

Avec

$$\varepsilon = RT \ln \left(\frac{C_s}{C_e} \right)$$

q_{max} : capacité maximale d'adsorption correspondant à la saturation des micropores (mg/g) ;

β : constante reliée à l'énergie d'adsorption (mol^2/kJ^2) ;

R : constante des gaz parfaits $8,31 \times 10^{-3} \text{ kJ/mol K}$;

T : température (K) ;

ε : potentiel de Polanyi (kJ/mol) ;

C_s : solubilité du soluté exprimée en (mg/L) ;

C_e : concentration du soluté à l'équilibre.

La forme linéaire de cette équation s'obtient par la transformé logarithmique, ce qui permet de déterminer ses paramètres (q_{max} et β).

$$\ln q_e = \ln q_{max} - \beta \varepsilon^2 \dots\dots\dots(12)$$

Le paramètre q_{max} représente la quantité nécessaire pour le remplissage des micropores de l'adsorbant. Le potentiel d'adsorption ε varie en fonction de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat [40]. La constante β permet de déterminer l'énergie libre d'adsorption E (kJ/mol), sa valeur nous donne une information sur le type d'adsorption. Si $E < 8$ kJ/mol cela veut dire que l'adsorption est physique, si elle est comprise entre 8 et 16 kJ/mol l'adsorption se fait par échange ionique et si E est supérieure à 16 KJ/mol l'adsorption est chimique [39].

$$E = \sqrt{2\beta} \dots\dots\dots(13)$$

XIV. Les zéolites

Le terme zéolithe venant des mots grecs, qui signifie pierre qui bout, a été initialement inventé au 18^{ème} siècle par un minéralogiste suédois nommé Cronstedt [49]. Après avoir découvert un minéral (la stilbite).

La structure des zéolithes est caractérisée par une trame de tétraèdres liés, contenant chacun quatre atomes O à leurs sommets, entourant Si ou Al. Cette charpente contient des cavités ouvertes sous forme de canaux et de cages, qui sont généralement remplies de molécules d'H₂O et de cations hors charpente qui sont généralement échangeables. Les canaux sont suffisamment grands pour permettre le passage des molécules invitées. La déshydratation se produit à des températures généralement inférieures à 400°C et est en grande partie réversible. La charpente zéolithique peut être interrompue par des groupements (OH, F) remplaçant les atomes d'oxygène ; ces groupes occupent des sommets de tétraèdres qui ne sont pas partagés par des tétraèdres adjacents.

Les zéolithes peuvent former des cristaux bien développés dans les veines, les cavités et les cavités des roches volcaniques ou peuvent se présenter sous forme de cristaux à grains fins principalement dans les roches volcan clastiques et volcaniques. On admet que les zéolithes sont des minéraux communs, qui se forment dans une variété d'environnements géologiques [50].

Plus de 57 espèces de zéolithes naturelles ont été reconnues jusqu'à présent, mais seules quelques espèces forment de grands gisements minéraux exploitables. Les espèces de zéolithe les plus courantes qui peuvent être présentes dans les gisements exploitables sont la clinoptilolite-heulandite, la mordénite, la chabazite, l'analcime, la phillipsite, l'ériionite et la ferriérite. Les gisements commerciaux de zéolithe les plus courants sont la clinoptilolite, la chabazite et la mordénite [52].

XV. Histoire des zéolithes

L'histoire des zéolithes a véritablement commencé avec la découverte, il y a 250 ans, par le minéralogiste suédois Crönstedt d'un minéral (la stilbite) qui, par suite de sa grande teneur en eau, gonflait quand on le chauffait dans une flamme. À cette nouvelle famille de minéraux (aluminosilicates hydratés), Crönstedt donna le nom de zéolithes dérivant des mots grecs *zeo* et *lithos* : la pierre qui bout. Pendant près de 200 ans, les zéolithes furent encore essentiellement utilisées pour la beauté de leurs cristaux (joaillerie). C'est l'avènement de zéolithes synthétiques et simultanément la découverte de larges bassins sédimentaires qui ont permis leur utilisation pour de nombreuses applications. Notons que la quasi-impossibilité de disposer de lots de zéolithes naturelles, homogènes en composition et propriétés, limite considérablement leur utilisation industrielle les réservant pour des usages particuliers en relation directe avec l'homme et son environnement (matériaux de construction isolants, pisciculture, élevage, etc.). Les spécialistes en synthèse des zéolithes ont été (et continuent à être) particulièrement créatifs : ainsi alors que seulement une quarantaine de zéolithes différentes ont été trouvées dans la nature, plus de 130 ont été synthétisées. Par ailleurs, le champ de la synthèse reste largement ouvert, des considérations théoriques suggérant la possibilité d'un nombre bien plus élevé de structures zéolithiques [51].



Figure 16. La première zéolithe naturelle mise en évidence, la stilbite [28].

XVI. Structure et composition chimique des zéolithes

Les zéolithes sont des minéraux appartenant à la famille des aluminosilicates hydratés et des éléments des groupes I et II comme les cations. Ce sont des matériaux généralement très poreux. La structure des zéolithes est assez complexe mais repose sur une charpente de tétraèdres AlO_4 et SiO_4 liés entre eux par des ions oxygène. Chaque AlO_4 tétraédrique présent dans la structure

apporte une forte charge négative qui est contrebalancée par un ou plusieurs cations, tels Ca^{2+} , Mg^{2+} ou K^+ (ex : SiO_4 remplacé par AlO_4 et M^+). On forme ainsi différentes structures par l'enchaînement de ces tétraèdres remplacés par AlO et M^+) [51, 53].

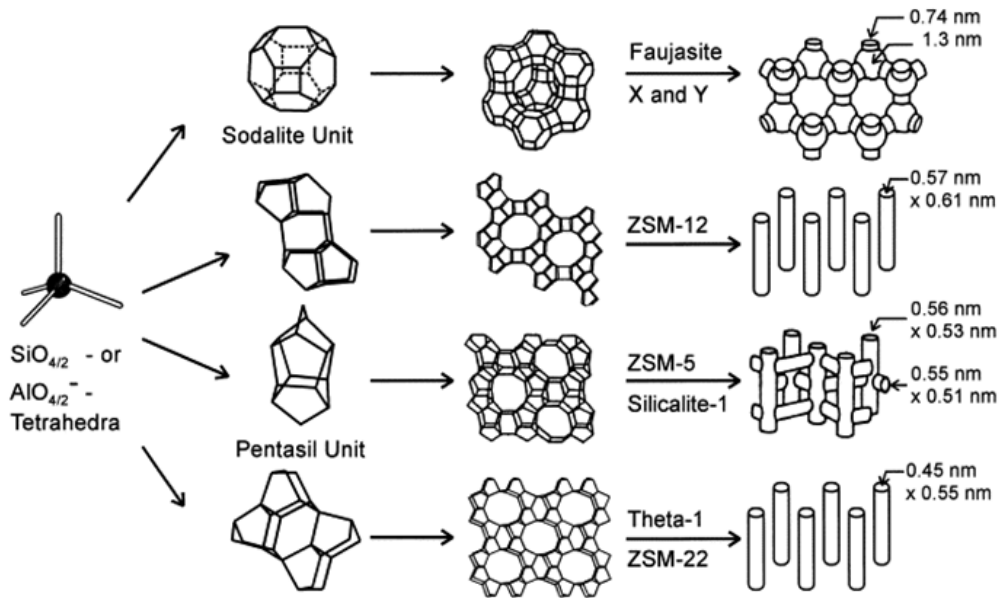


Figure 17. Structure générale d'une zéolite.

La formule chimique générale d'une zéolite est de la forme [51] :



M représente un cation échangeable : alcalin, alcalino-terreux ou métal de transition et comme il peut être un ammonium ou un proton. Ce cation sert à compenser la charge négative résultant de la présence de la charge négative générée par l'aluminium dans la charpente minérale.

Chaque maille élémentaire du réseau cristallin comprend quant à elle : n charge cationique, x aluminium et y silicium. Par ailleurs, dans l'espace créé par cette architecture poreuse, on retrouve des éléments adsorbés, et notamment z molécules d'eau.

XVII. Propriétés physique et chimiques des zéolites

Les propriétés physicochimiques des zéolithes dépendent du type structural et de leur composition chimique qui permettent leur utilisation dans divers secteurs industriels.

XVII.1. La structure poreuse

La très grande majorité des sites actifs des zéolithes sont situés dans les micropores. De ce fait, l'adsorption et les réactions catalytiques nécessitent la diffusion des molécules dans les micropores des zéolithes. C'est pourquoi seuls les micropores ayant des ouvertures d'au moins 8 atomes T (Al et Si) et O suffisamment larges pour autoriser cette diffusion sont généralement considérés [28]. Généralement les zéolites sont classées selon le nombre d'atomes T (8, 10, 12 ou 14 atomes) dans les ouvertures de pores les plus larges.

Tableau 4. Classification des zéolites selon le nombre d'atomes dans les ouvertures des pores [28].

La taille des pores des zéolites	Les ouvertures	Diamètres libres (nm)
Zéolithes à petits pores	à 8 atomes	0,3 à 0,45
Zéolithes de taille de pore intermédiaire	à 10 atomes	0.45 à 0.6
Zéolithes à larges pores	à 12 atomes	0.6 à 0.8
Zéolithes à pores extra-larges	à 14 atomes	0.7 à 1

XVII.2. Echange ionique

L'échange cationique est possible car le cation de compensation peut être facilement échangé par un autre cation. De ce fait, les zéolites sont employées dans les lessives et le traitement des eaux comme adoucissant en substituant les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} par un ion Na^+ . L'utilisation des zéolithes comme agents d'échange ionique ajoutés aux détergents est à l'origine de la consommation de 70 % des zéolithes [54]. L'élimination des radio-isotopes (Cs^+ et Sr^+), NH_4^+ et les cations métalliques des solutions aqueuses est également une autre application importante [55].

XVII.3. La solubilité

Les zéolites sont solubles dans les bases fortes (surtout si elles sont pauvres en aluminium) et solubles dans les acides lorsqu'elles sont riches en aluminium [56].

XVII.4. La stabilité thermique

Elle dépend du type de zéolite ; en principe, les zéolithes perdent leur cristallinité à des températures fonctions de leur teneur en aluminium et de leur taille de cristaux [56].

XVII.5. La stabilité hydrothermale

Elle est, par contre, beaucoup plus limitée que la stabilité purement thermique. Les zéolithes fortement aluminiques subissent des dégradations hydrothermales de leurs propriétés d'adsorption à des températures nettement inférieures à leur température d'amorphisation. Les zéolithes aluminiques présentent des réactions exothermiques avec les composés polaires adsorbables, en particulier l'eau ou les oléfines et sont reconnus non toxique [56].

XVIII. Applications des zéolites

Les zéolithes ont trouvé leur place dans grand nombre de procédés grâce à leur large panel de composition chimiques, la cristallinité, la gamme de taille et de différentes formes existant. On les trouve dans divers secteurs industriels. Parmi ces secteurs, on trouve notamment : l'aquaculture, l'agriculture, l'horticulture, celui des produits ménagers, les matériaux de construction, la gestion des déchets radioactifs, ainsi que le traitement des eaux (usées ou non.)

Parmi les principales applications des zéolites qui sont comme échangeur d'ion, dans des procédés des séparations et de stockage ou en tant que catalyseur.

XVIII.1. L'adsorption

La polarité de ces matériaux due à la présence de l'atome d'oxygène ainsi que leur structure (leurs propriétés de tamis moléculaires), leur confère des propriétés d'adsorption exploitées dans plusieurs domaines d'applications (le séchage des gaz naturels et les réfrigérants, élimination du CO₂ et des sulfures des mélanges gazeux). Elles sont aussi utilisées pour la séparation des paraffines et isoparaffines, séparation du xylène, oléfine, solvants organiques, séparation de O₂ de l'air, séparation du CO₂, SO₂ et NH₃ et séparation des sucres et acides aminés) [28].

XVIII.2. L'échange ionique

Les échangeurs d'ions sont des matériaux solides qui sont capables de prendre des ions chargés à partir d'une solution et libérer une quantité équivalente d'autres ions dans la solution [57].

L'échange cationique est possible car le cation de compensation peut être facilement échangé par un autre cation dans le réseau anionique de la zéolithe. La principale utilisation de zéolithes comme agents d'échange d'ions est destinée aux applications d'adoucissement de l'eau

dans l'industrie des détergents pour remplacer les phosphates. Elles sont aussi utilisées pour l'élimination des radio-isotopes Cs^+ et Sr^{2+} par échange d'ions des effluents radioactifs [58].

XVIII.3. La catalyse

L'utilisation des zéolithes en catalyse est liée à la présence de sites acides dans leur microporosité (zéolithes protonées), à la sélectivité supplémentaire que leur donnent la taille et la forme de leurs cages, canaux et ouvertures de pores (sélectivité de forme) et à la possibilité de modifier aisément leur morphologie, leur composition, leur porosité, etc.

Les propriétés chimiques qui peuvent être modulées en jouant sur la quantité et la nature de l'élément de substitution du silicium. Ainsi, la substitution partielle du silicium par du titane confère aux zéolithes des propriétés d'oxydo-réduction particulièrement recherchées [53].

Elles sont utilisées principalement dans l'industrie pétrochimique. La zéolite Y et X sont utilisés en isomérisation et dans le processus de craquage des hydrocarbures, processus qui permet de réduire la taille des molécules d'hydrocarbure d'un mélange [59].

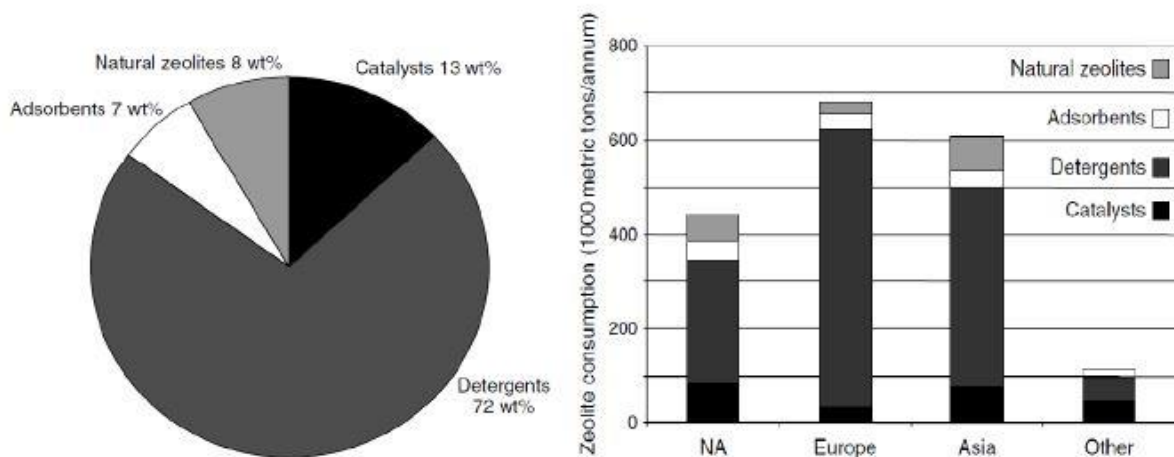


Figure 18. Consommation annuelle des zéolithes (les pourcentages sont en masse par rapport à une masse totale de 1,8 millions de tonnes métriques) [28].

XIX. Les zéolithes naturelles

Les zéolithes naturelles sont les principaux composants minéraux des roches volcanoclastiques altérées dont l'âge et la composition varient. Ils se forment par altération principalement de verre volcanique dans divers environnements géologiques, Plus de 57 espèces de zéolithes naturelles ont été reconnues jusqu'à présent mais seules quelques espèces forment de grands gisements minéraux exploitables. Les espèces de zéolithe les plus courantes

qui peuvent être présentes dans les gisements exploitables sont la clinoptilolite-heulandite, la mordénite, la chabazite, l'analcime, la phillipsite, l'érieronite et la ferriérite. Les gisements commerciaux de zéolithe les plus courants sont la clinoptilolite, la chabazite et la mordénite [60].

Tableau 5. Propriétés structurales de certaines zéolites naturelles [62].

Zéolithes	Formule chimique	Type de structure	Symétrie, groupe spatial
Clinoptilolite	$(K_2, Na_2, Ca)3Al_6Si_{30}O_{72}$ $21H_2O$	HEU	Monoclinique. C2/m
Mordenite	$(Na_2, Ca)4Al_8Si_{40}O_{96}$ $28H_2O$	MOR	Orthorhombique, Cmcm
Chabazite	$(Ca, Na_2, K_2)2Al_4Si_8O_{24}$ $12H_2O$	CHA	Romboédrique ou triclinique P1
Phillipsite	$K_2(Ca, Na_2)2Al_8Si_{10}O_{32}$ $12H_2O$	PHI	Monoclinique, p21/m
Scolecite	$Ca_4 Al_8 Si_{12} O_{40}$ $12H_2O$	NAT	Monoclinique, Cc
Stilbite	$Na_2 Ca_4 Al_{10} Si_{26} O_{72}$ $30H_2O$	STI	Monoclinique, C2/m
Analcime	$Na_{16}Al_{16}Si_{32}O_{96}$ $16H_2O$	ANA	Cubique Ia3d
Laumontite	$Ca_4Al_8Si_{16}O_{48}$ $16H_2O$	LAU	Monoclinique, C2/m
Érieronite	$(Na_2K_2MgCa_{1.5})4Al_8Si_{28}O_{72}$ $28H_2O$	ERI	Hexagonal P6 ₃ /mmc
	$(Na_2, K_2, Ca, Mg) 3Al_6$ $Si_{30} O_{72} 20H_2O$	FER	Orthorhombique, Immm

XX. La Mordenite

Selon la classification de l'IZA (International Zéolite Association), la mordénite est une zéolite siliceuse dont le nom de code de la structure est MOR caractérisée par une structure unidimensionnelle avec large canaux ($6.5 \text{ \AA} \times 7 \text{ \AA}$) droits traversant tout le cristal. Ce type de structure existe dans la nature avec un rapport Si/Al environ 5. Leonard est le premier à avoir synthétisé une zéolithe de type mordénite en 1927, à partir du feldspath et de carbonates

alcalines à 200 °C, sous 15 atm et pendant 7 jours. Toutefois, sa caractérisation du produit a été remise en cause. La première synthèse qualifiée de sérieuse a été réalisée par (Barrer1948) [28, 61].

XXI. Structure de la mordénite

La mordénite fait partie de la catégorie des zéolithes à larges pores. Sa charpente est constituée par l'inter-croissance de motifs à 5 atomes liés latéralement pour former un réseau tridimensionnel. Cet empilement engendre deux systèmes poreux monodimensionnels suivant la direction [001]. Le premier, est sous forme de canaux avec des ouvertures à 12 atomes (7,0 x 6,5 Å), qui communiquent entre eux par des ouvertures à 8 atomes (3,4 x 4,8 Å), décalées l'une par rapport aux autres. Le second, est aussi un réseau de canaux monodimensionnels avec des ouvertures à 8 atomes (2,6 x 5,7 Å), qui sont adjacents aux canaux à 12 atomes. La mordénite cristallise dans le système orthorhombique (Cmcm, a = 18,1 Å, b = 20,5 Å, et c = 7,5 Å, densité de réseau : 17,2 T/1000 Å³) pour un rapport Si/Al de 4 ([Al₈Si₄₀O₉₆] —MOR).

En pratique, la zéolithe MOR est considérée comme étant monodimensionnelle, puisque les ouvertures à 8 atomes sont trop étroites pour la plupart des molécules organiques usuelles ; la diffusion peut se faire seulement suivant les canaux dotés d'ouvertures à 12 atomes. Cette caractéristique fondamentale a des implications très importantes sur les propriétés de cette zéolithe. Premièrement, la diffusion suivant une seule dimension est intrinsèquement plus lente qu'une diffusion tridimensionnelle. La diffusion est encore plus lente lorsque la taille des molécules est voisine de celle des ouvertures des pores, les contraignant ainsi à se déplacer comme une chaîne ordonnée de particules qui ne peuvent pas se croiser (*single-file diffusion* en Anglais). Cela implique que, sous les conditions opératoires typiques d'une réaction, seulement une petite fraction du volume poreux est accessible aux molécules, en l'occurrence celle proche des ouvertures des pores. Deuxièmement, un système poreux unidimensionnel est très sensible aux effets d'encrassement ou de blocage des pores ; en effet, un canal devient totalement inaccessible s'il est bloqué à proximité de l'ouverture du pore [28].

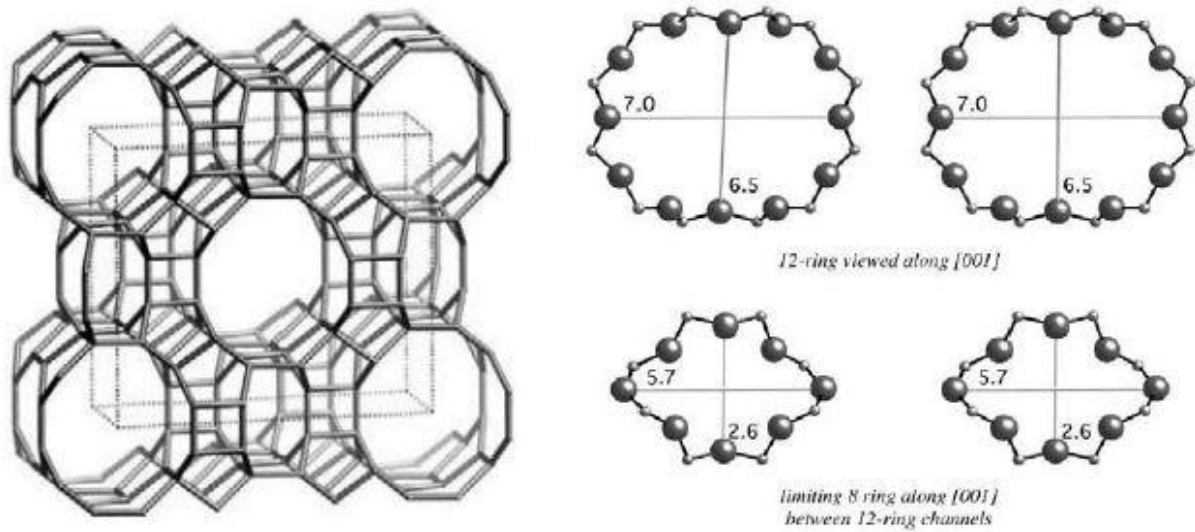


Figure 19. Structure de la mordénite [28].

XXII. Caractéristiques de la mordénite

Les différentes caractéristiques de la mordénite naturelle et synthétique sont représentées dans le tableau 6 :

Tableau 6. La différence entre zéolite naturel et synthétique [61].

Mordénite	La formule chimique	Le rapport Si/Al	La forme des pores
Naturelle	$(Ca, Na, K_2)4(H_2O)$ $[Al_8 Si_{40} O_{96}]$	5	Petite pores
Synthétique	$(Na_2O, Al_2O_3,$ $xSiO_2)$	17	Large pores

XXIII. Utilisation de la mordénite

a. En chimie

– Catalyse

La mordénite est utilisée comme catalyseur de déparaffinage de lubrifiants, qui est efficace avec l'intégration d'une fonction d'hydrogénation d'un métal noble. Ce procédé est employé un catalyseur platine fonctionnel/H-mordénite [63]. La mordénite est aussi utilisée pour l'isomérisation des C_8 aromatiques et aussi dans l'hydro-isomérisation des alcanes à courte

chaîne (Pt/H-MOR), pour l'amélioration de l'indice d'octane des essences dans le procédé Isosive ; elle est également utilisée pour l'alkylation du biphényle avec le propène.

– **Tamis moléculaire**

Elle permet de séparer sélectivement des mélanges gazeux ou liquide grâce à ces petits pores et leur diamètre constant qui ne laissent pénétrer à l'intérieur de réseau que les molécules les plus petites [64].

– **L'épuration et séparation des gaz**

La mordénite est considérée comme un filtre moléculaire : en faisant disparaître les déchets comme le dioxyde de carbone, le dioxyde de sulfures et l'eau, elle peut être utilisée pour purifier et adoucir les gaz naturels. Elle est utilisée pour séparer l'oxygène dans les colonnes d'adsorption par la variation de pression [64].

b. En Agriculture

Elle est utilisée comme additif pour alimentation animal : lorsque on l'ajoute à la nutrition des poules, des cochons et du bétail, cela contribue à une meilleure digestion a un gain de poids, à la prévention et a guérison des pathologies intestinales, a une baisse des dépenses médical, au décroissement des valeurs de conversion de la nourriture animal, a une augmentation de la survie animale et à l'élimination de moisissures durant le stockage [29]. Elle également utilisée :

- Pour améliorer la quantité des terres agricoles, comme l'un des composantes de l'engrais.
- Pour neutraliser les ordures : les zéolites (mordénite) sont les seuls minéraux au monde charge négativement d'une façon naturelle et ainsi elle repère et garde les ions positifs et les molécules d'eau (comme le sel et l'ammoniac qui se trouvent dans les déchets des chats)

Contrairement aux absorbeurs d'argile avec une structure en plaque, le treillage cristal en zéolithes forme grâce à sa capacité de sélectionneur moléculaire une surface qui retient les odeurs et les déchets moléculaires [65].

c. Dans les matériaux de construction

L'utilisation de la mordénite peut prévenir les saignements, la ségrégation et la délamination du béton frais de manière à rendre le processus plus facile de pompage, de diminuer la perméabilité du béton durci, améliorer la durabilité, d'augmenter la résistance du béton et de minimiser la fissuration causée par le retrait.

Références

- [1] F. Harrlekas, « Couplage des Procédés Membranaires aux Techniques Physico-Chimiques ou Biologiques pour le Traitement des Rejets Liquides de l'Industrie de Textile », THÈSE, Présenté à l'Université Cadi Ayyad de Marrakech et de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, (2008).

- [2] H. B. Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira et R. Mosrati, revue des sciences de l'eau / Journal of Water science, vol.24, n°3. Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, (2011).

- [3] E. Errais. Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption des colorants anioniques. Thèse Université de Strasbourg, France, (2011).

- [4] S. Hammami « Etude de la dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la pollution des rejets industriels », Thèse Doctorat l'Université ParisEst et Tunis El Manar, (2008).

- [5] J. Myebeck. « Les colorant », presse universitaire de France, paris, (1963).

- [6] S. Oukil, « Matériaux mésoporeux à base de Ni/Co : Application à la réaction d'élimination du bleu de Méthylène », Thèse doctorat, Université de Houari Boumediene, (2020).

- [7] M. V. Orna. « Chemistry and Art : Ancient textiles and medieval manuscripts examined through chemistry ». Journal of Chemical Education, 78, (2001).

- [8] T. M. Wilson, The chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue, American Journal of Physiology 19, (1907).

- [9] F. Z. Saidi, « Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée », Mémoire de magister, Chimie inorganique et environnement, Université Abou Bakr Belkaid - Tlemcen, (2013).
- [10] J. A. Ghautier, J.-G. Kiger et F. Pellerin, « Les Colorants Naturels et de Synthèse à Usage Pharmaceutique et Alimentaire ». Mises au point de chimie analytique, Paris, Masson, (1964).
- [11] Flett, M. St. C., J. Chem. Soc, (1948).
- [12] P. Velmurugan, V. Rathina kumar, G. Dhinakaran, Dye removal from aqueous solution using low cost adsorbent, Int. J. Environ. SCi.1, (2011).
- [13] F. Yuzhu, T. Viraraghavan, Fungal decolorization of dye wastewaters: à review. Bioresour. Technol.79, (2001).
- [14] S, ALIOUCHE. « Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aquatique. Mémoire de Magister Chimie analytique », Université Mentouri, Constantine, (2017).
- [15] N. Barka, « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté ». Thèse doctorat, Faculté sciences, Algérie, (2008).
- [16] H. Ben Mansour et al. /Revue des sciences de l'eau 24(3), (2011).
- [17] S. S. Barton, The adsorption of methylene Blue by active carbon, Carbon, 25, (1987).
- [18] S. Aerdizzone, G. Gabrielli, P. Lazzari, Adsorption of methylene blue at solid/liquid and water/air interfaces, Colloids Surface, 76, (1993).

- [19] C. Kaewpravit, E. Hequet, N. Abidi, J. P. Gourlot, Quality measurements. Application of methylene blue adsorption to cotton fiber specific surface area measurements. Part I. Methodology, *The Journal of Cotton Sciences*, 2, (1998).
- [20] O. KHELIFI et al/ Étude de l'adsorption du bleu de méthylène (bm) à partir des solutions aqueuses sur un biosorbant préparé à partir des noyaux de datte algérienne, *Larhyss Journal*, 28 (2016).
- [21] T. Santo, Kurita, "handbook of water treatment", The Second English Edition, NishiShinjuku3- chome, Shinjuku-ku, (1999).
- [22] P. J. Delphos, G. M. Wesner, *Water treatment plant design*, Fourth Edition, McGraw-Hill, (2005).
- [23] W. W. Eckenfelder, Davis L. Ford, A. Engle, "Industrial Water Quality", fourth edition, McGraw-Hill, (2008).
- [24] M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerzohori, A. Shokrollahi. F. Shojaipour. A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green. *Desalination* 218, (2011).
- [25] V. S. Kislik, *Liquid Membranes : Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment*, Elsevier, (2010).
- [26] R. C. Bansal and M. Goyal, *Activated Carbon Adsorption*, Taylor & Francis Group, (2005).
- [27] L. SUN, F. MEUNIER « Absorption- Aspects théorique », *Techniques de l'ingénieur*, (2013).

- [28] F. Harrelkas « couplage des procédés membranaire aux physico-chimique ou biologique pour traitement des rejets liquide de textile » université thèse de doctorat université de Nancy France, (2008).
- [29] N. Chaouati, « Élimination des polluants organiques par des zéolithes modifiées ». Mémoire de magister, université Abderrahmane mira Bejaia, (2011).
- [30] K. Tizaouik, « Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles algériennes ». Mémoire de magister, université Abou Bekek Blkaid Telemcen, (2013).
- [31] Z. OUFFAD, « Etude de la sorption des composites sur les bentonites modifiées ». Mémoire de magister, université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, (2011).
- [32] C. E. CHITOUR, « PHYSIQUE CHIMIE DES SURFACES » 2^{émé} Edition, (2004).
- [33] L. NAIDJA, « Elimination du colorant Orange II EN SOLUTION aqueuse par voie photochimique et par adsorption » thèse de doctorant l'université MENTOURI DE CONSTANTINE, (2010).
- [34] A. Abouzaid « Etude de different traitement des effluents de l'industrie textiles ». Thèse de doctorat université Chouaib Doukkali, Maroc, (2011).
- [35] M. A. SALASLI, « Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale », thèse doctorat, Université de NEUCHATEL (2002).
- [36] C. MANOLE CREANGĂ « Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) » thèse de doctorat L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE (2007).

- [37] M. R. BABAA « Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nano tubes de carbone mono et multi parois » thèse de doctorat l'université Henri Poincaré Nancy-I, (2004).
- [38] N. CHAOUATI, « Etude Cinétique et Mécanisme de Formation du Coke sur des Catalyseurs Zéolithiques Modifiés » thèse de doctorat Université, Abderrahmane Mira, (2016).
- [39] I. Martinelli, « Infiltration des eaux de ruissellement pluvial et transfert de polluants associés dans le sol, urbain vers une approche globale et pluridisciplinaire », Thèse de doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon, (1999).
- [40] G. Limousin, J. P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès, M. Krimissa, Sorption isotherms : A review on physical bases, modeling and measurement, Applied Geochemistry 22, (2007).
- [41] J. Lyklema, Interface and colloid science volume II : solid-liquid interfaces, Academic Press, (1995).
- [42] A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak, « Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review », Chemosphere 58, (2005).
- [43] F. Rouesac, A. Rouesac, « Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales Modernes », édition Dunod, Paris, (2000).
- [44] C. E. HARLAND, ION EXCHANGE Theory and Practice (2ed Edition), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, (1994).
- [45] C. M. Creanga, « Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (Par adsorption puis oxydation catalytique) », thèse doctorat, Université de Toulouse, (2007).

- [46] E. L. Cochrane et al, « A comparison of low-cost biosorbents and commercial sorbent for the removal of copper from aqueous media », *Journal of Materials* 137, (2006).
- [47] H. Y. Wang, Y. L. Zhang, H. W. Gao, « preparation and characterization of silver thiocyanate-tetrabromo-tétrachlorofluorescein inclusion material and its adsorption to synthetic dye », *Colloids and Surface A : Physicochemical Engineering Aspects* 333, (2006).
- [48] J. Reungoat « Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolites et oxydation par l'ozone Application au traitement d'effluents aqueux industriels », thèse doctorat Université Toulouse (2007).
- [49] W. Donald et Breck *Zéolite molecular sieves : structure, Chemistry and use* John. Wiley & Sons, New-York, (1974).
- [50] V. J. Inglezakis, et al, *Handbook of Natural zeolites*, (2012).
- [51] EMMANUEL ANGOT « Etude par diffraction et absorption des rayons X de l'amorphisation sous pression dans des matériaux analogues de la silice » STAGE DE MASTER Université Montpellier II, (2007).
- [52] I. Marantos *Handbook of zeolite science and technology*, « Formation et dépôts de zéolithe », (2012).
- [53] N. Toumi « synthèse de matériaux composites micro-mésoporeux Partir de la zéolites ZQM-5 » mémoire de magister université d'Oran, (2006).
- [54] T. Maesen, *Studies in Surface Science and Catalysis* 168, Elsevier, (2007).
- [55] P. Payra and P. K. Dutta, *Handbook of zeolite science and technology*, Marcel Dekker, (2003).

- [56] A. Lallemand-barres, Possibilités d'utilisation des zéolithes dans le domaine de l'environnement rapport BRGM R 3628792 4S ENV, (1992).
- [57] V. J. Inglezakis, S. G. Pouloupoulos, Adsorption, Ion Exchange and Catalysis Design of Operations and Environmental Applications, Elsevier, (2006).
- [58] P. Payra and P. K. Dutta, Handbook of zeolite science and technology, Marcel Dekker, (2003).
- [59] M. Guisnet F. R. Ribeiro LES ZÉOLITHES, UN NANOMONDE AU SERVICE DE LA CATALYSE, (2006).
- [60] B. Eléna « Etude structural par diffraction, adsorption des rayons X et simulation MonteCarlo de matériaux zéolitique », Thèse de doctorat, université Henri Poincaré, Faculté des sciences, (2008).
- [61] Brevet EP 0234974 A1, « catalyseur contenant une mordénite, sa préparation et son application à l'isomérisation de coupes riches en paraffines normales ».
- [62] M. GRES memnto substances utiles (matériaux de carrières) « les zéolithes », bureau de recherches geolodique et mineres, orléans, France, (1979).
- [63] R. N. Bennet, G. j. Elkens, G. J. Wanless « Despite success, S.E. Asia oil hunt started. oil and gas j-3 », (1975).
- [64] L. B. Sand « Synthesis of large-port and small port mordénite .in molecular sieve society of chemical industry, london, (1968).
- [65] J. cejka. Zéolithes and ordred mesoporous materials, : progress and prospect (2005).

Chapitre II : Méthodes et matériel utilisés

Ce chapitre est consacré à la description des méthodes expérimentales que nous avons utilisées dans notre étude, à savoir : les méthodes de modification et de purification de la zéolithe brute, les techniques physicochimiques de caractérisation des différents matériaux préparés et les tests d'adsorption d'un colorant (le bleu de méthylène).

I. Matériels et réactifs utilisés

I.1. Bleu de méthylène

L'adsorbat étudié est le bleu de méthylène (BM), qui est un colorant cationique utilisé dans plusieurs applications. Sa structure chimique et ses caractéristiques sont représentées sur le tableau 1 et la figure 1.

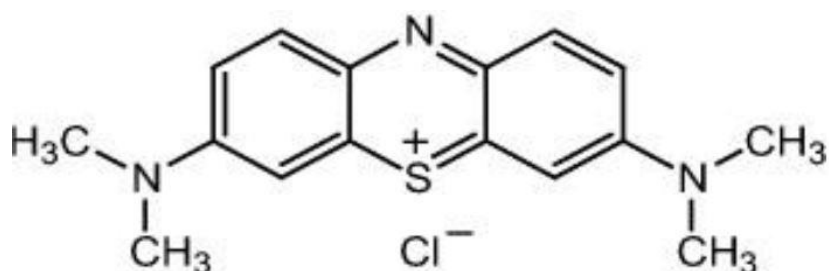


Figure 1. Structure chimique de bleu de méthylène [1].

Tableau 1. Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène [1].

Non usuel	Bleue de méthylène
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse molaire	$319,86 \text{ g.mol}^{-1}$
Solubilité dans l'eau	Elevée
λ_{max} (nm)	666(nm)
pKa	3.8

I.2. Zéolithe

Le matériau utilisé comme un adsorbant est une zéolithe naturelle de type mordenite, qui provient de gisement de tuf de Tinbder (Bejaia) d'origine volcanique ses caractéristique sont décrites dans le tableau 2.

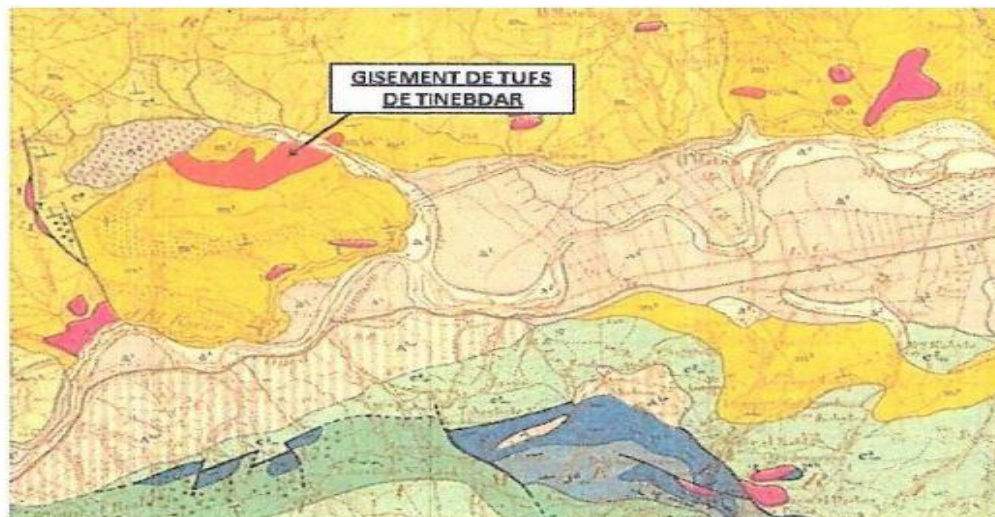


Figure 2. Extrait de la carte géographique de la région de Sidi Aich [2].

Tableau 2. Composition chimique de la roche [2].

Echantillon	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	PAF
	65.54	15.12	3.00	3.04	1.19	0.34	2.93	2.43	4.8

I.3. Matériel utilisé

Balance analytique : Sartorius BL60S, de précision $\pm 0,001$ mg.

Centrifugeuse : Hettich modèle -EAB20 avec une vitesse maximale de rotation de 6000 rpm.

pH-mètre : HANNA pH211, affichage numérique avec électrode au calomel.

Agitateur : Wisd SHO-2D.

Four : Naberthem GmbH, température comprise entre 30 et 3000 °C.

Spectrophotomètre UV-Visible : UV-SCAN (spectroscan50).

Fluorescence x : Skyray instrument explorer 7000.

Diffraction des rayons X : Rigaku MiniFlex.

IRTF : Spectromètre SHIMADZU FRTI 8400.

II. Purification des zéolites

II.1. Lavage avec l'eau distillé

Afin d'éliminer diverses impuretés comme les poussières et autres matières solubles dans l'eau de la zéolithe brute, un lavage de celle-ci est réalisé en disposant 20g de zéolithe dans 1L d'eau distillée pendant 24h. Ensuite, on laisse décanter quelque heure et on élimine le surnageant, puis on le filtre sur papier filtre et on rince plusieurs fois le solide avant de le mettre à sécher dans l'étuve pendant 24h à 100 °C [3].

II.2. Calcination

La calcination des échantillons est réalisée sous air, en mettant 5g de zéolithe dans le four de calcination puis chauffer à 100 °C pendant 1h puis à 550 °C pendant 5h avec une montré en température de 10 °C [3].

III. Modification de la zéolithe

Afin d'améliorer les propriétés sortives de la modernité naturelle brute, nous avons utilisé divers méthodes d'activation à savoir [3] :

- Un lavage acide avec HCl, pour éliminer toutes les impuretés et autres phases cristallines ou amorphes présentes.
- Un lavage basique avec la soude, pour dissoudre les impuretés et autres composées indésirables solubles dans un milieu basique tout en évitant la dissolution de la zéolithe.
- Un échange ionique avec une solution de NaCl, pour rendre la zéolithe sous forme homologique ce qui permet de faciliter l'échange avec le bleu de méthylène.

III.1. Lavage basique (desilication)

Les zéolithes modifiées sont préparées par traitement alcalin, en utilisant la soude comme agent de désilication. Dans un montage à reflux, 5g de zéolithe (MOR) sont mis en contact avec 100mL de solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) d'une concentration donnée. Le mélange réactionnel est mis dans un ballon tricol plongé dans un cristalliseur contenant de l'eau, placé sur une plaque chauffante à agitation magnétique munie d'un thermocouple (*Figure3*). La vitesse d'agitation est réglée à 400 rpm et la durée du traitement est de 2h. Une fois le temps écoulé, la réaction est arrêtée par un refroidissement dans un bain de glace. La séparation entre les deux phases (liquide et solide) est réalisée par filtration suivie d'un lavage à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH de la solution soit égal à 7. Enfin, la zéolithe est récupérée, puis séchée à

120 °C dans une étuve pendant 24h. sous conditions suivent : la concentration de la soude est 0.4 M, une température de 85 °C, une durée de 2h et le rapport liquide/solide de 30 mL/g [3].

III.2. Lavage acide

Dans le même montage à reflux, 5g de zéolithe (MOR) sont mis en contact avec 100 mL de solution HCl 2M (rapport liquide/solide de 20 mL/g). Le mélange réactionnel est mis dans un ballon tricol plongé dans un cristalliseur contenant de l'eau, placé sur une plaque chauffante à agitation magnétique munie d'un thermocouple à une température de 60 °C (*Figure 3*). La vitesse d'agitation est réglée à 400 rpm et la durée du traitement est de 4h. Une fois le temps écoulé, la réaction est arrêtée par un refroidissement dans un bain de glace. La séparation entre les deux phases (liquide et solide) est réalisée par filtration et elle est suivie d'un lavage à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH de la solution soit égal à 7. Enfin, la zéolithe est récupérée, puis séchée à 120 °C dans une étuve pendant 24h [3].

III.3. Echange ionique

L'échange est réalisé en utilisant une solution de NaCl 2M à une température de 60 °C pendant une durée de 4h avec un rapport liquide/solide de 20 ml/g, dans le même montage à reflux (*figure 3*). Une fois l'échange terminé on récupère le solide par filtration puis la laver plusieurs fois avec de l'eau distillée et fin sécher à l'étuve [3].



Figure 3. Montage a reflux.

IV. Méthode et technique de caractérisation

IV.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) sert à identifier les phases minéralogiques contenues dans notre adsorbant. La possibilité de faire une analyse rapide sur les échantillons explique le succès de cette méthode d'analyse non destructive. La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse des solides qui est basée sur la loi de Bragg 1.

Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil de type Rigaku MiniFlex (*Figure 4*) en utilisant la raie α_1 du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$. L'échantillon est préparé sous forme de poudre aplanie dans une coupelle, ou bien sous forme de plaquette solide plate. On envoie des rayons X sur cet échantillon, et un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X selon la direction. Pour des raisons, pratiques, on fait tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement on fait tourner le tube produisant les rayons X.



Figure 4. Diffractomètre à rayon X Rigaku MiniFlex.

IV.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infra rouge a transformée de Fourier est une méthode d'analyse basé sur l'adsorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé, elle permet de détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques dans le matériau.

Le spectre d'échantillon analysé a été obtenue grâce à un spectromètre SHIMADZUE FRTI 8400 sure une gamme de 400a 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les analyses ont été faites sur des échantillons pastillés, préparés après broyage et mélangés avec une poudre de bromure de de potassium (KBr).

IV.3. Composition chimique

La fluorescence des rayons X est une méthode spectrale d'analyse qui exploite la fluorescence des atomes dans le domaine des rayons X, pour obtenir des renseignements qualitatifs et/ou quantitatifs sur la composition élémentaire de l'échantillon sur un appareil de type « MAGIX Pro-analytical ». L'excitation des atomes est provoquée soit par un faisceau de rayons X, soit par un bombardement avec des particules, généralement des électrons. L'échantillon émettra à son tour les raies caractéristiques de chacun des atomes de constituant. Le spectre de fluorescence obtenu, constitué de radiations dont les fréquences (ou longueurs d'ondes) ainsi que l'intensité caractérisent la composition qualitative ou quantitative de l'échantillon.



Figure 5. Fluorescence X skyray instrument explorer 7000.

V. Application : Adsorption du bleu de méthylène

V.1. Protocole expérimental

Tous les essais d'adsorption sont réalisés en condition statiques à température ambiante et sous pression atmosphérique dans un réacteur batch (Erlen Meyer). Dans des erlenmeyers de 100 mL, une masse de 0,01g d'adsorbant est introduite, à laquelle est ajoutée 20 ml d'une solution de bleu de méthylène à des concentrations initiales donnée. Le mélange hétérogène reste sous agitation à un temps défini (de 10 min à 24 h) et protégé de la lumière afin d'éviter la décomposition du colorant, dans un agitateur-secoueur automatique de type Wisd SHO-2D (figure 6). Par la suite, les échantillons sont centrifugés à l'aide d'une centrifugeuse (Figure 7) à 6000 rpm pour séparer les deux phases liquide et solides (adsorbant et adsorbat).

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



Figure 6. Agitateur-secoueur automatique de type Wisd SHO-2D



Figure 7. Centrifugeuse Hettich modèle -EAB20.

V.2. Analyse de la concentration du bleu de méthylène

Le spectrophotomètre utilisé est à double faisceaux de marque UV-SCAN Spectroscan 50, piloté par un ordinateur à lecture directe des densités optiques. La concentration (C) de la solution est ensuite calculée à partir de l'équation de Beer-Lambert après étalonnage de l'appareil.

$$A = \epsilon l C = \log_{10} (I_0/I) \dots\dots\dots (1)$$

A : absorbance ou densité optique (sans dimension) ;

l : épaisseur de la cellule de mesure (cm) ;

C : concentration de la substance à l'équilibre (mol. L⁻¹) ;

ε : coefficient d'adsorption molaire (l cm⁻¹ mol⁻¹) ;

I₀ : l'intensité du faisceau de référence ;

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

Les échantillons sont analysés à la longueur d'onde maximale λ_{max} correspondant au maximum d'absorption du bleu de méthylène. λ_{max} est déterminée après balayage des longueurs d'ondes comprises entre 200 et 800 nm sur l'échantillon le plus concentré d'une solution de bleu de méthylène. Les concentrations résiduelles de ce dernier sont obtenues grâce à l'établissement d'une courbe d'étalonnage. Les échantillons les plus concentrés sont dilués avant leurs analyses en UV-Vis. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées.

V.3. Calcul de la quantité adsorbée (q_t)

La quantité du colorant adsorbée (mg) par unité de masse (g) de l'adsorbat à l'instant t q_t(mg/g) est exprimée par :

$$q_t = \frac{v}{m} (C_0 - C_t) \dots\dots\dots (2)$$

C₀ : concentration initiale du colorant (mg/l) ;

C_t : concentration résiduelle de la solution de BM à l'instant t (mg/L) ;

m : masse de solide (g) ;

V : volume de la solution (mL).

V.4. Le taux d'adsorption ou pourcentage d'adsorption du colorant (%)

Le taux d'adsorption est le rendement de la réaction d'adsorption se calcule par la relation suivante :

$$\% \text{ d'ads.} = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

C_e : concentration résiduelle du colorant de BM à l'équilibre (mg/l) ;

C₀ : concentration initiale de colorant (mg/g) ;

Référence

[1] O. KHELIFI et al/ Étude de l'adsorption du bleu de méthylène (bm) à partir des solutions aqueuses sur un biosorbant préparé à partir des noyaux de datte algérienne, Larhyss Journal, 28 (2016).

[2] I. SORYA, « caractérisation physico-chimique et valorisation du tuf du gisement de Tinbder (Algérie) », Université de Bejaia, (2015).

[3] N.Chaouati,A.Soualah, I.Hussein, J.D . Comparot,and L pinard , ‘’formation of weak and strong bronsted acid sites during alkaline treatemnt on MOR zeolite ,’’ Appl. Catal A Gen. (2016).

Chapitre III : Caractérisation physicochimique des matériaux

Dans ce chapitre nous présenterons les résultats obtenus par les différentes méthodes de caractérisation de nos matériaux (modifiés et bruts) ainsi que leur discussion.

I. Structure

Pour caractériser la structure cristalline et les différentes phases que peut contenir la zéolithe naturelle issu du gisement de Tinedber, nous l'avons analysé par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes obtenus sont rapportés dans la figure 1.

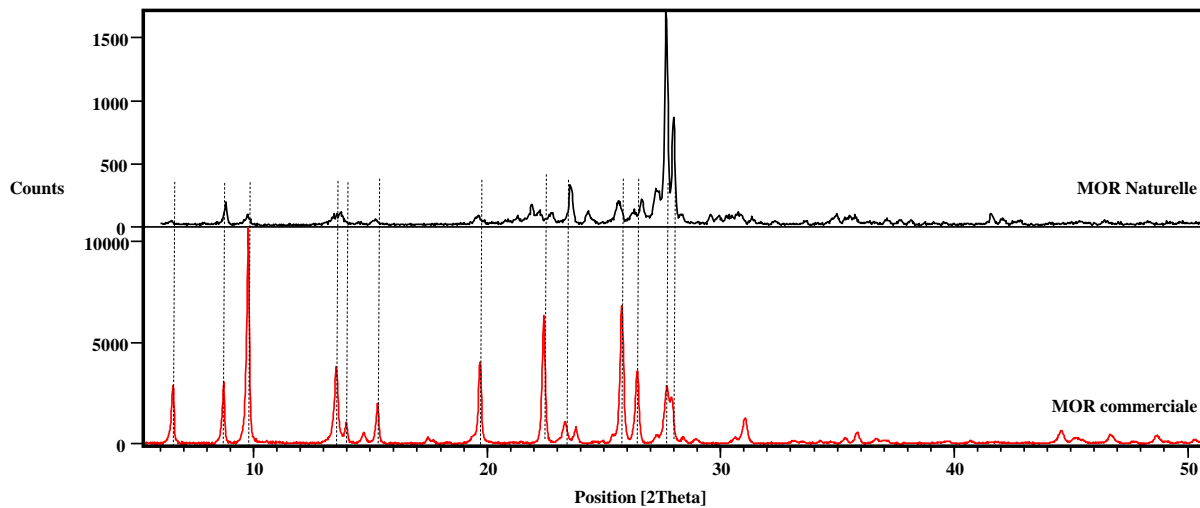


Figure 1. Diffractogrammes de la zéolithe naturelle et commerciale.

Les spectres de diffraction montrent la mordenite est la principale phase minéralogique, comme indiqué par les similitudes des pics de diffractions avec la zéolithe commerciale, mais les intensités sont différentes, ce qui dénote des différences de composition et la possibilité de présence de fragment amorphe dans les pores de la zéolithe, ce qui n'est pas le cas de la mordenite synthétique. Néanmoins, celle-ci n'est pas pure car on constate également la présence d'autre phase comme l'anorthite, le feldspath et le mica.

L'effet des différents traitements chimiques et thermiques subies par la zéolithe brute est présenté dans la figure 2. Les résultats montrent qu'il n'a pas de changement visible des différents traitements sur la structure des différentes phases qui constatent la zéolithe.

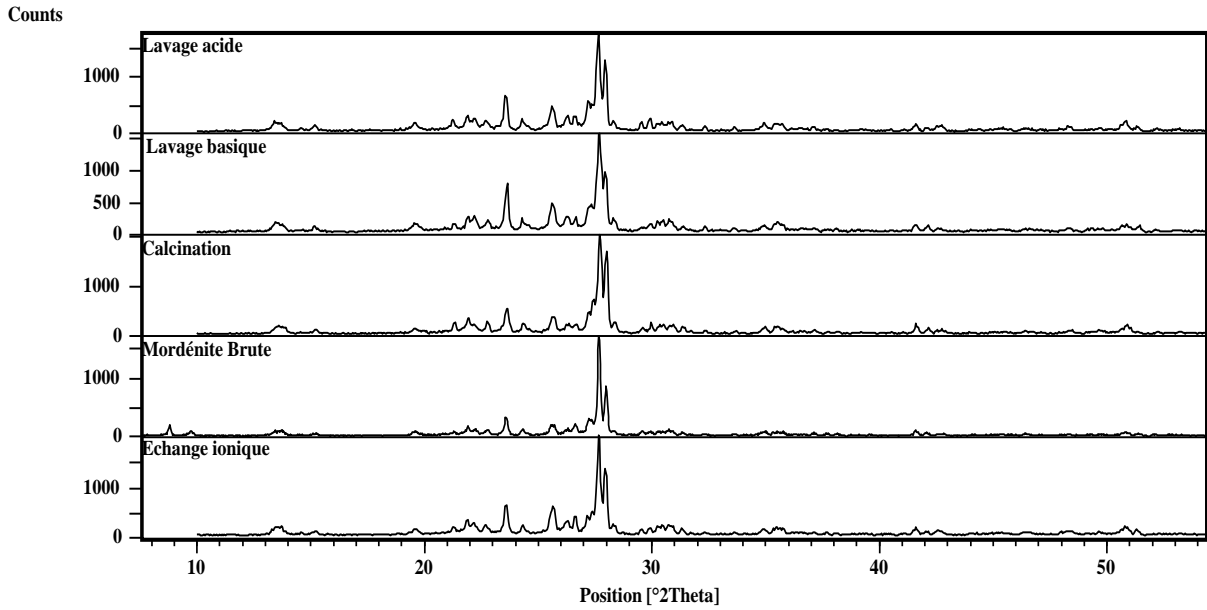


Figure 2. Effet du différent traitement sur la structure cristalline de mordénite naturelle.

II. Texture

La texture a été sondée par la physisorption d'azote à 77 K. la figure 3 montre l'isotherme d'adsorption de la zéolithe commerciale tandis que celle de la zéolithe naturelle est présenté dans la figure 4.

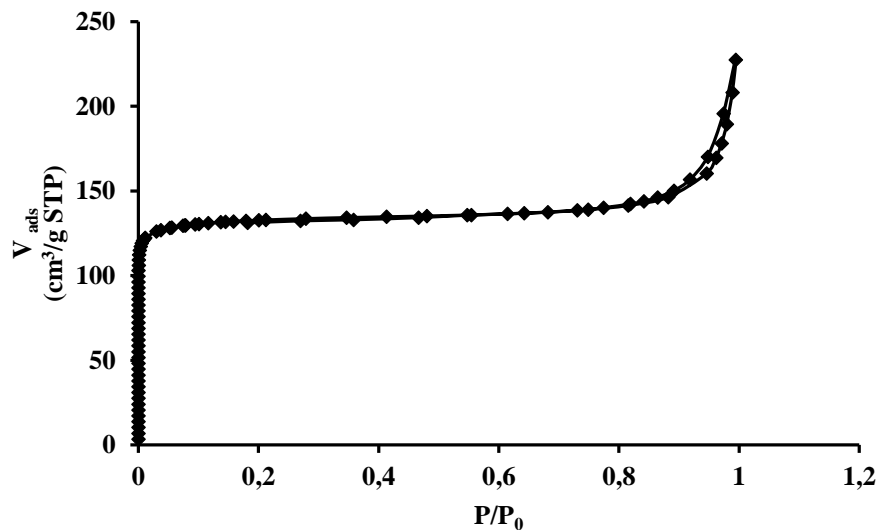


Figure 3. Isotherme de physisorption de N₂ de la mordénite commerciale.

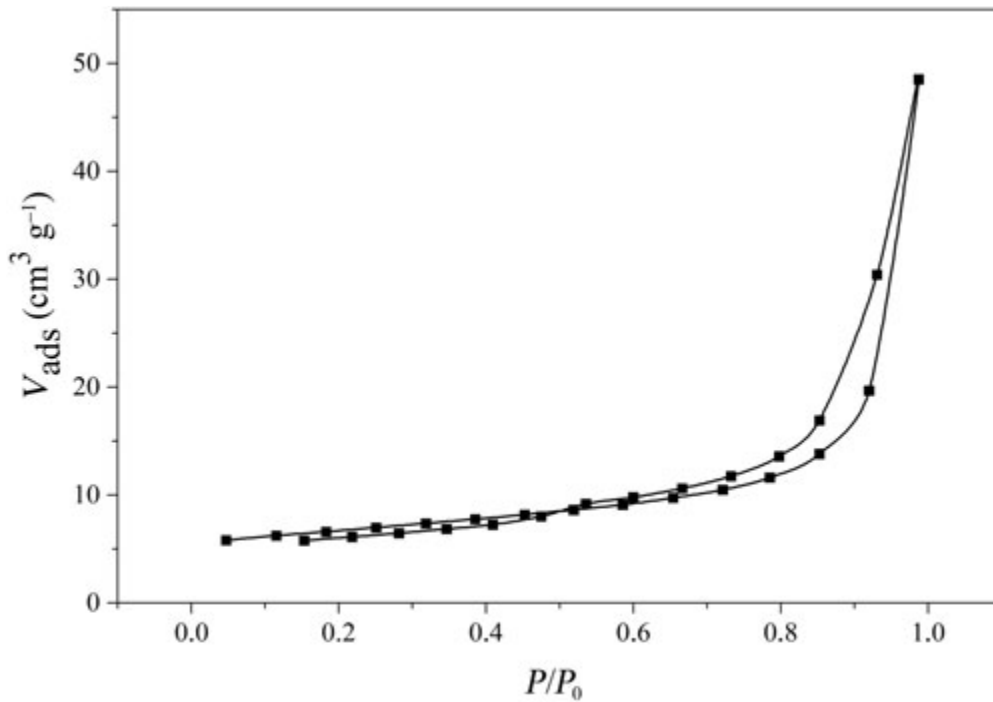


Figure 4. Isotherme de physisorption de N₂ de la modénite naturelle de tinebdar [1].

L'isotherme d'adsorption/désorption de N₂ de la modénite commerciale présente une isotherme de type I (caractéristique d'un matériau microporeux). Néanmoins, une hystérèse est présente à haute pression relative ($P/P_0 > 0.8$), elle correspond à une mésoporosité créée par l'agglomération des cristallites [2]. Ce n'est pas le cas la modénite naturelle qui présente une texture différente, avec une faible adsorption aux basses pressions relatives, ce qui dénote une absence de microporosité. La boucle d'hystérésis à haute pression relative montre également la présence d'une mésoporosité inter-particulaire.

Tableau 1. Propriétés texturale des zéolithes.

	unité	Mordénite Commerciale	Mordénite naturelle [1]
S _{BET} ^d	m ² g ⁻¹	524	21,78
S _{ext} ^e	m ² g ⁻¹	23	12,85
V _{ultramic.} ^f	cm ³ g ⁻¹	0,20	0.005
V _{total mic.} ^g	cm ³ g ⁻¹	0,20	0.014
V _{més} ^h	cm ³ g ⁻¹	0,06	0.070

^dSurface spécifique mesurée par BET; ^{e,f} Surface externe et volume microporeux déterminés par la méthode t-plot; ^g volume microporeux total estimé par la méthode DR; ^h volume mésoporeux = V_{total} - V_{micro} (V_{total}: déterminé pour un volume adsorbé à P/P₀ = 0.96)

Les résultats du tableau 1 montre clairement qu'il y a une très grande différence entre les microporosités de ces deux zéolithes. La commerciale développe une surface spécifique et un

volume microporeux élevés ($524 \text{ m}^2/\text{g}$ et $0.20 \text{ cm}^3/\text{g}$), caractéristique des matériaux microporeux comme les zéolithes, alors que la modénite naturelle présente un faible volume microporeux ($0.005 \text{ cm}^3/\text{g}$) et sa surface BET ($21.78 \text{ m}^2/\text{g}$) est du même ordre que la surface la surface externe de la mordénite synthétique. Cela montre que la porosité interne (la microporosité) de la mordénite naturelle n'est pas accessible à l'azote, qui pénètre normalement assez facilement à l'intérieur des pores de la mordénite dont l'ouverture est $7.0 \text{ \AA} \times 6.5 \text{ \AA}$. Ces observations montrent que les grands canaux de la zéolithe naturelles sont probablement obstrués par des impuretés diverses. Ce phénomène est assez fréquent dans les zéolithes naturelles.

III. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été effectuée pour mettre en évidence les différents groupements fonctionnels qui constituent les zéolithes, ainsi que l'effet des traitements sur ces groupements. Les spectres IRTF sont rapportés sur la (Figure 5 et 6).

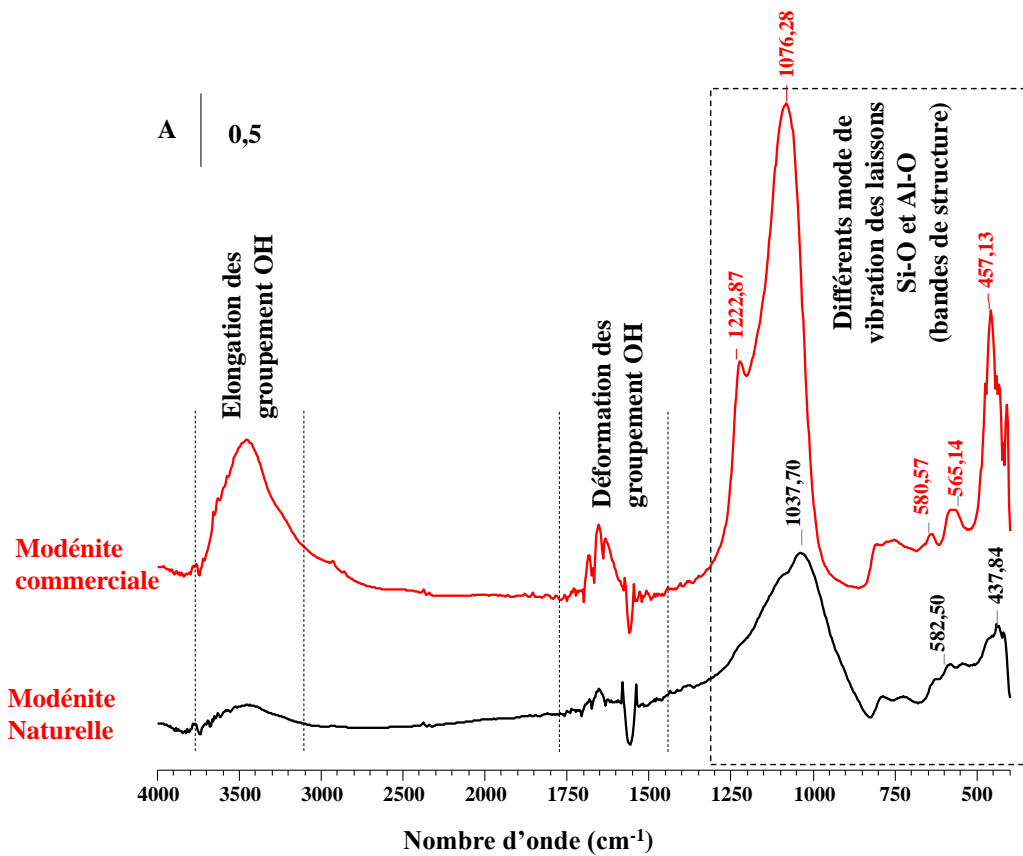


Figure 5. Spectres IRTF de la mordénite naturelle et commerciale.

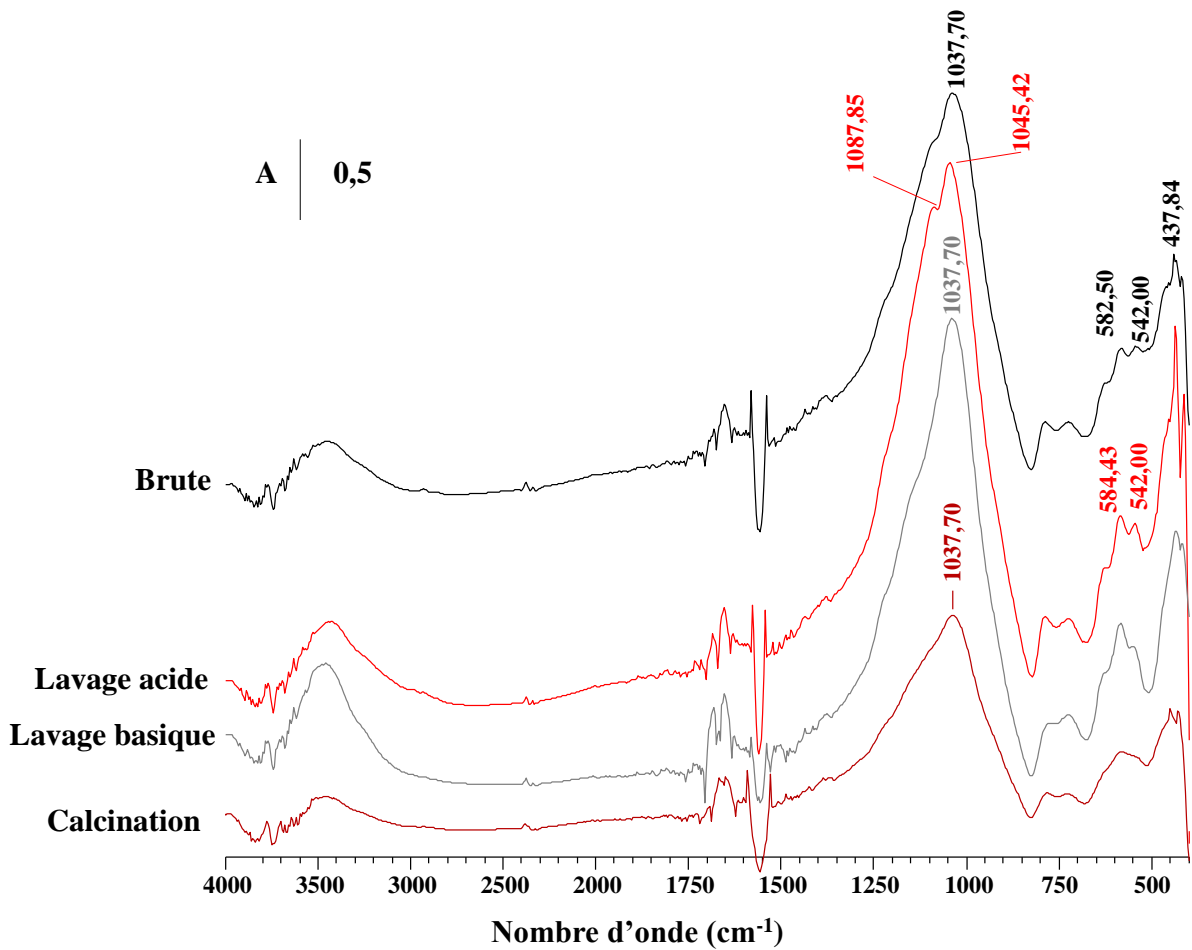


Figure 6. Spectres IRTF des mordénites traitées.

D'après le spectre de la zéolithe commerciale, on constate deux régions principales. La 1ère région située entre 400 et 1300 cm^{-1} , caractérise les vibrations des groupements fonctionnels du réseau zéolitique (les différents modes de vibrations des liaisons Si-O et Al-O). Ces groupements sont classés en deux types de vibrations [3-6] :

- **Les bandes insensibles** : qui sont présentes dans chaque zéolithe même si la structure est différente. Les bandes à 1222 cm^{-1} et 1076 cm^{-1} sont dues aux vibrations d'élongation asymétriques des liaisons internes des motifs TO_4 (avec T=Si ou Al). La bande vers 457 cm^{-1} attribuée aux vibrations de déformation des liaisons internes des tétraèdres TO_4 [3-6].
- **Les bandes sensibles** : ces bandes dépendent de la structure zéolitique, résultant des vibrations des liaisons externes des motifs TO_4 sensibles aux changements de structure, vu que d'une structure à une autre les angles entre les tétraèdres changent et de ce fait les modes et les fréquences de vibration aussi [3-6]. Les bandes caractéristiques de la structure la

mordénite sont celles situées entre 580 et 565 cm^{-1} , dues aux différents modes de vibration des liaisons entre les tétraèdres.

Dans le cas de la zéolithe naturelle, on constate la présence d'une bande large vers 1037 cm^{-1} , qui est due aux vibrations d'élongation interne des TO_4 , alors que celle vers 437 cm^{-1} est due aux vibrations de déformations des TO_4 . La bande vers 582 cm^{-1} est probablement due aux élongations des liaisons Si-O et Al-O entre les tétraèdres. Il faut noter que les différences entre les spectres de la Modénite naturelle et commerciale est (décalage des nombres d'ondes et l'absence de certaines bandes) est dû au fait que la zéolithe naturelle n'est pas pure ; en effet, la présence d'autres silico-aluminates comme le feldspath et l'anorthite rendent difficile l'interprétation des spectres IRTF.

La deuxième région située entre 3000 et 3800 cm^{-1} , contient une bande très large due aux vibrations d'élongations de la liaison O-H des différents groupements hydroxyles de la zéolithe et celle des molécules d'eau physisorbées. Un autre pic est observé aux environs de 1627 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de déformations de la liaison O-H.

Par ailleurs, les différents traitements n'engendrent pas de changements très notables, sauf le traitement acide qui induit un décalage de la bande la plus intense vers les nombres d'ondes plus élevés, ce qui est attribuée à la diminution de la teneur en aluminium dissout par le traitement acide (désalumination de la zéolithe).

IV. Composition chimique

La composition des différentes zéolithes a été déterminée par fluorescence X, ce qui permet de déterminer le rapport Si/Al global, alors que celui de la charpente a été déterminé à partir des spectres IRTF des bandes TOT par la méthode décrite dans la référence [4]. Les résultats d'analyse sont donnés dans le tableau 2.

Tableau 2. Analyse par Fluorescence X des différents échantillons.

	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Si/Al _g *	K (%)	Ca (%)	Ti (%)	Fe (%)
Echange ionique	0,88	13,71	71,12	4,41	3,67	1,67	0,11	0,49
Calcinée	0,96	16,20	74,22	3,89	4,16	2,15	0,13	0,66
Brute	0,77	14,24	73,67	4,40	4,11	1,91	0,11	0,51
Lavage acide	1,09	11,40	69,98	5,22	4,67	1,90	0,18	0,86
Lavage basique	1,14	17,52	72,92	3,54	4,23	2,06	0,14	0,71
Commerciale	1,02	9,42	78,88	7,11	0	0,03	0	0

Si/Al_g* : Rapport molaire Si/Al global (incluant les espèces extra-réseau et les autres phases).

La zéolithe brute est essentiellement constituée de silicates et d'aluminates d'où l'appellation silico-aluminates. D'autres éléments comme Mg, K, Ca, Ti, Fe qui peuvent être sous forme d'oxyde ou sous forme cationique en position d'échange dans le réseau zéolitique. Les différents enchantions de zéolithes naturelles (brute et modifiées) sont très riche K (avec une légère diminution d'après échange ionique par le sodium), ce qui n'est pas le cas la mordénite commerciale qui n'en contient pas (elle est sous forme NH_4^+). Les valeurs du rapport Si/Al_g (global) sont légèrement inférieures à ceux qu'on trouve habituellement sur les mordénite naturelles qui sont généralement compris entre 5 et 7, ce qui est probablement due à la présence d'espèces extra-réseau riches en aluminium. On constate, que le lavage acide fait augmenter le rapport Si/Al indiquant s'il y a extraction d'Al, tandis que le lavage basique extrait essentiellement du Si, mais avec des taux d'extraction modérés.

Pour avoir une estimation plus précise des rapports Si/Al de la charpente zéolitique, nous les avons déterminés par IRTF par la méthode des bandes TOT décrite dans référence [4]. Ce qui va nous permettre d'effectuer une estimation plus précise des capacités d'échange de nos matériaux.

Tableau 3. Valeurs du rapport Si/Al de la charpente et de la capacité d'échange théorique.

	Brute	Lavage acide	Lavage basique	calcination	Echange ionique	commerciale
$\text{Si}/\text{Al}_{\text{charpente}}^*$	6.48	7.10	6.72	6.72	6.90	10.06
$\text{CEC}_{(\text{théorique})}^*$ ($\mu\text{mol}/\text{g}$)	1937	1787	1877	1877	1832	1309

$\text{Si}/\text{Al}_{\text{charpente}}^*$: rapport molaire Si/Al du réseau zéolitique.

$\text{CEC}_{(\text{théorique})}^*$: capacité d'échange théorique.

Comme attendu, les valeurs des rapports Si/Al de la charpente sont supérieures à celles données par la fluorescence X, montrant que toutes les zéolithes (même la commerciale) continent des espèces extra-réseau riche en aluminium. Par ailleurs, le différent traitement ne provoque pas des changements notables de ce rapport. Théoriquement, nos matériaux sont capables d'échanger de grandes quantités de carions, comme le montre les valeurs élevées des capacités d'échange ionique, reste à savoir si tous ces sites sont accessibles.

V. Conclusion à tirer des différentes caractérisations

Après une caractérisation assez poussée de nos matériaux, nous pouvons dire que :

- La zéolithe du gisement de Tinebdar est essentiellement constituée de mordenite avec la présence d'autres phases cristallines comme l'anorthite, le feldspath ou le mica.
- L'analyse de texture montre que la microporosité de la zéolithe naturelle n'est pas accessible à l'azote, contrairement à la zéolithe commerciale qui possède une surface spécifique et volume poreux plus développée.
- La mordenite naturelle possède une capacité d'échange intrinsèque très importante, mais vue que la majorité des sites d'échange (90 % environ) sont situés à l'intérieur des micropores, ils ne sont probablement pas accessibles au BM, puisqu'une molécule plus petite comme l'azote ne parvient pas à pénétrer dans les grands canaux de la mordenite naturelle.
- Le bouchage des micropores de la mordenite est confirmée par la présence des espèces extra-réseau mis en évidence par la différence entre les rapports Si/Al de la charpente et globale.
- Les différents traitements d'activation n'induisent pas de changement notable sur la structure et la composition de la zéolithe brute, montrant que ces derniers ne sont pas assez pour provoquer des changements de propriétés sortives notables.

Références

- [1] B. Ayaden, N. Benabdeslam, N. Bouzidi, L. Mahtout, M. Bounouala and D. Merabet, “Natural mordenite-rich tuff as an alternative for removing textile dyes (Asucryl red): adsorption properties, kinetic and equilibrium studies”, *Clay Minerals*, (2019).
- [2] V. Paixaoa, R. Monteiro, M. Andrade, A. Fernandes, J. Rocha, A.P. Carvalho, A. Martins, “Desilication of MOR zeolite: Conventional versus microwave assisted heating”, *Appl. Catal. A: General*, (2011).
- [3] H. Van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, “Introduction to the zeolite science and particles”, *Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 137*, Elsevier, (2001).
- [4] M. Guisnet, F. Ramôa Ribeiro, « Les zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse, édition EDP Sciences », (2006).
- [5] J. H. C. van Booff and J.W. Roelofsen, “Introduction to the zeolite science and particles” *Studies in Surface Science and Catalysis 58*, Elsevier ,(1991).
- [6] X. Liu, “Zeolite Characterization and Catalysis”, Springer Science and Business Media, (2009).

Chapitre IV : Adsorption du bleu de méthylène en solution aqueuse

Dans ce quatrième et dernier chapitre nous présentons les résultats et discussions des tests d'adsorption du bleu de méthylène sur nos différents matériaux.

I. Cinétique d'adsorption

L'effet de la cinétique est effectué dans le but de déterminer le temps d'équilibre en fixant les autres paramètres : Agitation de 120 rpm, masse de la zéolithe de 0.5 g/L (0,01 g dans 20 ml de solution), pH égal à 6 (pH de l'eau distillée). Vu que le temps d'équilibre dépend de la concentration initiale de l'effluent, nous avons étudié le temps de contact à faibles, et à fortes concentrations initiales respectivement (5 mg L^{-1} , 50 mg L^{-1}) en Bleu de Méthylène (BM).

I.1. À faibles concentrations (5 mg L^{-1})

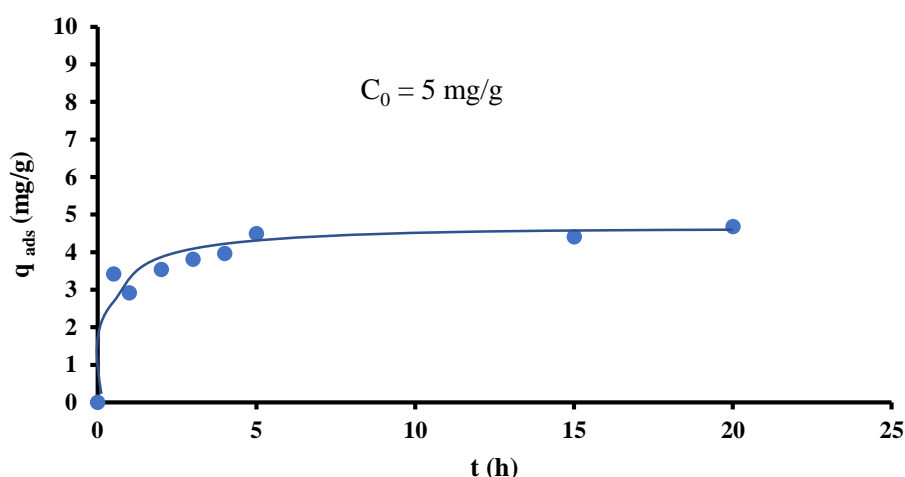


Figure 1. Évolution de la quantité du colorant adsorbée en fonction du temps à faible concentrations ($C_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, T_{amb}).

Pour une faible concentration en colorant (figure 1), on constate que la cinétique d'adsorption comporte deux étapes. On a une étape initiale rapide où la quantité adsorbée augmente très rapidement avec le temps et une seconde étape très lente qui correspond à la formation d'un palier. On constate également que pour cette faible concentration (5 mg/l) l'équilibre est atteint après 5 heures. La cinétique d'adsorption rapide enregistrée peut être expliquée par la disponibilité d'un nombre important de sites actifs à la surface du matériau au début du processus d'adsorption.

I.2. À fortes concentrations (50 mg L⁻¹)

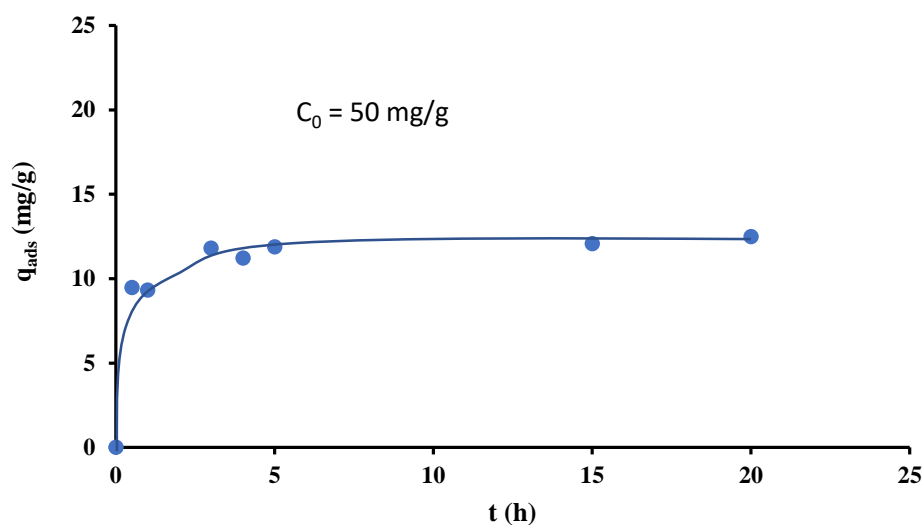


Figure 2. Évolution de la quantité du colorant adsorbée en fonction du temps à moyennes Concentrations ($C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=6$, T_{amb}).

Lorsque la concentration initiale du BM est de 50 mg L^{-1} , le temps nécessaire pour atteindre est aussi 5h environ, indiquant que la gamme de concentration étudiée n'a pas d'effet notable sur le temps d'équilibre.

II. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les résultats ont été analysés en utilisant les modèles du pseudo-premier et pseudo-second ordres. Les valeurs des constantes de vitesses pour le pseudo-premier, pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire sont représentées dans le tableau 1.

Tableau 1. Constantes des différents modèles cinétiques.

	Pseudo-premier ordre				Pseudo-deuxième ordre				Diffusion intra-particulaire		
	k_1 (h ⁻¹)	R^2	$q_e^{théo.}$ (mg g ⁻¹)	q_e^{exp} (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	R^2	q_e^{th} (mg g ⁻¹)	q_e^{exp} (mg g ⁻¹)	k_D (g mg h ^{-1/2})	R^2	C
5 (mg/L)	0,11	0,97	5,10	4.5	0,37	0,99	4.49	4,72	0.40	0,71	3.01
50 (mg/L)	0,36	0,78	1,43	12.5	0,26	0,99	12,5	12.5	0,75	0,69	9.43

Les résultats expérimentaux sont bien représentés par le modèle du pseudo-second ordre, avec des valeurs de $R^2 > 0.99$ (tableau 1), en plus les valeurs la quantité adsorbée à l'équilibre sont très proches des valeurs expérimentales.

Par ailleurs, nous avons remarqué que la valeur de k_2 diminue avec l'augmentation de la concentration, montrant ainsi que l'adsorption du BM met plus de temps pour atteindre l'équilibre lorsque C_0 augmente.

Ces résultats montrent que la cinétique d'adsorption du BM, dans les conditions choisies sont contrôlées non pas par une, mais par plusieurs étapes incluant la diffusion externe, interne et la cinétique d'adsorption (modèle du pseudo-second ordre).

III. Effet des paramètres expérimentaux

Une fois que nous avons déterminé le temps d'équilibre, il nous a paru intéressant de fixer les paramètres expérimentaux afin d'optimiser l'adsorption. À cet effet, nous avons étudié l'effet de la masse de la zéolithe, le pH, la concentration initiale et la température sur la zéolithe naturelle brute.

III.1. Effet de la masse de l'adsorbant

L'étude de l'effet de la masse de l'adsorbant a été réalisée en faisant varier celle-ci de 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1 ; 1,25 ; 1,5 ; 1,75 ; 2 g L⁻¹, en maintenant les autres paramètres constants (agitation de 120 rpm, pH = 6 (pH de l'eau distillée) ; $C_0 = 5$ mg L⁻¹, et la durée de l'expérience est de 20 h ; temps largement suffisant pour atteindre l'équilibre).

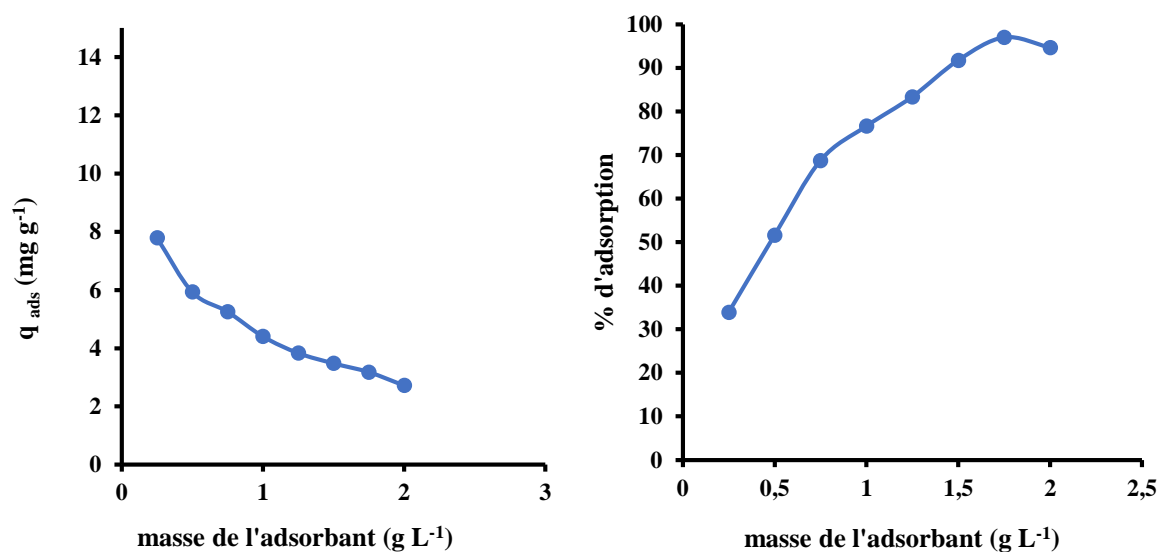


Figure 3. Évolution de la quantité adsorbée et du % d'adsorption en fonction de la masse de l'adsorbant. Conditions : agitation de 120 ; la durée de l'expérience est de 20 h et $C_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$.

Le pourcentage d'adsorption augmente avec la masse de l'adsorbant (figure 3). Cette augmentation peut s'expliquer par la génération d'une surface active supplémentaire due à l'augmentation de la quantité de solide. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature [1-3].

On observe l'inverse pour la quantité adsorbée par gramme de solide qui diminue avec l'augmentation de la quantité de l'adsorbant (figure 3). Cette diminution est attribuée au fait qu'il y a une disponibilité d'un nombre plus élevé de sites d'adsorption (car il y a une plus grande quantité de solide), alors que le nombre de molécules de BM est fixe ($C_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$). En d'autres termes, lorsque la masse de l'adsorbant augmente la quantité adsorbée par gramme de solide diminue si la quantité de colorant est fixe.

III.2. Effet de la concentration initiale du bleu de méthylène

Pour étudier les effets de la charge du colorant dans le milieu sur la capacité d'adsorption, nous avons fait varier la concentration initiale du BM entre 5 et 100 mg L^{-1} tout en maintenant constants les autres paramètres.

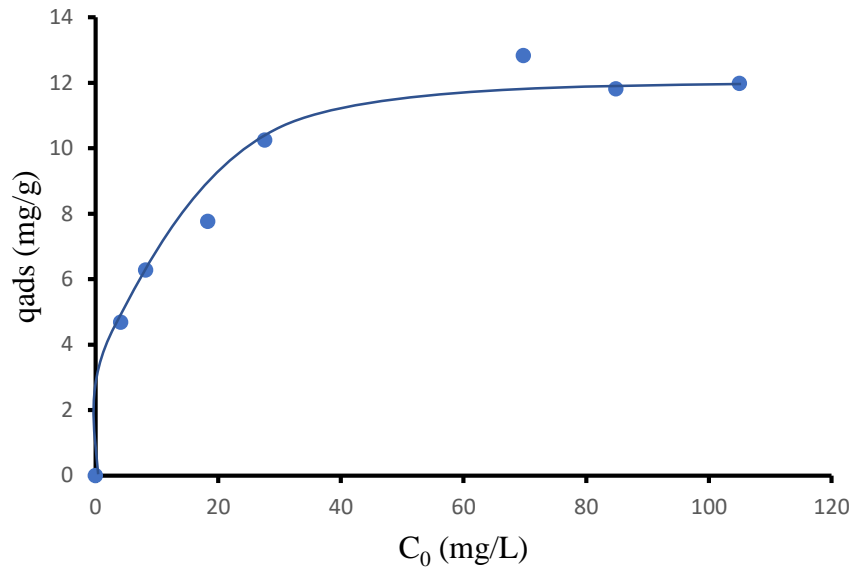


Figure 4. Effet de la concentration initial de colorant sur l'adsorption. Conditions : masse de l'adsorbant = 0,5g/l ; agitation de 120 rpm, la durée de l'expérience est de 20 h et pH=6.

Les résultats tracés sur la figure 4 indiquent que la quantité de colorant adsorbé par la mordenite augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de colorant utilisé. A partir de 40mg/l on constate formation d'un palier, indiquant qu'il y'a saturation des sites d'adsorption (il existe une limite d'adsorption).

III.3. Effet du pH

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus d'adsorption. L'étude a été effectuée par la mise en contact de 20ml de solution BM avec 0.01g de l'adsorbant a des pH compris entre 2 et 10. Le pH est ajusté par des solutions de NaOH et HCl à 0,1 M.

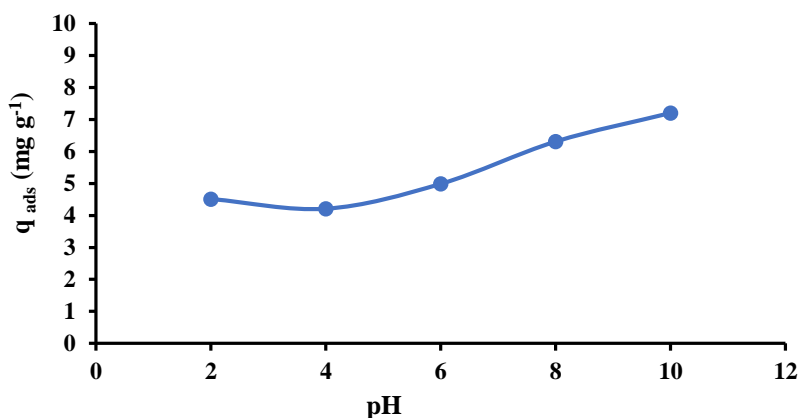


Figure 5. Effet du pH sur l'équilibre d'adsorption de la zéolite naturelle. Conditions : masse de l'adsorbant = 0,5g/l ; agitation de 120 rpm, la durée de l'expérience est de 20 h et $C_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$.

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois sur la structure adsorbant-adsorbat (modification des interactions du couple adsorbant-adsorbat) et sur le mécanisme d'adsorption. En effet, il agit aussi bien sur la charge de surface du matériau que sur la répartition et la spéciation des cations.

Le comportement de l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur l'adsorbant a été étudié sur une large gamme de pH 2-10. La figure 5 montre une légère augmentation de la quantité adsorbée de colorant par la zéolite avec l'augmentation du pH du milieu.

Les faibles valeurs de la quantité adsorbée du colorant en milieu acide peuvent être attribuées à la compétition entre les cations de colorant et les proton (H^+) pour occuper les sites d'adsorption. D'une part, la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions H^+ ce qui diminue l'interaction des ions du BM (polluant cationique) avec les sites de l'adsorbant et empêche la formation de liaisons entre le BM et le site actif, en raison de la répulsion électrostatique et la compétition entre les ions H^+ et le colorant chargé positivement. Lorsque le pH diminue, plus le nombre des sites chargés négativement diminue et le nombre des sites chargés positivement augmente.

Par contre à pH élevé, la concentration en H^+ diminue, ce qui engendre une bonne interaction entre les ions du colorant et les sites de la surface.

III.4. Effet de la température

La température est un facteur important qui peut affecter le processus d'adsorption. L'adsorption du BM d'une solution aqueuse à différentes températures a été étudiée dans un intervalle de température allant de 313 à 333 K.

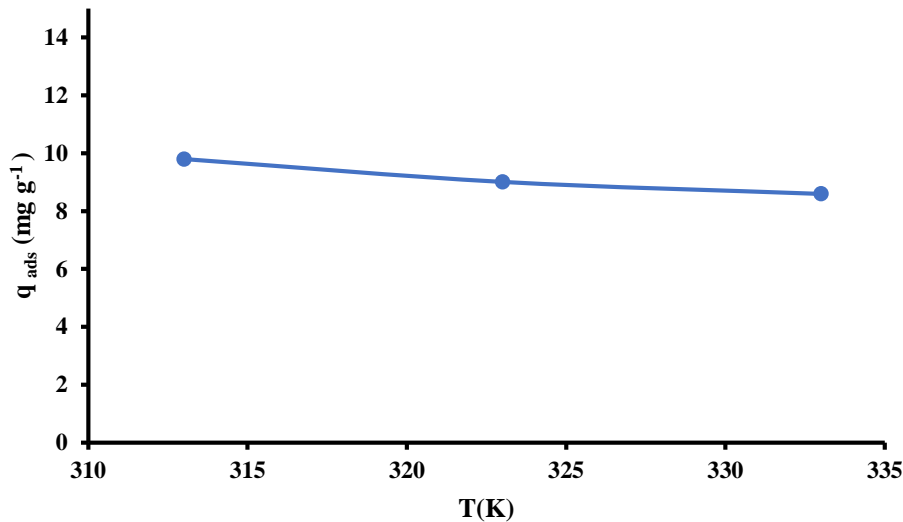


Figure 6. Effet de la température sur l'équilibre d'adsorption de la zéolithe brut. Conditions : masse de l'asorbant = 0.5 g L⁻¹ ; agitation de 120 rpm la durée de l'expérience est de 20 h et C₀ = 5 mg L⁻¹.

La figure 6 montre une légère diminution de la rétention de BM en fonction de l'augmentation de la température, indiquant que le processus est probablement exothermique. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons effectué l'étude thermodynamique pour ce processus. Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption ont été déterminés comme suit : L'enthalpie libre standard d'adsorption ΔG° est calculée par l'équation :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \dots \dots \dots (1)$$

Avec

$K_d = q_{ads}/C_e$: est le coefficient de distribution du BM entre la phase adsorbée et la phase liquide, il caractérise l'équilibre d'adsorption.

Les valeurs de l'enthalpie et l'entropie standard sont déduites de l'équation suivante

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \dots \dots \dots (2)$$

En traçant $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ qui est une droite de pente $\frac{\Delta H^\circ}{R}$ et l'ordonnée à

l'origine est $\frac{\Delta S^\circ}{R}$

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 2. D'après ces résultats, l'adsorption qui se fait par le processus d'échange est spontanée ($\Delta G < 0$) et est défavorisée avec l'augmentation de la température. La valeur de ΔH° montre que l'adsorption est exothermique et les interactions sont assez faible, $\Delta H^\circ < 40\text{kJ/mol}$; donc elles ne sont pas du type covalent. Ces résultats montrent que l'augmentation de la température ne favorise pas l'adsorption du BM sur notre zéolithe naturelle.

Tableau2. Paramètre thermodynamique de l'adsorption de BM.

Concentration	Température (K)	ΔH° (J)	ΔS° (J K ⁻¹)	ΔG° (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)
5 mg L ⁻¹	313	-29.85	-74.96	-5007.69
	323			-5141.90
	333			-6493.0067

IV. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées en faisant varier la concentration initiale de l'adsorbât de 5 à 100 mg L⁻¹, dans les conditions suivantes : vitesse d'agitation 120 rpm, dose de l'adsorbant = 0,5 g L⁻¹, pH = 6, la durée de l'expérience 20 heure et T = 27±1°C ; V= 20 mL ; m_{solide} = 0,01 g.

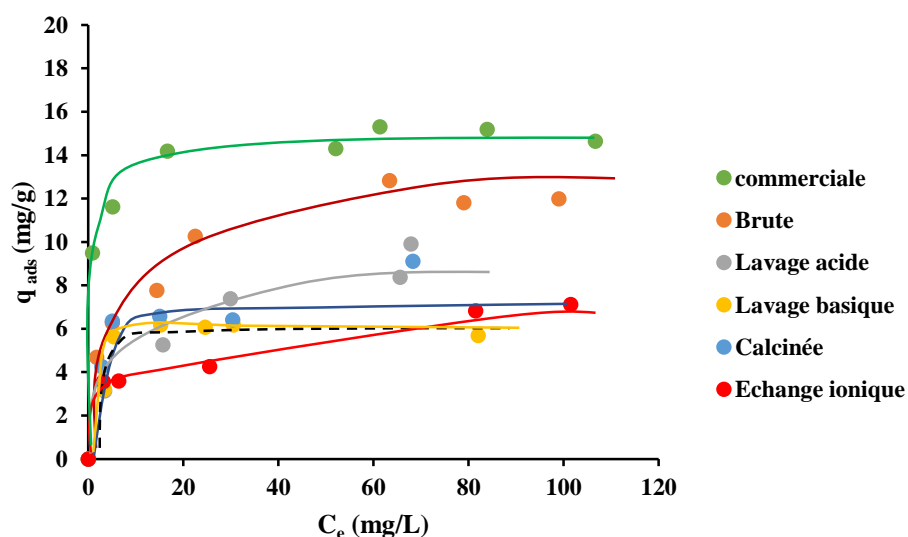


Figure 5. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption modifiées ou non sont caractérisées par une forte adsorption à faible concentration (partie initiale de la courbe), puis il y a formation d'un plateau

indiquant qu'il y'a saturation de l'adsorbant. Les courbes montrent également que ces isothermes sont toutes de type L selon la classification de GILLES, indiquant ainsi qu'il y a des interactions assez fortes et localisées entre le solide et le soluté, probablement due à une adsorption du bleu de méthylène par échange ionique avec les cations de compensation des différents adsorbants. On constate également la formation d'un palier traduisant le fait que le nombre de sites d'adsorption est limité et est légèrement plus élevée dans le cas de mordénite brute. La modénite commerciale présente une isotherme de type H (une affinité plus élevée pour le BM) et une capacité d'adsorption plus élevée que les zéolithes naturelles.

V. Modélisation de l'équilibre d'adsorption

Nous avons modélisé l'équilibre d'adsorption par trois modèles à deux paramètres : Langmuir, Freundlich et Dubinin-Raduskevich (D-R).

Tableau3. Résultats obtenus par les modèles les trois modèles d'adsorption.

Modèle Zéolithe	Langmuir			Freundlich				D-R		
	q_{max} (mg/g)	K_L (L/m)	R^2	K_F	1/n	n	R^2	q_{max} (mg/g)	E (kJ/mol)	R^2
Brute	12.82	0.19	0.99	4.20	4.04	0.96	4.20	49.84	8.21	0.98
Lavage acide	9.72	0.14	0.99	2.01	2.75	0.97	2.01	49.38	6.76	0.98
Lavage basique	9.94	0.14	0.99	2.09	2.82	0.95	2.09	91.91	6.59	0.96
Calcination	11.40	0.22	0.98	3.19	3.70	0.97	3.19	79.51	7.14	0.98
Commerciale	14.99	1.20	0.99	9.80	9.34	0.96	29.12	12.5	0.96	14.99

D'après ces valeurs du tableau 3, les résultats expérimentaux sont bien représentés par le modèle de Langmuir avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,99. Cela implique qu'on a une distribution de sites homogènes et localisés, de même énergie et que le nombre de sites est limité, appuyé par la présence d'un palier. Ces sites d'adsorption sont les sites d'échange ioniques présents dans tous les adsorbants, où l'adsorption se fait par substitution des cations de compensation de l'adsorbant par les molécules de bleu de méthylène. Les valeurs de l'énergie d'adsorption E, calculées par le modèle de D-R, sont proche 8 KJ/mol, Indiquant le mécanisme d'adsorption prédominant du BM sur les différents est échange cationique.

Le tableau 4 montre que les capacités maximales d'adsorption calculées par le modèle de Langmuir sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement. Donc, les prévisions données par le modèle de Langmuir sont assez précises pour la description de l'équilibre d'adsorption du bleu de méthylène sur les différents adsorbants.

Tableau4. Quantités adsorbés maximales théoriques et expérimentales.

Adsorbant	q _{max} (Langmuir)	q _{max} (expérimentale)
Brute	12.82	11.81
Acide	9.72	8.37
Basique	9.94	6.06
Calcination	11.40	9.11
commercial	14.99	15.19

Par ailleurs, nous avons constaté que les différents traitements chimiques et thermiques entrepris sur la modénite naturelle de Tinbdar n'améliorent pas la capacité d'adsorption du bleu de méthylène, malgré la très bonne affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat et malgré une capacité d'échange théorique très importante (théoriquement nos matériaux peuvent adsorber une quantité d'environ 6 g de BM par gramme de solide si tous les sites d'échange sont accessibles). Ces observations montrent que :

- L'adsorption du bleu de méthylène est limitée à la surface externe des différents adsorbants testés, ce qui va dans les sens des analyses de texture (la microporosité n'est pas accessible même à l'azote).
- Les traitements acides et basique opérés, qui permettent d'extraire respectivement l'aluminium et le silicium, se sont avérés inefficaces pour éliminer les impuretés obstruant les micropores ou extraire des éléments de la charpente.

Référence

- [1] C. Muniz-Lopez, J. Duconge, R. Roque-Malherbe, « Paranitrophenol liquid phase adsorption in dealuminated Y zeolite », *Journal of Colloid and Interface Science* 329 (2009).
- [2] A. Kuleyin, “Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite”, *Journal of Hazardous Materials* 144 (2007).
- [3] M. Sprynskyy, T. Ligora, M. Lebedynets, B. Buszewski, “Kinetic and equilibrium studies of phenol adsorption by natural and modified forms of the clinoptilolite”, *Journal of Hazardous Materials* 169 (2009).

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal du présent travail, décrit dans ce manuscrit, est l'étude de l'élimination des polluants organiques présents dans les effluents aqueux par une zéolithe naturelle (tuf de Tinbder Bejaia). Afin d'améliorer les propriétés sorptives de cette zéolithe locale nous lui avons fait subir divers traitement chimique et thermique, à savoir : le lavage acide, le lavage basique, l'échange ionique et la calcination. Nous avons choisi le bleu de méthylène comme un polluant modèle à cause de sa grande fréquence dans les eaux résiduaires et son caractère nocif pour l'environnement.

Les zéolites utilisées ont été analysée par différent méthode de caractérisations : la diffraction des rayons x, spectroscopie de l'infrarouge, fluorescence x.

- ✓ La zéolithe naturelle est une zéolithe de type mordénite qui comporte d'autres phases cristallines comme l'anorthite, le feldspath ou le mica.
- ✓ La physisorption de N₂ nous a indiqué que la microporosité de la zéolithe naturelle n'est pas accessible à l'azote, contrairement à la zéolithe commerciale qui possède une surface spécifique et volume poreux plus développées.
- ✓ Le Blocage des micropores de la mordénite brute est probablement due aux divers impuretés et espèces extra-réseau, mises en évidence par la différence entre les rapports Si/Al de la charpente et globale.

L'étude de l'effet de certains paramètres physico-chimiques sur la cinétique et l'équilibre de l'adsorption du bleu de méthylène sur la mordénite brute a révélé que :

- ✓ L'adsorption est très rapide à faible concentration et la cinétique d'adsorption est bien décrite par le modèle du pseudo-second ordre.
- ✓ L'adsorption augmente avec l'augmentation du pH de la solution.
- ✓ La quantité adsorbée diminue avec l'augmentation de la masse d'adsorbant.
- ✓ La quantité de colorant éliminée est défavorisée avec l'augmentation de la température.
- ✓ L'étude thermodynamique a relevé que le processus d'adsorption du colorant sur la mordénite est exothermique et spontané.
- ✓ L'équilibre d'adsorption suit le modèle de Langmuir est les prévisions données par ce modèle sont en accord avec les résultats expérimentaux.
- ✓ L'adsorption du colorant cationique se fait essentiellement par échange ionique sur la surface externe de la zéolithe, ce qui explique les faibles capacités d'adsorptions.

D'autre part, cette étude a montré que les traitements d'activation entrepris (malgré leurs efficacités sur des zéolites commerciales) n'induisent pas de changement notable sur la

structure et la composition de la zéolithe brute, expliquant ainsi le fait que les capacités d'adsorption ne sont pas améliorées.

Résumé

Dans le but de mieux comprendre le mécanisme d'élimination du bleu de méthylène qui dépend de la structure et la morphologie de la zéolithe naturelle de Bejaia, en premier lieu la zéolithe proposée a été traitée par des différents lavages qui sont : un traitement acide, basique, un échange ionique et enfin une calcination. Puis, sont caractérisées par différentes méthodes telles, que l'analyse par la spectroscopie infrarouge IR, la diffraction des rayons X. Deuxièmement on a étudié l'influence des paramètres expérimentaux sur l'adsorption des zéolites, les résultats ont montré que l'élimination du bleu de méthylène par la mordenite naturelle est plus importante à des concentrations faibles, et très rapide pour atteindre l'équilibre. L'augmentation de la concentration du solide fait diminuer la quantité adsorbée ; ainsi que l'effet de pH qui montre une meilleure adsorption à des pH basiques. L'augmentation de la température défavorise l'adsorption. La cinétique d'adsorption est modélisée par le modèle de second ordre. L'allure d'isotherme d'adsorption sont du type L, La modalisation des isothermes d'adsorption ont été réalisées par les méthodes linéaires afin de trouver tous les paramètres des modèles testés. Les résultats expérimentaux sont bien représentés par le modèle de Langmuir.

Summary

In order to understand the mechanism of methylene blue removal which depends on structure and morphology of the natural zeolite of Bejaia, in first place the proposed zeolite was treated by different washings which are: an acid treatment, basic treatment, an ionic exchange and finally a calcination. Then, are characterized by different methods such as infrared spectroscopy, X-ray diffraction. Secondly, we studied the influence of experimental parameters on the adsorption of zeolites. The results showed that the elimination of methylene blue by natural mordenite is more important at low concentrations, and very quick to reach equilibrium. The increase in the concentration of the solid reduces the adsorbed amount, whereas adsorption is supported at higher values of the pH. The increase in temperature decreases adsorption. The kinetics of adsorption is modeled by the second order model. The shape of the isotherm of adsorption are of the L type. The modalisation of the isotherms of adsorption were carried out by the linear methods in order to find all the parameters of the models tested. The experimental results are well represented by the Langmuir model.