

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



جامعة بجاية
Tasdawit n Bgayet
Université de Béjaïa

Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés
Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux et Catalyse, Faculté des Sciences Exactes,
Université de Bejaia

THÈSE
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTORAT

Domaine : Sciences et Techniques Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie des Procédés

Présentée par

KASMI Taous

Thème

*Elimination de composés phyto-sanitaires en phase aqueuse sur solides
de type alumino-silicates poreux modifiés (zéolithes et/ou argiles).*

Soutenue le : 14/12/2021 à la salle de soutenance N°2 à 09H :

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom

Grade

Mme KOUACHI Kahina

Professeur

Univ. de Bejaia

Présidente

Mr SOUALAH Ahcène

Professeur

Univ. de Bejaia

Rapporteur

Mme BATONNEAU-GENER Isabelle

MC/HDR

Univ. de Poitiers

Co-Rapporteur

Mr BOUDRAHEM Farouk

Professeur

Univ. de Bejaia

Examineur

Mr RIDA Kamel

Professeur

Univ. de Jijel

Examineur

Année Universitaire : 2020/2021

Dédicace

Je dédie ce travail de thèse :

A mes filles

Elyne et Alice

Remerciements

Ce travail de recherche est le résultat d'une collaboration entre : le *Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux et Catalyse (LPCMC), Faculté des Sciences Exactes, Université de Bejaia (Algérie)* et l'*Institut de Chimie des Milieux et des Matériaux (IC2MP) de l'Université de Poitiers (France)*.

Je tiens à remercier en premier lieu, mes deux directeurs de thèse, Monsieur **A.SOUALAH** professeur à l'Université de Bejaia et Madame **I. BATONNEAU-GENER** Maître de conférences HDR à l'Université de Poitiers, pour m'avoir accueilli au sein de leurs équipes de recherches respectives et de m'avoir fait confiance. Je leur fais part de toute ma reconnaissance pour leur patience, leur disponibilité permanente, leurs conseils, tout le savoir qu'ils m'ont transmis et leurs qualités humaines qui ont contribué à l'accomplissement de ce travail. Pour tout cela, sincèrement, je suis très honorée de les avoir eus comme directeurs de thèse, et je leur témoigne ma plus profonde gratitude et mon immense respect.

Je voudrais remercier les membres de jury d'avoir accepté d'examiner et juger ce travail de thèse :

- Madame **K. KOUACHI**, Professeur à l'Université A/Mira– Bejaia, en tant que présidente ;
- Monsieur **F. BOUDRAHEM**, Professeur à l'Université A/Mira–Bejaia, en qualité d'examineur ;
- Monsieur **B. HAMDI**, Professeur à l'Université ENSSMAL/USTHB, Alger, en qualité d'examineur ;

Je tiens aussi à remercier le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique Algérien et le Ministère des Affaires Etrangères Français pour le soutien financier, à travers le projet TASSILI. Par la même occasion, Je voudrais remercier Messieurs **S. MIGNARD** et **M. CHATER** de m'avoir aidée dans les démarches administratives et je leur fais part de toute ma reconnaissance pour leur disponibilité, services et gentillesse.

J'adresse également tous mes remerciements aux personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail de thèse :

Monsieur **J-D. COMPAROT**, Technicien à l'IC2MP, pour les analyses infrarouges et

adsorption d'azote, et aussi pour sa sympathie, sa gentillesse et sa générosité.

Je voudrais remercier également mes amis et camarades de l'IC2MP, **Zennab, Ghizlane, Laila, Lili, Eliana, Celine, Amir, Joakim, Soumaya, Francis et Modibo** avec lesquels j'ai passé des moments agréables et aussi pour leurs aides, ce qui ma permis de m'adapter très facilement.

Je remercie également mes amis et camarades doctorants de l'Université de Bejaia, Ghania, **Farida, Dihya, Souad, Karima, Zahia, Nourrdine, Yacine, Hania, Sabrina, Keltoume et Fatima**, avec lesquels j'ai travaillé, côtoyé pendant de longues années et pour lesquels j'ai une grande amitié.

Je remercie aussi tous les Techniciens de l'Université de Bejaia en particulier, Mme. **BRADAY, Wahiba, Kahina, Yasmina et Mr. BOUHALI.**

Enfin, je tiens à remercier mon mari, mes parents, mes frères, ma sœur, ma belle-famille, mes oncles, mes tantes et mes grands-parents, pour leur soutien et leur patience.

Chapitre I : Partie bibliographique

Figure 1. Assemblage d'unités de construction primaires tétraédrique.....	6
Figure 2. Succession de tétraèdres	6
Figure 3. Exemples de quelques unités secondaires formées par assemblage de tétraèdres ...	7
Figure 4. Formation de la structure Faujasite.....	9
Figure 5. Structure de la zéolithe Mordenite	10
Figure 6. Structure de la zéolithe Beta avec les deux polymorphes (a) et (b)	12
Figure 7. Structure de la zéolithe MFI (ZSM-5) avec le système à canaux droits (a) et le système à canaux zigzags (b).....	13
Figure 8. Les différents sites acides des zéolithes, (a) hydroxyles pontés, (b) groupements silanols, (c) groupement aluminique extra-réseau hydroxylées, (d) site acide de Lewis.....	15
Figure 9. Paramètres influençant la force des sites acides protoniques des zéolithes.....	15
Figure 10. Modèle des hydroxyles pontés des zéolithes	16
Figure 11. Sites cationiques de la Faujasite	17
Figure 12. Emplacement des sites cationiques dans la Mordenite.....	18
Figure 13. Emplacement des sites cationiques dans la ZSM-5.....	18
Figure 14. Formation de nids hydroxyles par traitement de désalumination en milieu acide.....	22
Figure 15. Représentation d'un feuillet phyllosilicate de type 2:1	27
Figure 16. Classification de GILLES des isothermes et les sous-groupes de chaque classe.....	38
Figure 17. Classification des pesticides selon les propriétés physicochimique	43

Chapitre II : Matériels et méthodes

Figure 1. Structure chimique du bleu de méthylène	62
Figure 2. Structure chimique du mésosulfuron-méthyle	63
Figure 3. Classification de l'IUPAC des isothermes de physisorption.....	67
Figure 4. Détermination du volume microporeux et de la surface externe par la méthode t-plot.....	70
Figure 5. Relation entre le rayon Kelvin r_k et le rayon des pores r_p dans un mésopore cylindrique.....	72
Figure 6. Schéma de calcination.....	75

Figure 7. Dispositif expérimental du traitement post-synthèse.....77

Chapitre III : Adsorption du bleu de méthylène par des aluminosilicates (zéolithes et bentonite)

Figure 1. Diffractogrammes des zéolithes de type Faujasite.....83

Figure 2. Diffractogrammes de la zéolithe HBEA.....85

Figure 3. Diffractogrammes de la zéolithe ZSM-5.....85

Figure 4. Diffractogrammes de la bentonite.....86

Figure 5. Micrographie des différentes zéolithes ; (a) : HFAU(2,9), (b) : HFAU (16,6) et (c) : HFAU(30).....87

Figure 6. Image MEB de la zéolithe HBEA.....88

Figure 7. Images MEB de la zéolithe HZSM-5.....88

Figure 8. Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et de désorption (symboles creux) de N₂ à 77 K des zéolithes Faujasites (les isothermes sont décalées de + 50).....90

Figure 9. Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et de désorption (symboles creux) de N₂ à 77 K des zéolithes HBEA et HZSM-590

Figure 10. Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et de désorption (symboles creux) de N₂ à 77 K de la bentonite.....91

Figure 11. Effet du temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption du BM par les zéolithes et la bentonite95

Figure 12. Effet de la concentration de l'adsorbant sur l'évolution du taux d'adsorption du BM96

Figure 13. Effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène98

Figure 14. Diffusion Intra-particulaire102

Figure 15. Modélisation de Langmuir (ligne continue) des isothermes d'adsorption BM par les zéolithes HFAU et bentonite (T = 25 °C, dose d'adsorbant = 0,5 g L⁻¹, pH = 7).....105

Figure 16. Relation entre les q_{max} et le nombre de sites acides de Bronsted des zéolithes FAU..... 107

Chapitre IV : Adsorption du mésosulfuron-méthyle par des zéolithes hiérarchisées

Figure 1. Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et de désorption (symboles ouverts) d'azote à 77 K des zéolithes mères et modifiées HY(30) (a) et HY(16,6) (b).....	120
Figure 2. Distribution de la taille des mésopores (BJH) des zéolithes mères et modifiées HY(30) (a) et HY(16,6) (b) (les distributions sont décalées de + 0,005 pour la HY(30))....	121
Figure 3. Diffractogrammes de la zéolithe HY(30) et ses dérivées.....	122
Figure 4. Spectres infrarouges des zéolithes HY avant (ligne continue) et après (ligne discontinue) adsorption de la pyridine à 150 °C.....	124
Figure 5. Effet de masse de l'adsorbant sur le taux d'adsorption du MM (pH = 6, tps = 24 h) par la zéolithe HY (16.6).....	127
Figure 6. Effet du pH sur la déprotonation des zéolithes HY.....	129
Figure 7. Effet du pH sur l'adsorption du Mésosulfuron-méthyle par les zéolithes HY.....	130
Figure 8. Liaison hydrogène entre Mésosulfuron-méthyle et sites acides de Brønsted des zéolithes.....	131
Figure 9. Effet du temps de contact et de la concentration initial du MM	134
Figure 10. Effet de l'acidité de Lewis sur la constant de vitesse K_2 et le facteur d'équilibre R_w	138
Figure 11. Isothermes d'adsorption du MM sur les zéolithes HY. Model de Freundlich en trait plein.....	139
Figure 12. Corrélation entre la constant de Freundlich K_F , la quantité adsorbée et l'acidité de Lewis des zéolithes HY.	141
Figure 13. Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K des zéolithes mères et modifiées de type Mordenites (les isothermes sont décalés de + 100).....	145
Figure 14. Distribution de la taille des mésopores (BJH) des zéolithes Mordenites (les distributions sont décalées de + 0,05).....	146
Figure 15. Diffractogrammes de la zéolithe MOR et ses dérivées.....	147
Figure 16. Spectres infrarouges de la zéolithe Mordenite et ses dérivées.....	150
Figure 17. Effet du temps de contact sur l'adsorption du MM par les zéolithes Mordenites modifiées.....	152
Figure 18. Isothermes d'adsorption du MM sur les zéolithes Mordenites	155
Figure 19. Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K des zéolithes mères et modifiées beta.....	158

Figure 20. Distribution de la taille des mésopores (BJH) des zéolithes beta (les distributions sont décalées de + 0,02).....**159**

Figure 21. Effet du temps de contact sur l'élimination du MM par les zéolithes beta.**162**

Figure 22. Isothermes d'adsorption du MM sur les différentes zéolithes beta**166**

Figure 23. Comparaison des taux d'adsorption (abattement) des zéolithes.....**167**

Chapitre I : Partie bibliographique

Tableau 1. Effet du pH de la solution sur l'adsorption des polluants par différents adsorbants.....32

Tableau 2. Effet de la température sur l'adsorption de divers polluants par divers adsorbants.....34

Tableau 3. Les principaux groupes chromophores et auxochromes des colorants.....41

Tableau 4. Classification de quelques pesticides selon l'application.....45

Tableau 5. Elimination de pesticides par différents adsorbants.47

Chapitre II : Matériels et méthodes

Tableau 1. Principales caractéristiques du bleu de méthylène.62

Tableau 2. Principales caractéristiques du mésosulfuron-méthyle.....63

Tableau 3. Principales caractéristiques des zéolithes utilisées.....64

Tableau 4. Principales caractéristiques de la bentonite utilisée (Fiche technique du produit).....65

Chapitre III : Adsorption du bleu de méthylène par des aluminosilicates (zéolithes et bentonite)

Tableau1. Comparaison des positions des pics de diffraction des rayons X de la zéolithe HFAU.....84

Tableau 2. Composition chimique de la bentonite.....89

Tableau 3. Caractéristiques texturales et acidités des adsorbants.....91

Tableau 4. Paramètres du Pseudo-premier-ordre et Pseudo-second-ordre.....100

Tableau 5. Paramètres du modèle intra-particulaire pour les différentes concentrations initiales.....104

Tableau 6. Différents paramètres du modèle de Langmuir106

Tableau 7. Comparaison des capacités d'adsorption avec l'acidité de Bronsted et la mésoporosité107

Tableau 8. Comparaison des capacités d'adsorption du BM de divers adsorbants108

Chapitre IV : Adsorption du mésosulfuron-méthyle sur des zéolithes hiérarchisées

Tableau 1. Propriétés texturales des zéolithes HY.....	121
Tableau 2. Propriétés Acides des zéolithes HY	126
Tableau 3. Les constantes cinétiques de l'adsorption du MM par les zéolithes HY	135
Tableau 4. Valeurs des constantes de Freundlich des zéolithes HY.....	140
Tableau 5. Valeurs des constantes de Fowler-Guggenheim des zéolithes HY	143
Tableau 6. Propriétés texturales des zéolithes Mordenites.....	146
Tableau 7. Propriétés Acides des zéolithes Mordenites.....	148
Tableau 8. Les constantes cinétiques de l'adsorption du MM par les zéolithes Mordenites.....	153
Tableau 9. Valeurs des constantes de Freundlich des zéolithes Mordenites.....	156
Tableau 10. Valeurs des constantes de Fowler-Guggenheim des zéolithes Mordenites....	156
Tableau 11. Propriétés texturales des zéolithes beta.....	159
Tableau 12. Propriétés Acides des zéolithes beta.....	160
Tableau 13. Les constantes cinétiques de l'adsorption du MM par les zéolithes beta.....	163
Tableau 14. Valeurs des constantes de Freundlich des zéolithes beta.....	166
Tableau 15. Valeurs des constantes de Fowler-Guggenheim des zéolithes beta.....	166
Tableau 16. Propriétés texturales et acides des zéolithes utilisées.....	168

LISTE DES FIGURES**LISTE DES TABLEAUX**

INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre I : Partie bibliographique.....	4
I. Généralités sur les solides aluminosilicatés.....	5
I.1. Les zéolithes.....	5
I.1.1. Structure de la Faujasite.....	8
I.1.2. Structure de la Mordenite.....	10
I.1.3. Structure de la zéolithe beta.....	11
I.1.4. Structure de la zéolithe ZSM-5 de type structural MFI.....	12
I.1.5. Propriétés acides des zéolithes	13
I.1.6. Activité des zéolithes.....	15
I.1.7. Localisation des sites d'adsorption des zéolithes.....	16
I.1.8. Caractère hydrophobe-hydrophile des zéolithes	19
I.1.9. Modification post-synthèse des zéolithes.....	19
I.1.9.1. Désalumination.....	21
I.1.9.2. Désilication.....	24
I.2. Les argiles.....	26
I.2.1. La bentonite.....	28
II. Adsorption.....	29
II.1. Paramètres affectant l'adsorption des polluants.....	30
II.1.1. Effet du pH de la solution.....	30
II.1.2. Effet de la concentration initiale du polluant.....	33
II.1.3. Effet de la température sur l'adsorption.....	34
II.1.4. Effet de la quantité d'adsorbant, de la vitesse d'agitation et du temps de contact.....	35
II.2. Cinétique et mécanisme d'adsorption.....	36
II.3. Equilibre et mécanisme d'adsorption en phase liquide.....	37
II.3.1. Modèle de Langmuir	38
II.3.2. Modèle de Freundlich.....	39
II.3.3. Modèle de Fowler Guggenheim.....	39
III. Polluants organiques.....	40
III.1. Colorants.....	41
III.2. Pesticides.....	43

Références	48
Chapitre II : Matériels et méthodes.....	61
I. Matériels et réactifs utilisés.....	62
I.1. Réactifs.....	62
I.1.1. Bleu de méthylène (BM).....	62
I.1.2. Mésosulfuron-méthyle (MM).....	63
I.2. Adsorbants.....	64
I.2.1. Zéolithes.....	64
I.2.2. Bentonite.....	64
II. Caractérisation des adsorbants.....	65
II.1. Fluorescence X.....	65
II.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	66
II.3. Adsorption-désorption du diazote à 77 K.....	66
II.3.1. Détermination des caractéristiques texturales.....	68
II.3.1.1. Méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	68
II.3.1.2. Méthode De boer ou la méthode t-plot.....	69
II.3.1.3. Méthode Barrett–Joyner–Halenda (BJH).....	71
II.4. Acidité de Bronsted et acidité de Lewis.....	73
III. Préparation des adsorbants et des adsorbats.....	74
III.1. Adsorbants.....	74
III.1.1. Calcination des adsorbants.....	74
III.1.2. Tamisage.....	75
III.2. Adsorbats.....	75
III.2.1. Bleu de Méthylène.....	75
III.2.2. Mésosulfuron-Méthyle.....	76
IV. Modification post-synthèse.....	76
IV.1. Modification des zéolithes par désilication.....	76
IV.2. Modification des zéolithes par désalumination.....	78
V. Application des zéolithes mères et modifiées dans l'adsorption du bleu de méthylène et du mésosulfuron-méthyle.....	78
V.1. Protocole expérimentale.....	78
V.2. Paramètres étudiés.....	78
Références.....	79

Chapitre III: Adsorption du bleu de méthylène par des aluminosilicates (zéolithes et bentonite).....	81
Introduction.....	82
I. Caractérisation structurale et texturale.....	83
I.1. Caractérisation par diffraction des rayons X	83
I.1.1. HFAU (HY).....	83
I.1.2. HBEA.....	84
I.1.3. HZSM-5.....	84
I.1.4. Bentonite.....	84
I.2. Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB).....	86
I.2.1. HFAU(HY).....	86
I.2.2. HBEA	87
I.2.3. HZSM-5	88
I.3. Fluorescence X et Adsorption-désorption de diazote à 77 K	89
II. Adsorption du bleu de méthylène par les différents adsorbants.....	92
II.1. Protocole expérimentale.....	92
II.2. Effet des paramètres expérimentaux.....	93
II.2.1. Effet du temps de contact et de la concentration initiale de colorant.....	93
II.2.2. Effet de la masse de l'adsorbant.....	96
II.2.3. Effet du pH	97
III. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	98
IV. Isothermes d'adsorption.....	105
V. Conclusion.....	108
Références.....	110

Chapitre IV : Adsorption du mésosulfuron-méthyle par des zéolithes à larges pores hiérarchisées.....	114
---	------------

Introduction.....	115
I. Elimination du mésosulfuron-méthyle par la zéolithe HY	116
I.1. Modification poste synthèse des zéolithes HY.....	116
I.1.1. Modification par traitement alcalin.....	116
I.1.2. Modification par traitement acide.....	117
I.2. Caractérisation des adsorbants.....	117
I.2.1. Adsorption-désorption du diazote à 77 K	117

I.2.2. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	122
I.2.3. Caractérisation de l'acidité	123
I.3. Adsorption du mésosulfuron-méthyle	126
I.3.1. Effet de la masse de l'adsorbant.....	127
I.3.2. Effet du pH sur la déprotonation de la zéolithe HY.....	128
I.3.3. Effet du pH de la solution sur l'adsorption du mésosulfuron-méthyle.....	129
I.3.4. Effet du temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption du MM.....	131
I.4. Equilibre d'adsorption.....	138
II. Elimination du MM par des zéolithes de type Mordenite.....	143
II.1. Modification poste synthèse des zéolithes.....	143
II.2. Caractérisations texturales.....	144
II.2.1. Adsorption-désorption du diazote à 77 K	144
II.2.2. Caractérisation par DRX.....	146
II.2.3. Caractérisation de l'acidité.....	147
II.3. Adsorption du mésosulfuron-méthyle par les zéolithes Mordenites.....	150
II.3.1. Effet du temps de contact et modélisation de la cinétique d'adsorption du MM.....	150
II.3.2. Equilibre d'adsorption.....	153
III. Elimination du MM par la zéolithe beta.....	156
III.1. Modification poste synthèse des zéolithes beta.....	156
III.2. Caractérisations des adsorbants.....	157
III.2.1. Adsorption-désorption du diazote à 77 K	157
III.2.2. Caractérisation de l'acidité.....	159
III.3. Adsorption du mésosulfuron-méthyle par les zéolithes beta.....	161
II.3.1. Effet du temps de contact et modélisation de la cinétique d'adsorption du MM.....	161
III.3.2. Equilibre d'adsorption.....	164
IV. Comparaison des résultats	167
V. Conclusion.....	168
Références	171
Conclusion générale et perspectives.....	175

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Les ressources en eau douce sont essentielles pour l'homme qui les sollicite fortement et considérées par certains inépuisables alors qu'elles pourraient manquer d'une façon considérable suite à la pollution qui est une des conséquences environnementales majeures. La révolution industrielle au cours des dernières décennies a été bénéfique dans de nombreux aspects, mais en même temps, elle a gravement affecté l'environnement par ses rejets et qui constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine. Les industries textiles, en particulier, sont de grands consommateurs d'eau et libèrent une bonne quantité de colorants dans leurs effluents. Cette dernière peut toucher les eaux de surface voir souterraines. Les colorants, même à faible concentration causent de sérieux problèmes en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité, ils affectent la vie aquatique, mais aussi la santé de l'homme par des effets mutagènes et carcinogènes. En plus ils sont visuellement détectés et esthétiquement déplaisants. L'industrie n'est pas la seule source de pollution, l'agriculture intensive actuelle est aussi responsable de cette dégradation, par une pollution liée à la dissémination des intrants agricoles que sont les produits phytosanitaires, les engrais minéraux azotés et phosphatés ou encore les effluents d'élevage. Les pesticides et leurs dérivés sont parmi les produits chimiques organiques les plus persistants et les plus dangereux. Leurs quantités ne cessent d'augmenter dans l'environnement et se trouvent présents dans diverses ressources en eau en raison de l'expansion des pratiques agricoles. Ces produits phytopharmaceutiques provoquent une dégradation de l'environnement et atteignent souvent l'organisme humain par exposition direct ou par ingestion d'un aliment traité par des pesticides ou tout simplement par consommation d'eau minérale. L'impact des dangers causés par ces produits est plus important dans les pays en voie de développement en raison d'un manque de réglementation, d'organismes de surveillance, d'une insuffisance d'instruction des agriculteurs et d'accès aux systèmes d'information. De nombreux pesticides ont été interdits ces dernières années en raison de leur persistance dans l'environnement. Ils ont été remplacés par de nouvelles molécules, moins stables, mais peu de données sont disponibles sur le devenir de ces composés dans l'environnement. Certaines études ont mis en évidence que la pollution par les produits phytosanitaires touche à la fois les villes et les campagnes. D'autres ont montré qu'il était important de connaître les produits de dégradation des pesticides, qui sont parfois plus toxiques et plus persistants que le composé d'origine. De plus, il semble essentiel de déterminer la toxicité et le devenir de tous les composés épandus sur les surfaces agricoles, et

non uniquement ceux de la substance active, qui ne représente qu'un faible pourcentage de produit épandu.

La pollution est donc devenue le problème qui concerne chaque individu, et le développement des technologies et procédés pour la dépollution de l'eau est un élément crucial et c'est la préoccupation primordiale des chercheurs dans le secteur de l'environnement. L'enjeu le plus important est celui de trouver des procédés efficaces, ne produisant pas de pollution secondaire et surtout qui sont moins coûteux. L'adsorption est un centre d'intérêt car c'est une méthode efficace pour l'élimination des polluants de nature organiques ou inorganiques, et elle n'est pas coûteuse, c'est un procédé physique qui nécessite pas l'utilisation de produits chimiques. L'adsorption se fait avec l'utilisation de matériaux appelés adsorbants et qui peuvent être régénérés par désorption. Actuellement l'objectif des chercheurs dans le domaine de l'environnement est de trouver des adsorbants efficaces et surtout à bas prix.

Les adsorbants les plus utilisés sont les Charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices et les alumines activées. Les zéolites sont très intéressantes en tant qu'adsorbants car elles offrent plusieurs possibilités en termes de surface spécifique, de taille de pores, de rapport Si/Al, d'acidité et de stabilité thermique élevée. L'efficacité des zéolithes est liée à leurs surfaces spécifiques et au diamètre de leurs pores. En plus d'une microporosité unique et régulière et de sites fortement acides, leurs propriétés peuvent être contrôlées soit lors de leur synthèse, soit par des traitements post-synthèse. L'utilisation de zéolithes hiérarchisées contenant un réseau de mésopores auxiliaires interconnectés au cadre microporeux existant permet de réduire la restriction de diffusion qui se produit pour les molécules volumineuses à l'intérieur des micropores. Il existe une grande variété de méthodologies ascendantes et descendantes pour préparer les zéolithes hiérarchisées. La plus simple est l'approche descendante qui consiste en une modification post-synthèse de l'échantillon de zéolithe mère microcristalline par des traitements alcalins et /ou acides. Le traitement à l'acide conduit à la désalumination de la charpente zéolitique et par conséquent à la diminution de la quantité de l'acidité de Brønsted. Les traitements alcalins conduisent à une désilication de la charpente sans extraction de l'atome d'aluminium. L'amélioration de la diffusion moléculaire des sites acides de Brønsted dans les zéolithes hiérarchisées conduit à une augmentation significative de leur activité et sélectivité, les zéolithes mésoporeuses hiérarchisées peuvent héberger de grandes molécules hôtes.

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres :

- Le **premier chapitre** est consacré à la présentation du contexte de l'étude et les solutions proposées. Après un bref rappel sur les généralités des zéolithes, en particulier les zéolithes à large pores, l'attention sera portée sur les principales méthodes post-synthèse de l'hierarchisation de la porosité des zéolithes et l'influence de la présence d'une porosité secondaire sur les performances de ces matériaux.
- Le **deuxième chapitre** est consacré à la démarche expérimentale et à la description des méthodologies, des appareils utilisés et les méthodes de préparation des adsorbants.
- Le **troisième chapitre** présente les résultats obtenus après caractérisation des différents adsorbants sur l'effet de la structure et de l'acidité de Bronsted lors de l'élimination d'un colorant cationique représenté par le Bleu de méthylène (BM).
- Le **quatrième chapitre** est consacré à l'étude cinétique, à l'équilibre d'adsorption et à l'optimisation des paramètres expérimentaux influençant ainsi l'adsorption d'un herbicide représenté par le mésosulfuron-méthyle MM.

Enfin, nous terminerons par une conclusion où nous ferons le bilan des résultats obtenus et nous proposerons quelques perspectives.

Chapitre I : Partie bibliographique

Cette partie bibliographique a pour but de cerner le sujet et de donner un certain nombre de renseignements relatifs à la problématique du sujet traité. Dans un premier temps, une présentation du contexte de l'étude sera menée sur les zéolithes, sur leurs propriétés structurales et texturales ainsi que des généralités sur les argiles seront présentées. Ensuite, le principe du procédé d'adsorption en milieu aqueux sera décrit ainsi que son mécanisme. Et en fin, des généralités sur les polluants organiques en particulier les pesticides et les colorants seront présentées également.

I. Généralités sur les solides aluminosilicatés

Les aluminosilicates sont des minéraux cristallins appartenant au groupe des silicates dans lesquels certains atomes de silicium Si sont remplacés par des atomes d'aluminium Al. La substitution du tétraèdre $(\text{SiO}_4)^{4-}$ par l'anion tétraédrique $(\text{AlO}_4)^{5-}$ entraîne un déficit de charge positive qui est compensé par des cations afin d'assurer la neutralité électrique de la structure. La structure cristalline des aluminosilicates peut être imaginée comme une charpente de macro-anions à extension indéfinie dans laquelle les cations de compensation sont dispersés. Cet empilement de macro-anions crée une charpente rigide et conduit à deux sortes de structures : Les phyllosilicates à laquelle appartiennent les argiles (structure en feuillets) caractérisé par un motif de macro-anions bidimensionnelle et les tectosilicates à laquelle appartiennent les zéolithes caractérisées par un motif de macro-anions tridimensionnels (cages et canaux) [1, 2].

I.1. Les zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins appelées aussi tamis moléculaires, elles sont définies comme étant des solides microporeux appartenant à la famille des tectosilicates. Leur première découverte remonte à environ 260 ans par Crönstedt, un minéralogiste suédois qui leurs donna le nom de *zéolithes* dérivé du mot grecs *zeolithos* (pierre qui bout) après avoir constaté que la zéolithe qu'il a découvert (stilbite) gonflait quand elle est chauffée à cause de sa teneur en eau élevée. L'impureté des zéolithes naturelles a limité leur utilisation dans les domaines industriels, c'est pour cela que les zéolithes synthétiques dès leur première apparition entre 1930 et 1960 ont trouvé une large application dans différents domaines comme l'adsorption, la catalyse et l'échange ionique. La créativité des spécialistes de synthèse des zéolithes à beaucoup évoluée de sorte que l'ajustement de leurs propriétés est devenu possible, ceci a donné naissance à beaucoup de zéolithes synthétiques qui n'ont pas d'équivalent naturel [1]. Structurellement, elles sont très complexes, on peut les considérer comme étant des polymères inorganiques constituant un réseau tridimensionnel poreux résultant de l'assemblage d'unités de construction primaire (PBU, Primary Building Unit) ou, chaque unité est d'une géométrie tétraédrique. Les tétraèdres formés TO_4 (T = Si ou Al) sont reliés les uns aux autres par le partage d'un atome d'oxygène, Chaque atome d'oxygène formant les sommets de ces tétraèdres, est relié à deux atomes d'éléments T trivalents (Al) ou tétravalents

(Si) situés au centre du tétraèdre. L'enchaînement des tétraèdres O-T-O-T-O est illustré sur la Figure 1.

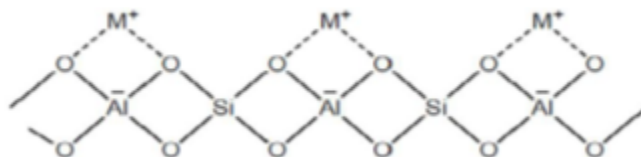


Figure 1. Assemblage d'unités de construction primaires tétraédrique

Cet assemblage de tétraèdres forme les unités secondaires de construction (SBU, Secondary Building Unit) qui constituent les zéolithes. L'alternance de tétraèdres AlO_4^- est énergétiquement impossible selon la règle de Loewenstein, on peut donc avoir une succession de tétraèdres SiO_4 ou SiO_4 suivi de AlO_4^- (Figure 2) [3]. La présence d'atomes d'aluminium procure aux zéolithes une charge négative, elles sont représentées par la formule chimique globale suivante : $\text{M}_{x/n}(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y$

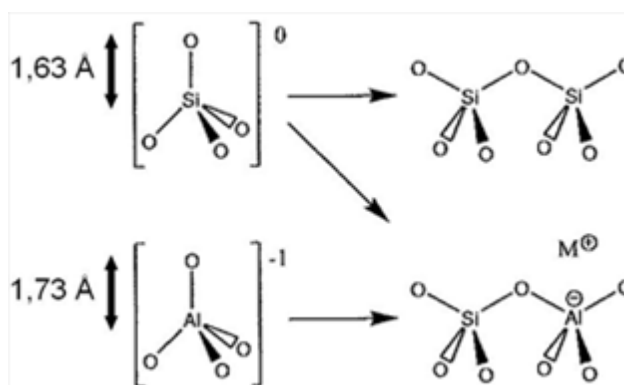


Figure 2. Succession de tétraèdres

Où n est la valence du cation M , x et y est le nombre total de tétraèdres par maille élémentaire. Le cation M peut être un élément alcalin, alcalino-terreux, métal de transition, un ion ammonium ou bien un proton. Dans le cas des zéolithes synthétiques Na^+ est souvent le cation de compensation. Ce dernier sert à compenser la charge négative de la charpente minérale des zéolithes. Actuellement, le terme zéolithe avec le développement de leur synthèse est élargi à tout solide microporeux cristallisé à base d'oxyde de silicium dont une partie des atomes de silicium est remplacée par des atomes d'éléments trivalents (Al, Fe, B, Ga...), tétravalents (Ge, Ti, Zr...) ou pentavalents (P, As) [4]. Les zéolithes sont connues par

leur rapport atomique Si/Al (y/x) qui peut varier de 1 à l'infini et qui joue un rôle dans leur hydrophobicité et leur acidité intrinsèque [1].

Les différentes structures zéolitiques se forment par la combinaison des tétraèdres qui forment les unités secondaires de construction (Secondary Building Unit, SBU) qui à leur tour se combinent pour former les mailles élémentaires (CBU, Composite Building Unit) de chaque zéolithe. Par exemple, la combinaison de huit tétraèdres forme un cube ou double four-ring (d4r) et la combinaison de douze tétraèdres forme un prisme hexagonal ou double six-ring (d6r), la Figure 3 donne quelques exemples des différentes formes qui peuvent être obtenues. Toutes les zéolithes ayant la même maille élémentaire ont le même type de structure auquel l'association internationale des zéolithes « IZA » attribue un code composé de trois lettres majuscules, par exemple FAU veut dire Faujasite, MOR c'est Mordenite, BEA c'est la zéolithe beta...etc. Dans le cas des zéolithes avec défauts de structure comme la zéolithe beta, un astérisque est ajouté devant le code mnémotechnique, et si la structure de la zéolithe est interrompue un tiret et placé après le code.

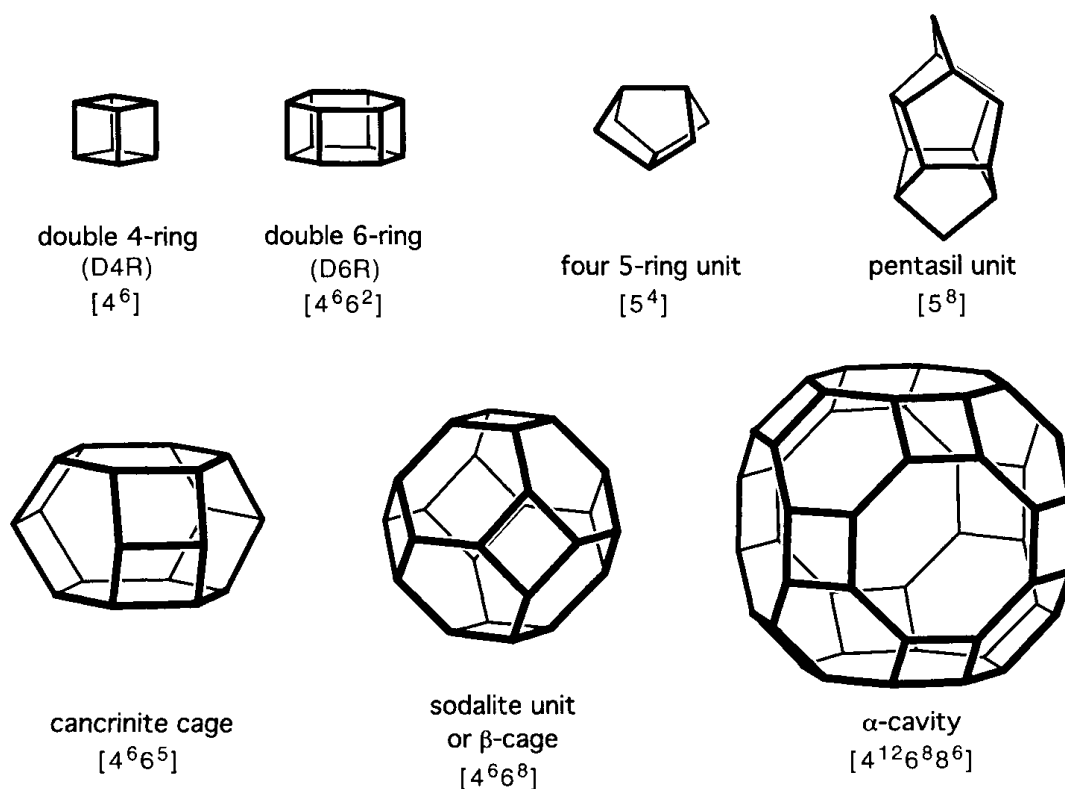


Figure 3. Exemples de quelques unités secondaires formées par assemblage de tétraèdres [5].

La classification des zéolithes peut se faire selon leurs structures mais aussi selon leurs porosités qui est ordonnée et régulière conduisant à des canaux, des cages et des cavités répartis de façon périodique dans l'espace, ces pores sont souvent occupés par les molécules d'eau et les cations qui compensent la charge négative des zéolithes dont cette dernière provient des aluminiums tétravalents. La surface spécifique de ces matériaux peut atteindre jusqu'à $900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ et leur volume poreux total peut atteindre $0,5 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ pour les structures très ouvertes comme la Faujasite. Thermiquement, elles sont très stables, et peuvent supporter des températures supérieures à 700°C .

La structure poreuse des zéolithes dans laquelle sont situés la plupart des centres actifs est très intéressante pour le domaine d'adsorption dont le processus nécessite la diffusion des molécules dans les micropores des zéolithes qui dépend d'une part des conditions opératoires et d'une autre part de la taille, de la forme des cages et canaux et ainsi de leurs ouvertures. Seuls les micropores ayant des ouvertures d'au moins 10 atomes T (Al et Si) et O, suffisamment larges pour autoriser cette diffusion, sont intéressants.

La plupart des zéolithes sont classées en trois catégories définies par le nombre d'atomes T (8, 10 ou 12 atomes) dans les ouvertures de pores les plus larges :

- Zéolithes à petits pores avec des ouvertures à 8 atomes T qui ont des diamètres libres de 0,3 à 0,45 nm (3 à 4,5 Å),
- Zéolithes à taille de pore intermédiaire avec des ouvertures à 10 atomes T ayant des diamètres libres de 0,45 à 0,6 nm (4,5 à 6 Å),
- Zéolithes à larges pores avec des ouvertures à 12 atomes T qui ont des diamètres libres de 0,6 à 0,8 nm (6 à 8 Å).

Dans ce manuscrit, nous présenterons la structure des zéolithes aluminosilicatées de tailles de pores différentes : la Faujasite Y (FAU), la Mordenite (MOR), la beta (*BEA) et la ZSM-5 (MFI).

I.1.1. Structure de la Faujasite

Les zéolithes synthétiques X et Y et la zéolithe naturelle Faujasite (le minéral Faujasite) ont toutes la même structure cristalline (Figure 4) appelée la structure Faujasite de formule chimique générale $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na})_{29} (\text{H}_2\text{O})_{240} [\text{Al}_{58} \text{Si}_{134} \text{O}_{384}]$ -FAU. La maille élémentaire est constituée par des rangées de cages formées par des tétraèdres de SiO_2 et

d' AlO_2 . Le réseau cristallin peut être décrit comme étant un empilement de cages sodalites (cages β) connectées entre elles par des prismes hexagonaux. Le diamètre interne des cages sodalites est de 6,6 Å et le diamètre des ouvertures est de 2,2 Å, seules les petites molécules comme celles de l'eau ou l'ammoniaque ont la possibilité de pénétrer à l'intérieur. Cette structure est très ouverte avec de grandes cavités appelées cages α qui communiquent entre elles par des ouvertures formées par 12 atomes d'oxygènes. Les supercages formées par cet empilement, ou cages α , ont un diamètre interne de 13 Å et un diamètre d'ouverture de 7,4 Å par lesquelles elles communiquent avec 4 autres supercages. Le réseau poreux constitué est tridimensionnel et la charpente ainsi créée est très rigide. Les Faujasites se situent parmi les zéolithes les plus poreuses avec un volume vide représentant environ 50% du volume total. Une maille élémentaire de Faujasite est constituée de 192 tétraèdres formant huit cages β et huit cages α [5].

La différence entre les zéolithes X et Y est le rapport Si/Al qui est de 1-1,5 pour la zéolithe X et de 1,5-3,0 pour la zéolithe Y, ce qui engendre une différence entre le nombre de cation de compensation qui résulte de la différence entre le nombre d'atomes d'Al.

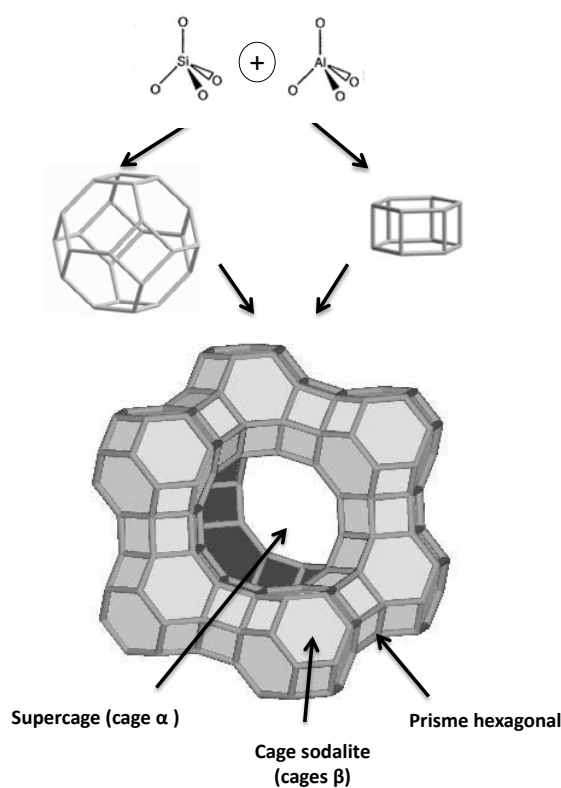


Figure 4. Formation de la structure Faujasite [5, 6]

I.1.2. Structure de la Mordenite

La Mordenite est un minéral cristallin découvert pour la première fois en 1864 par le minéralogiste canadien Henry How. Il lui a donné ce nom par rapport à la communauté de Morden, en Nouvelle-Écosse, au Canada. Le nom d'un autre minéral (ptilolite) identique à la Mordenite ainsi que ces analogues arduinite, ashtonite, flokite, pseudonatrolite et steelite ont été discrédités [7]. La première synthèse de la Mordenite est réalisée en 1927 par Leonard en utilisant du carbonate et du feldspath à une température de 473 K et sous une pression de 15,2 Bar, incubée pendant une semaine [8]. La méthode de synthèse la plus fiable est rapportée en 1948 par Barrer [9], et la vraie structure cristalline de la Mordenite a été résolue par Meier en 1961 sur une Mordenite de géométrie aristotypique Cmcm dont le cation de compensation est le sodium [10].

La Mordenite est une zéolithe à larges pores de formule chimique générale, $(\text{Na})_8(\text{H}_2\text{O})_{24} [\text{Al}_8 \text{Si}_{40} \text{O}_{96}] \text{-MOR}$. Le réseau tridimensionnel de sa structure est formé par l'intercroissance de chaînes à 5 anneaux reliées entre elles latéralement (Figure 5).

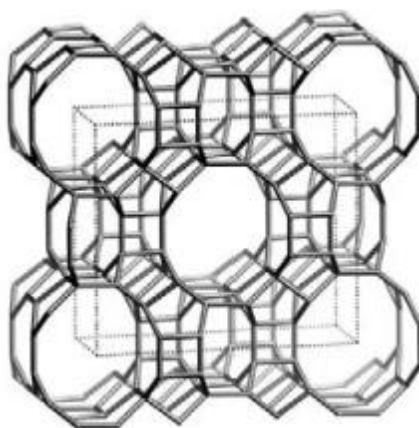


Figure 5. Structure de la zéolithe Mordenite [11].

Le système de pores résultant de cet empilement est unidimensionnel suivant la direction [001]. Le système microporeux de la Mordenite se compose de deux types de pores : le premier est sous forme de canaux avec des ouvertures à 12 atomes d'oxygène de forme elliptique dans la direction de l'axe c ($7,0 \times 6,5 \text{ \AA}$), connectés entre eux par des canaux secondaires avec des ouvertures à 8 atomes ($3,4 \times 4,8 \text{ \AA}$) suivant la direction [010] le long de la direction de l'axe b. Le deuxième système poreux est aussi constitué de canaux unidimensionnels avec des ouvertures à 8 atomes T ($2,6 \times 5,7 \text{ \AA}$) suivant la direction [001] [11, 12]. Ces petits canaux sont côte à côte avec les canaux à 12 atomes. Ils sont considérés

comme étant comprimés ou trop étroits. Cependant, ils sont inaccessibles aux molécules au-dessus de C_3 [13, 14]. La structure de la Mordenite a une géométrie orthorhombique de type Cmc m ($a = 18,1 \text{ \AA}$, $b = 20,5 \text{ \AA}$, et $c = 7,5 \text{ \AA}$), sa densité structurale (Framework density) est 17,2 atomes T par 1000 \AA^3 , cette valeur indique que la zéolithe a de larges pores et un volume poreux important. En effet la valeur de FD (Framework density) est liée au volume poreux total mais ne reflète pas la taille des ouvertures des pores, sachant que c'est cette dernière qui contrôle la diffusion des molécules à travers les canaux [11]. Les canaux avec les ouvertures à 8 atomes T ($2,6 \times 5,7 \text{ \AA}$) sont trop comprimés pour permettre la diffusion des molécules organiques polluantes, la diffusion ne peut avoir lieu qu'à travers les canaux avec les larges ouvertures à 12 atomes T ($7,0 \times 6,5 \text{ \AA}$). Pour cette raison, la Mordenite est considérée comme étant une zéolithe monodimensionnelle. Cette caractéristique limite l'utilisation de la Mordenite en adsorption car, la diffusion intrinsèque suivant une seule direction est trop lente comparée à une diffusion tridimensionnelle comme le cas de la zéolithe Faujasite. Pour les molécules organiques lourdes avec des tailles de particules proches des ouvertures des pores de la Mordenite, la diffusion est difficile et lente, les molécules se déplacent dans la surface interne sans se croiser comme une chaîne ordonnée de particules ce qui limite leur accessibilité à la majorité de la surface interne de la zéolithe. Cela peut même entraîner l'encrassement ou le blocage des pores. Cependant, le canal bloqué à proximité de son ouverture de pore devient complètement inaccessible [15].

I.1.3. Structure de la zéolithe beta

La zéolithe beta à laquelle l'association IZA a attribué le code BEA, est une zéolithe à larges pores avec une structure très complexe de formule générale $(Na)_7 [Al_7 Si_{57} O_{128}]$ -BEA. Elle est synthétisée pour la première fois par les chercheurs de Mobil, Wadlinger, Kerr et Rosinski en 1967 à partir d'un gel aluminosilicaté en milieu basique (NaOH) et en présence de cation tétraéthylammonium [1, 16, 17]. La structure de la beta en raison de sa complexité n'a été élucidée qu'après sa découverte d'environ vingt ans (1988) simultanément par deux équipes : Newsam et al. [18], et Higgins et al. [19]. Son réseau aluminosilicaté est formé par l'intercroissance de deux structures distinctes nommées polymorphes A et B, chacune possède un système tridimensionnelle de pores formés de cycles à 12 tétraèdres. L'une des structures est de symétrie tétragonale, (polytype A), et l'autre est de symétrie monoclinique (polytype B) (Figure 6).

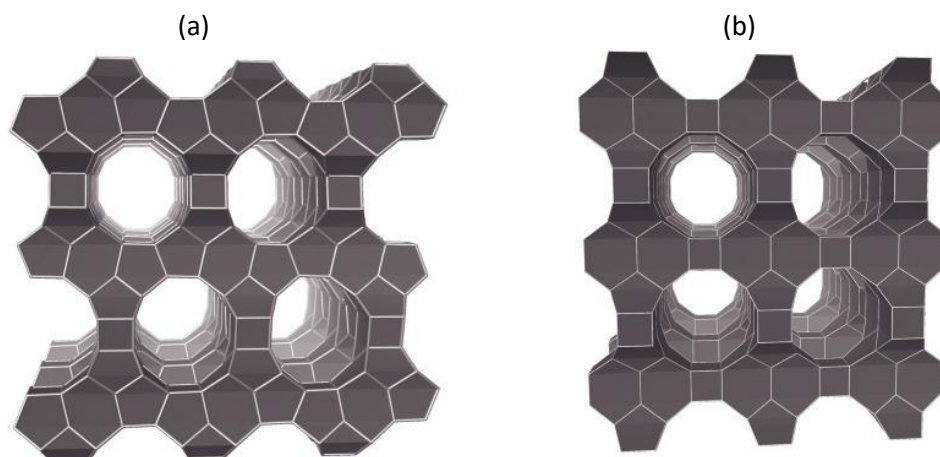


Figure 6. Structure de la zéolithe Beta avec les deux polymorphes (a) et (b) [12].

L'empilement de ces polytypes fait apparaître deux types de canaux interconnectés. Le premier type est bidimensionnel, constitué par deux systèmes de canaux linéaires parallèles à l'axe [100] de la maille quadratique dont ses ouvertures sont ellipsoïdales de taille 0,66 nm x 0,67 nm. Le deuxième type est monodimensionnel (canaux tortueux) parallèles à l'axe [001], d'ouverture 0,56 nm x 0,56 nm [11, 20]. Les deux polymorphes A et B inter-croient ensemble, il a été constaté que des liens incomplets sont présents dans la région qui les relie induisant un trouble d'empilement avec une forte concentration de défauts internes disposés d'une façon désordonnée.

I.1.4. Structure de la zéolithe ZSM-5 de type structural MFI

Les zéolithes de type structural **MFI** (Zeolite Socony Mobil - five) de formule générale $(\text{Na})_n (\text{H}_2\text{O})_{16} [\text{Al}_n \text{Si}_{96-n} \text{O}_{192}]$ -MFI. Ces zéolithes dans leur forme brute de synthèse (contenant le structurant organique), cristallisent dans le système orthorhombique (groupe d'espace Pnma). La maille élémentaire de cette structure contient 96 tétraèdres TO_4 répartis sur 12 sites cristallographiques non équivalents, chaque site ayant une multiplicité de 8. La structure cristalline d'une zéolithe de type structural **MFI** est présentée sur la Figure 7.

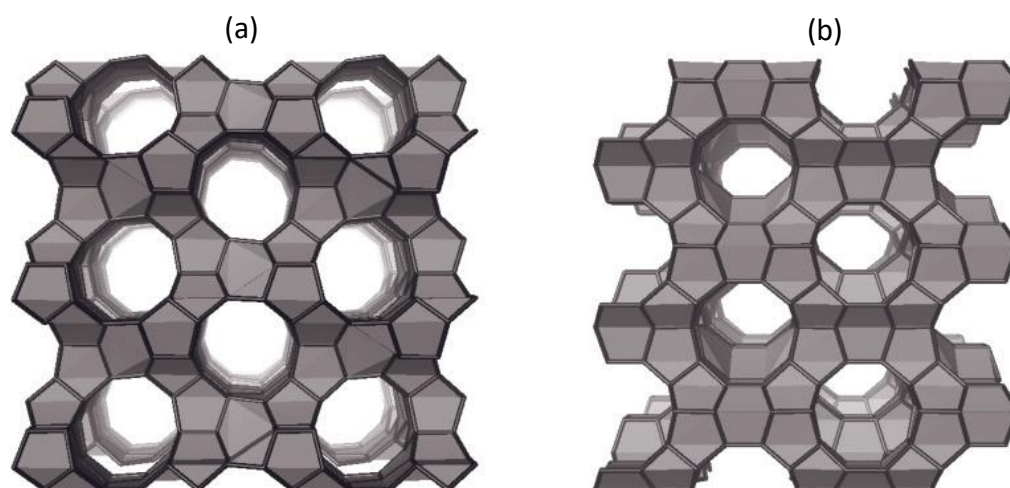


Figure 7. Structure de la zéolithe MFI (ZSM-5) avec le système à canaux droits (a) et le système à canaux zigzags (b) [12].

La structure de la **MFI** est basée sur une unité structurale appelée unité pentasil. L'association de ces unités pentasiles conduit à la formation de chaînes, qui sont disposées symétriquement par rapport à un plan et génèrent des feuillets. Si l'opération qui relie ces différents feuillets entre eux est un centre d'inversion, la structure de type **MFI** est alors obtenue. L'arrangement spatial de ces réseaux de couches génère au sein du matériau une microporosité. Elle est composée de canaux droits parallèles à l'axe [010] interconnectés entre eux par des canaux sinusoïdaux orientés selon l'axe [100]. Dans le cas de la zéolithe ZSM-5, les canaux droits et sinusoïdaux ont une ouverture elliptique respectivement de l'ordre de 0,53 nm x 0,56 nm et 0,51 nm x 0,55 nm. En revanche pour la silicalite-1, les canaux sinusoïdaux deviennent quasiment cylindriques avec un diamètre d'ouverture de l'ordre de 0,53 nm. Les longueurs des canaux droits et sinusoïdaux, estimées à partir des données de Flanigen, sont respectivement de l'ordre de 3,96 et 2,66 nm. L'intersection entre ces deux types de canaux donne naissance à une cavité quasi-sphérique dont le diamètre est de l'ordre de 0,8 à 0,9 nm. Il y a quatre cavités de ce type par maille élémentaire [12, 21].

I.1.5. Propriétés acides des zéolithes

Les zéolithes sont connues par leurs propriétés structurales remarquables. Ce sont des solides microporeux parfaitement cristallisés constitués de cages et de canaux de tailles très proches de celles des molécules organiques, ce qui nous mène à les considérer comme des

nano-réacteurs ou nano-adsorbants. En plus de la propriété structurale des zéolithes, une autre propriété importante qui les rend utiles dans l'adsorption des molécules soit par échange cationique ou anionique est leur acidité. Les zéolithes possèdent deux sortes de sites acides ; les sites acides de Lewis (accepteurs de doublet électroniques) et les sites acides de Bronsted. La plupart des échanges ioniques sur les zéolithes se font par les sites protoniques (sites acides de Bronsted), Les sites acides de Lewis n'interviennent pas directement dans ces réactions mais peuvent augmenter la force acide des sites protoniques voisins.

L'acidité protonique (sites acides de Bronsted) des zéolithes provient essentiellement des groupements appelés hydroxyles pontés : Al-OH-Si (Figure 8). D'autres groupements hydroxyles, groupes silanols ou espèces aluminiques extra-réseau hydroxylées (Figure 8) sont également présents, créés généralement par désalumination des zéolithes au cours de leur prétraitement. La caractérisation par infrarouge des zéolithes permet de distinguer les différents types d'hydroxyles pontés. Par exemple pour la Faujasite, la bande IR entre 3630 et 3660 cm^{-1} correspond aux OH pontés des supercages et la bande IR entre 3540 et 3560 cm^{-1} correspond aux OH pontés des prismes hexagonaux. Les sites acides de Lewis (sites accepteurs de paires d'électrons) sont attribués à la formation de clusters oxydes chargés positivement ou à des ions dans la structure poreuse. Ces espèces, typiquement constitués d'alumine ou silice (Figure 8), sont créés par extraction d'atomes Al de réseau (formation d'alumine extra-réseau) ou par des cations métalliques échangés avec les protons des sites de Bronsted. Selon la nature de ces cations métalliques, ces sites peuvent contenir des groupements hydroxyles. Il est également à remarquer que ces cations métalliques en interaction avec les oxygènes de structures adjacentes, vont se comporter comme des sites acide/base de Lewis et peuvent ainsi polariser les liaisons des molécules, induisant ainsi une réactivité chimique. Il apparaît que le premier type d'acidité de Lewis (clusters d' Al_2O_3) octaédriquement et tétraédriquement coordonnés sont généralement plus forts que les cations métalliques échangeables. Ces espèces sont généralement créés par extraction d'atomes d'Al hors de la structure zéolithique cristalline, par traitement à la vapeur d'eau à des hautes températures, sous forme d'espèces oxohydroxides ou oligomériques, neutres ou chargées [22, 23].

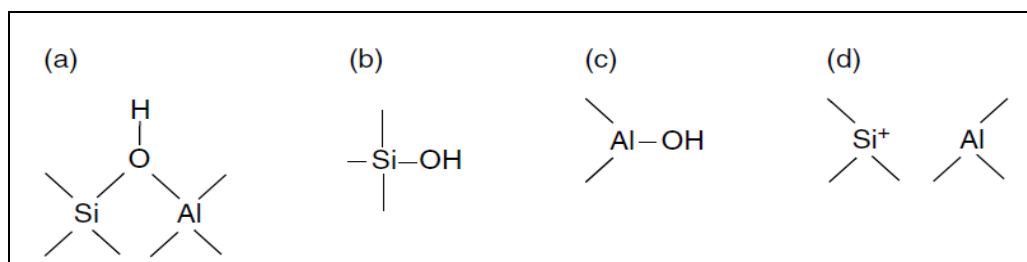


Figure 8. Les différents sites acides des zéolithes, (a) hydroxyles pontés, (b) groupements silanols, (c) groupement aluminique extra-réseau hydroxylées, (d) site acide de Lewis [24].

I.1.6. Activité des zéolithes

L'activité d'une zéolithe dépend du nombre de sites protoniques, de leur localisation, de leur accessibilité qui varient en fonction de la structure de la zéolithe et de sa composition (Si/Al) ainsi que de leur force et par conséquent de leur activité. L'activité des sites protoniques à leurs tours dépend de plusieurs paramètres (Figure 9).

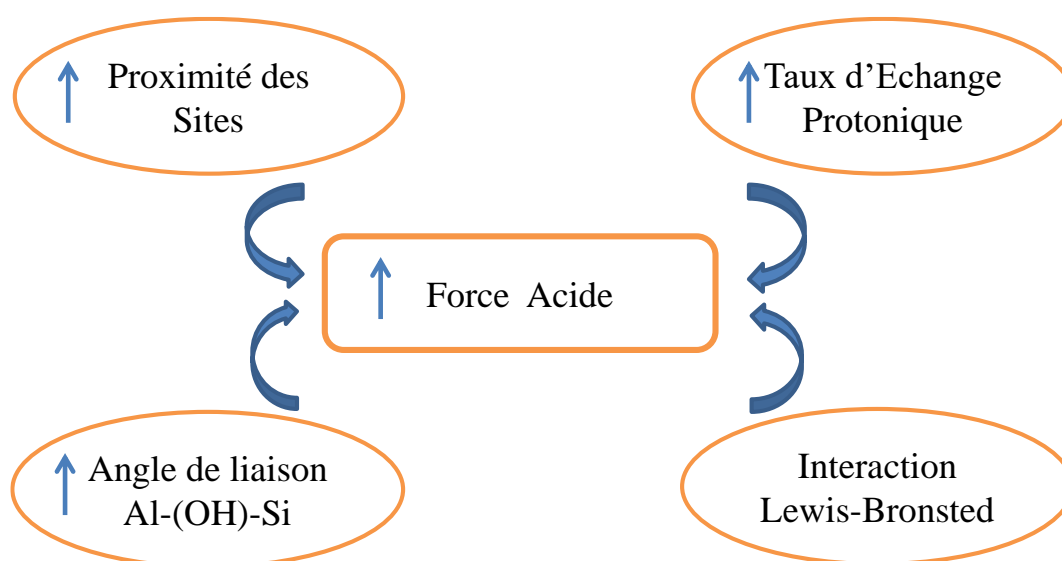


Figure 9. Paramètres influençant la force des sites acides protoniques des zéolithes [1].

La force acide ou l'activité d'un site protonique (fréquence de rotation) est très élevée pour les zéolithes, tout simplement, après un réajustement global des liaisons dans la structure cristalline où les liaisons Al-O et Si-O deviennent équivalentes (Figure 10). Dans la

structure représentée sur la Figure 10, l'interaction forte entre les atomes d'oxygène (O) et les atomes d'aluminium (Al) affaiblit la liaison OH et augmentant ainsi la force acide du proton. La force des sites acides des zéolithes dépend également de la valeur de l'angle de la liaison TOT (T = Al ou Si), plus cet angle est grand, plus les sites sont forts. La zéolithe HMOR ayant un angle de liaison qui varie entre 143° et 180° et par conséquent, elle a une acidité plus forte que celle des zéolithes HMF1 ($133-177^\circ$) et HFAU ($138-147^\circ$) [23].

Un autre paramètre qui influe la force des sites acides, est le taux d'échange cationique des zéolithes synthétiques, plus le taux d'échange est important plus la force des sites protoniques augmente. L'échange cationique contribue à la création des sites protoniques mais aussi à l'augmentation de la force acide des sites protoniques déjà présents dans la zéolithe. La proximité des sites protoniques influe également leur force, plus la densité des sites diminue plus leur force augmente et devient maximale lorsque les sites acides sont isolés c'est-à-dire lorsque la zéolithe ne contient pas d'aluminium voisins. Dans le cas d'une zéolithe HFAU, la charge partielle sur l'hydrogène des hydroxyles passe de 0,12 pour $\text{Si}/\text{Al} = 1$ à 0,14 pour $\text{Si}/\text{Al} = 2,5$ et 0,18 pour Si/Al infini. Ce phénomène peut s'expliquer par la grande électronégativité du silicium (Si) par rapport à l'aluminium (Al) ce qui provoque un transfert d'électrons de l'oxygène vers le silicium et donne un caractère ionique à la liaison OH.

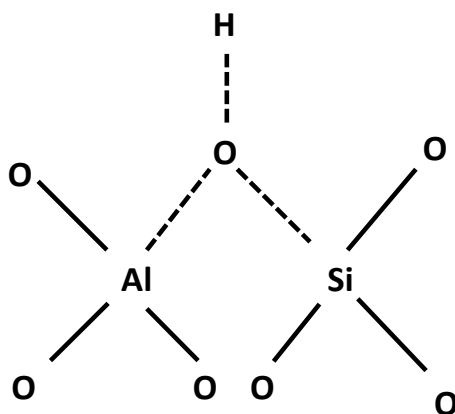


Figure 10. Modèle des hydroxyles pontés des zéolithes [1].

I.1.7. Localisation des sites d'adsorption des zéolithes

La localisation des hydroxyles dépend de chaque type de zéolithe, pour la Faujasite ; une partie est localisée dans les prismes hexagonaux (bandes IR entre 3540 et 3560 cm^{-1}) et

une autre partie se trouve dans les supercages (bandes IR entre 3630 et 3660 cm^{-1}) [1]. Les sites d'adsorption de la Faujasite sont mentionnés sur la Figure 11. Les sites d'adsorption les plus importants sont, le site cationique '1' qui est localisé dans le prisme hexagonal auprès du centre du motif à double six-atomes T (d6R, double six-rings), le site '1' qui est à l'intérieur de la cage sodalite en face du d6R, le site cationique '2' dans la cage sodalite auprès de la face à six-atomes T connectées à la supercage, le site '2' dans la supercage sur la face à six-atomes T et le site 3 dans la supercage près de la face à quatre-atomes T. Chaque site contient un nombre bien précis de cations échangeables, le site 1 contient 16 cations, les sites '1', '2' et '2' contiennent 32 cations chacun et le site '3' comporte 96 cations. Les sites cationiques les plus importants pour interagir avec les molécules adsorbées sont les sites '2' et '3', puisque les autres sites sont enfouis dans des cages accessibles seulement par six-atomes T.

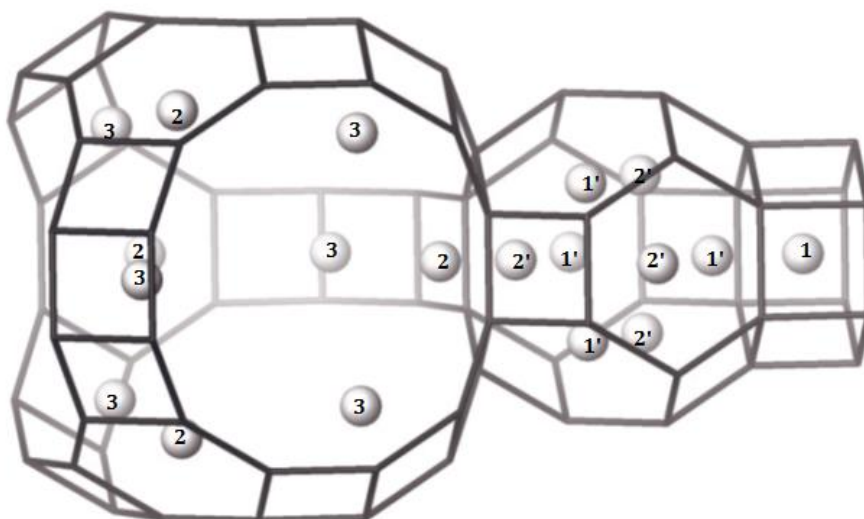


Figure 11. Sites cationiques de la Faujasite [12]

L'emplacement des sites cationiques dans la Mordenite est indiqué sur la Figure 12. Les sites A, B et C sont dans les petits canaux (ouverture à 8 atomes) qu'on appelle également poches latérales (*side pocket* en Anglais). Les sites D et E sont dans les canaux à 12 atomes. Les sites D sont sur la face à 8 atomes alors que les sites E sont sur la face à 6 atomes [25]. Pour résumer : les sites peuvent être soit dans les grands canaux (E), à l'intersection des grands canaux avec les poches latérales (D) ou soit dans les poches latérales, (A, B et C).

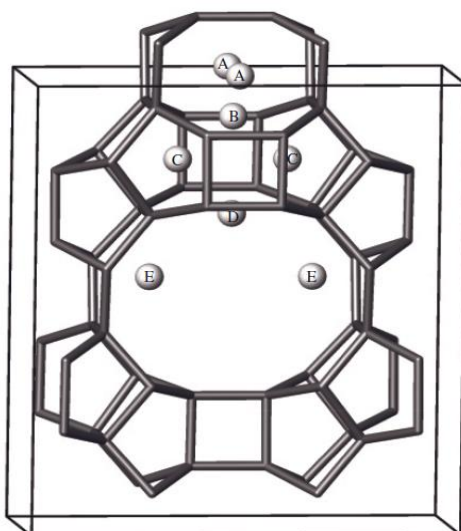


Figure 12. Emplacement des sites cationiques dans la Mordenite [25].

Les sites cationiques importants dans la zéolithe ZSM-5 sont indiqués sur la Figure 13. Le site '1' près de l'intersection des deux systèmes à dix canaux, le site '2' dans le canal à dix canaux droits et site '3' dans le canal à canaux zigzags [12].

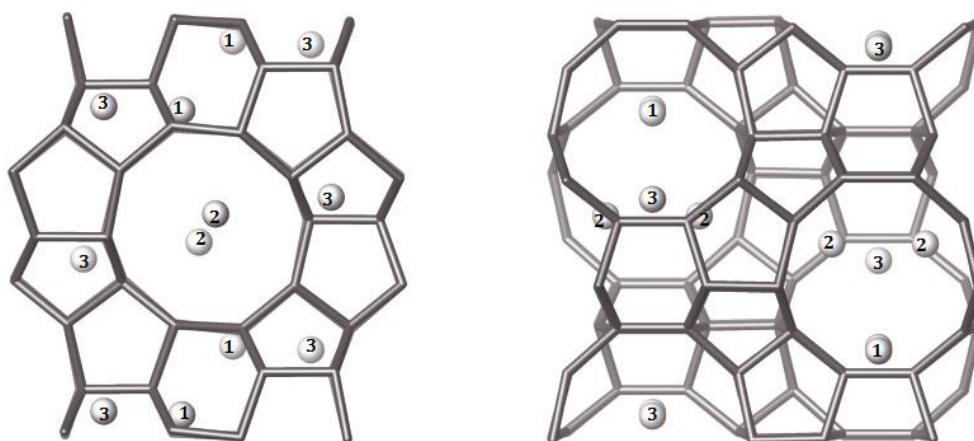


Figure 13. Emplacement des sites cationiques dans la ZSM-5[12]

La zéolithe béta naturelle ou synthétique est constituée d'une charpente hautement silicique et hautement désordonné, généralement sous forme de croissances des polymorphes A et B (une forme monoclinique). Ce grand désordre dans la charpente de la béta à cause du grand degré de croissance des deux polymorphes conduit à un grand nombre de défauts de structure ce qui procure à la béta des propriétés acides unique. Mais à cause de ces troubles dans sa charpente, la localisation de ses cites cationiques n'est pas connue à ce jour [12].

I.1.8. Caractère hydrophobe-hydrophile des zéolithes

L'adsorption des polluants en phase aqueuse exige l'utilisation d'un adsorbant qui a une faible affinité pour l'eau (hydrophobe), pour éviter l'adsorption de gros clusters d'eau sur les sites acides de Bronsted et ainsi pour l'occupation de la surface active. Le caractère hydrophobe des zéolithes est directement lié à la présence d'atomes d'Al qui sont à l'origine de l'apparition des charges négatives dans la charpente. Ces charges négatives sont neutralisées par des cations de compensation. Même en présence d'un cation compensateur de charge, les interactions avec les molécules polaires comme l'eau sont fortes ainsi la compétition pour l'occupation des sites d'adsorption est forte également. Une zéolithe riche en aluminium a une grande affinité pour l'eau et d'autres molécules polaires, mais pour des rapports molaires Si/Al élevés, les zéolithes présentent un caractère hydrophobe. L'hydrophilicité des zéolithes peut aussi être générée par la présence d'autres groupements polaires susceptibles de former des liaisons hydrogènes ou autres interactions à caractère polaire avec les molécules d'eau comme les groupements silanols terminaux ou issus des défauts cristallins et les espèces aluminiques extra-réseau hydroxylés [26, 27].

L'un des avantages qu'ont les zéolithes est la possibilité de modifier leurs propriétés, ce qui nous assure un vaste champ d'application. Comme on l'a précisé dans le paragraphe précédent l'hydrophobicité des zéolithes dépend de la valeur du rapport Si/Al, si on veut une zéolithe hydrophobe il faut disposer d'une zéolithe purement silicique. Mais lorsqu'il n'est pas possible de synthétiser des zéolithes avec des hauts rapports Si/Al comme dans le cas de la structure Faujasite, une modification post-synthèse est nécessaire pour accroître le rapport Si/Al ainsi l'hydrophobicité. La modification peut s'effectuer en réduisant la teneur en Al de la zéolithe par désalumination ou par modification de sa surface par désilication suivi d'un lavage acide pour éliminer les espèces aluminiques extra-réseau hydroxylés et les groupements silanols issus des défauts cristallins après traitement post-synthèse [1, 28, 29].

I.1.9. Modification post-synthèse des zéolithes

Bien que la sélectivité de forme soit l'une des principales vertus des zéolithes qui découle de leur réseau microporeux ordonné, cette caractéristique fondamentale est cependant à l'origine des problèmes de limitations diffusionnelles. En effet, la diffusion de molécules volumineuses dans ces matériaux est considérablement ralentie en raison des

encombres stériques dans leur réseau de micropores étroit, ce qui réduit considérablement leur utilisation dans le domaine d'adsorption.

Afin de résoudre ce problème et pouvoir utiliser ces matériaux pour l'élimination des polluants organiques volumineux, une hiérarchisation de ces derniers s'impose. Ce qui permet d'obtenir des zéolithes avec un réseau auxiliaire de mésopores interconnecté au cadre microporeux existant permettant ainsi, de raccourcir la longueur du chemin de diffusion. Les zéolithes à porosité hiérarchisée sont des matériaux possédant plusieurs niveaux de porosité (micro/méso). Ces matériaux associent des micropores qui sont propres à la zéolithe et des mésopores voire même des macropores [30]. La conception de tels matériaux est, depuis plusieurs décennies, au cœur d'une recherche intensive aussi bien fondamentale qu'industrielle [31-34]. De manière générale pour avoir une porosité hiérarchisée, il existe deux méthodes principales ; la voie constructive qui consiste à modifier le réseau poreux des zéolithes lors de la synthèse, en utilisant des agents structurants, qui permettent de générer des porosités secondaires ; ou bien la voie destructive qui permet de générer des mésopores par des traitements post-synthèses (traitement acide ou traitement alcalin). Serrano et al. [35], ont synthétisé deux zéolithes de type ZSM-5 hiérarchisées en utilisant des unités protozéolithiques comme éléments de base, dont la croissance a été perturbée par un agent de silanisation, l'organosilane en proportions molaire de 5 et 12% (H-ZSM-5 (5%) et H-ZSM-5 (12%)), et un matériau mésoporeux hybride, HZM-5. Leurs propriétés texturales, acides et catalytiques ont ensuite été comparées à celles d'une H-ZSM-5 microporeuse et Al-MCM-41 (matériaux mésoporeux). Les échantillons ZSM-5 hiérarchisées présentent une surface BET améliorée et des sites acides de Lewis très résistants. Ils ont constaté que la variation des propriétés texturales et acides des matériaux a un fort effet sur leurs activités catalytiques pour l'isomérisation de 1,2-époxyoctane et l'acylation de l'anisole comparé à la ZSM-5 microporeuses et la MCM-41 mésoporeuse. Leurs résultats ont montré que la combinaison d'une bonne accessibilité et d'une forte acidité dans les ZSM-5 hiérarchisées améliorent considérablement leurs propriétés catalytiques.

Guo et al. [36] ont également synthétisé des ZSM-5 hiérarchisées en rajoutant des organosilanes à des unités protozéolithiques de deux façons différentes ; la première stratégie de synthèse est d'ajouter les organosilanes après la préparation des précurseurs de zéolithe, la deuxième est d'ajouter les organosilanes dans la solution de réaction d'origine. Ils ont constaté que les zéolithes hiérarchisées ZSM-5 obtenues par les deux méthodes présentent une conversion C_2H_4 et une sélectivité en éthylbenzène plus élevées que les zéolites

microporeuses. Johan et al. [37] ont synthétisé deux zéolites de type Mordenite avec des rapports Si/Al de 20 et 30. Les deux matériaux ont ensuite été traités par une solution alcaline (modification post-synthèse) de NaOH (0.2 M) à 65°C pendant 30 min. L'activité catalytique des deux zéolites est testée dans la réaction d'alkylation du benzène avec de l'éthylène. Après traitement le rapport molaire Si/Al a diminué de 21 à 17 pour la MOR-20 et de 27 à 19 pour la MOR-30 ce qui confirme l'extraction d'atome de silicium de la charpente zéolithique. La surface mésoporeuse quant à elle a augmenté de 8 à 90 m² g⁻¹ pour la MOR-20 et de 5 à 115 m² g⁻¹ pour la MOR-30 ce qui signifie que la désilication peut générer des zéolites hiérarchisées avec un volume mésoporeux important et plus le rapport Si/Al est grand la formation de mésopores devient importante. Pour les tests catalytiques la mésoporosité améliore l'alkylation en phase liquide de benzène avec de l'éthylène et la formation du coke est presque supprimée. La hiérarchisation raccourcit le chemin de diffusion des molécules et améliore l'activité, la sélectivité et la diffusion moléculaire vers les sites acides de Brønsted des zéolites [37-39].

I.1.9.1. Désalumination

La désalumination est l'extraction d'atomes d'aluminium de la charpente zéolithique par hydrolyse des liaisons Al–O–Si. L'extraction de ces atomes d'Aluminium est suivie de la reconstitution (cicatrisation) de la structure cristalline ce qui donne aux zéolites une grande stabilité thermique. Cette cicatrisation de la charpente n'est possible qu'en présence d'espèces siliciques ce qui signifie une dégradation de la charpente zéolithiques dans les zones riches en nids hydroxyles (Figure 14) formés au cours du traitement post-synthèse. Les défauts créés dans la structure de la zéolithe lors de l'élimination d'atomes d'aluminium sont alors à l'origine d'un effondrement partiel de la charpente, générant ainsi une nouvelle porosité appelée porosité secondaire ; qui sont généralement des mésopores (>20Å). La désalumination permet bien évidemment d'augmenter le rapport Si/Al mais surtout d'ajuster l'acidité et donc de contrôler la densité et la force des sites acides [1].

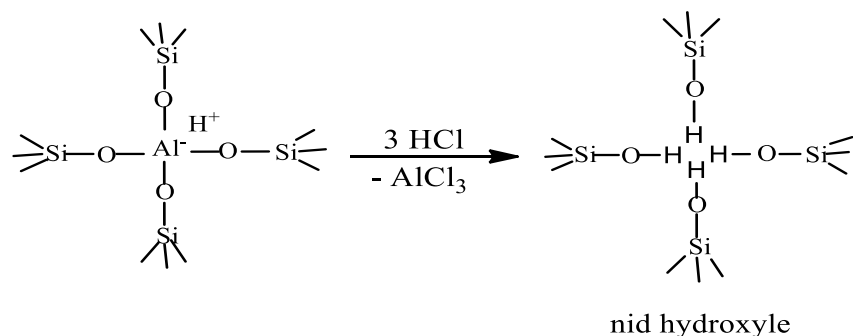


Figure 14. Formation de nids hydroxyles par traitement de désalumination en milieu acide [1].

Les méthodes utilisées pour désaluminer les zéolithes sont classées en deux grandes catégories selon l'agent utilisé : agent silicique (substitution isomorphe d'aluminium par le silicium) ou agent non silicique (traitement hydrothermique ou par un acide) [40]. La désalumination hydrothermique nécessite des températures très élevées ($> 500\text{ C}^\circ$) en présence de la vapeur d'eau ; c'est ce que l'on appelle en anglais le *steaming*. Cette méthode est plus adaptée pour les zéolithes riches en aluminium (Si/Al généralement inférieur à 10) pour éviter l'effondrement de la charpente zéolithique [23]. La désalumination par traitements chimiques quant' à elle nécessite une maîtrise parfaite des conditions opératoires (concentration, pH, température) pour générer des mésopores sans que la structure zéolithique ne s'effondre. Les traitements les plus utilisés sont des solutions d'acides minéraux ou organiques, ou avec certains agents chimiques tels que l'hexafluorosilicate d'ammonium ($\text{H}_8\text{F}_6\text{N}_2\text{Si}$) et le tétrachlorure de silicium (SiCl_4) [41, 42].

Lors des traitements, les aluminiums extraits de la structure zéolithique restent à l'extérieur de la charpente et forment ainsi des aluminiums extra-réseau (EFAL). Une partie de ces EFAL va se déposer dans les cages et canaux de la zéolithe ou/et encore sur sa surface externe conduisant à un bouchage partiel des micropores. L'élimination des EFAL par lavage acide doux est alors nécessaire pour récupérer l'intégralité de la porosité.

La création de mésopores par désalumination dépend de la structure des zéolithes, Dolores et al. [14] ont comparé la désalumination de trois zéolithes à savoir : la Mordenite, la beta et la ZSM-5 en utilisant une solution d'HCl sous chauffage conventionnel et sous irradiation micro-ondes à 100° C pendant 15 min. ils ont constaté que la désalumination était fonction de la structure de la zéolithe et de la méthode du chauffage utilisée. Ainsi, la zéolithe bêta était plus facile à désaluminer que La Mordenite, alors que la désalumination de la ZSM-5 était très faible. Ceci peut être lié à la flexibilité de chaque charpente zéolithique, et

l'accessibilité des atomes d'aluminium en fonction de la disposition et de la taille des pores. Le chauffage par micro-ondes a conduit à une désalumination plus importante que le chauffage conventionnel pour les trois zéolithes, par contre la surface et les propriétés acides des échantillons désaluminés résultant est plus affecté par les micro-ondes. La mésoporosité quant'à elle est plus importante dans la Mordenite traitée avec HCl sous irradiation micro-ondes alors que pour la zéolithe beta la surface a diminué ce qui peut s'expliquer par la faible rigidité de sa structure. La désalumination par traitement acide élimine les aluminiums extra-réseau en grande partie donc pour former les mésopores il faut extraire les aluminiums de la charpente. Muller et al. [43] ont comparé la désalumination des zéolithes bêta, Ferrièreite, Mordenite et ZSM-5, par traitement thermique, complexation par l'acide oxalique et remplacement direct de l'aluminium par du silicium issu du tétrachlorure de silicium gazeux. Ils ont constaté que la flexibilité de la charpente joue un rôle dans la désalumination et par conséquent, plus la charpente est flexible, plus la désalumination est facile. La disposition et la taille des pores influencent l'accessibilité des atomes d'aluminium dans la charpente, La zéolithe bêta qui a un système de pores tridimensionnel à 12 anneaux et, en raison de cette propriété, la charpente est très flexible. La zéolithe Mordenite a un système de pores unidimensionnel à 12 anneaux et la ZSM-5 un système de pores tridimensionnel à 10 anneaux. Ces deux structures sont moins flexibles que la bêta et, par conséquent, il est plus difficile de les désaluminer (bêta > Mordenite > ZSM-5 > Ferrièreite). La stabilité des zéolithes est influencée par la quantité de protons de Brønsted interagissant avec la charpente, il est plus facile d'éliminer les atomes d'aluminium qui sont connectés à un proton qui interagit avec la charpente que ceux avec un proton de Brønsted libre. La zéolithe Ferrièreite n'a que des protons de Brønsted libres ce qui explique sa difficulté à être désaluminée. Les facteurs tels que le type de structure de la zéolithe, le rapport Si/Al de la charpente, la taille des cristaux et le nombre de sites d'acide de Brønsted interagissant avec la charpente influencent la désalumination. Bernasconi et al. [44] ont étudié la désalumination hydrothermale d'une zéolithe beta. Ils ont constaté la formation d'un système poreux secondaire (mésopores) avec des pores cylindriques de 2–4 nm dans le plan (0 0 1) et qui peut être lié à la présence de défauts dans la structure BEA. La hiérarchisation de la zéolithe beta se fait mieux par traitement hydrothermale que par solution acide en raison de la présence d'aluminium extra-réseau dans sa structure. Les zéolithes hiérarchisées par désalumination deviennent très hydrophobes et leur rapport Si/Al augmente ce qui les rend efficace pour l'élimination de polluants organiques des eaux usées [29, 45-47].

I.1.9.2. Désilication

La création de la porosité secondaire peut se faire également par traitement alcalin. Le principe de base est la dissolution partielle de la zéolithe par élimination sélective du silicium. Contrairement à la désalumination, les sites d'adsorption, c'est-à-dire les aluminiums de la charpente, ne sont pas ou peu affectés par cette technique. La désilication conduit alors à une diminution du rapport Si/Al et à une augmentation du volume mésoporeux [48, 49]. Elle peut être réalisée en utilisant les bases organiques comme les hydroxydes de tétrapropylammonium (TPA⁺) ou le tétrabutylammonium (TBA⁺) ou minérales comme NaOH et KOH. Les bases organiques sont moins sélectives et moins réactives sur la dissolution du silicium ; elles nécessitent des temps de réaction et des températures plus élevées. Le rapport Si/Al pour lequel la désilication par cette méthode est optimale est compris entre 25 et 50 [50]. Cependant, la préparation des zéolithes hiérarchisées est préférable en milieu alcalin, pour sa simplicité et son efficacité. Groen et al. [51], ont comparé la désilication des zéolithes bêta, Ferriérite, Mordenite et ZSM-5, par traitement alcalin. Ils ont constaté que l'extraction du silicium dépend du type de la structure zéolithique. Plus la structure est flexible plus l'extraction est facile (BEA < MFI < MOR < FER). Ils ont également constaté que l'apparition des mésopores commence à partir des températures élevées (>45°C) ce qui signifie que pour avoir une bonne désilication il faut des conditions sévères. Paixão et al. [52], ont étudié l'effet des paramètres expérimentaux tel que la température, la concentration de la soude et la durée du traitement sur la désilication d'une zéolithe Mordenite à rapport Si/Al de 10. Ils ont constaté que l'effet de la concentration de la base est celui qui affecte le plus la cristallinité de la charpente. Van Laak et al. [53], ont eux aussi étudié la désilication de plusieurs Mordenites commerciales. Ils ont remarqué que la désilication dépend du rapport Si/Al. Pour les mêmes conditions opératoires (0,2 M de soude, 30 min et 65 °C) plus le rapport Si/Al est grand plus la formation de mésopores est importante. Pour la zéolithe à rapport Si/Al = 10 la surface mésoporeuse passe de 35 à 40 m² g⁻¹ et pour la zéolithe à rapport Si/Al = 30 la surface mésoporeuse passe de 8 à 115 m² g⁻¹. Les auteurs ont également réalisé une autre série de traitements sur des Mordenite à faibles rapports Si/Al (8 et 10) en utilisant un traitement acide suivi par un traitement alcalin. Le traitement acide fait augmenter le rapport Si/Al par extraction d'atomes d'aluminium et fait également augmenter le volume microporeux avec une légère formation de mésopores. Parcontre le traitement alcalin fait apparaitre une mésoporosité importante [54]. Qin et al. [55] ont étudié la formation de la mésoporosité des zéolithes Y préparées par désilication

avec une solution NaOH suivi d'une désalumination avec l'hexafluorosilicate d'ammonium (AHFS) ils les ont ensuite comparées à des échantillons Y préparés via désalumination AHFS uniquement. Des défauts de structure sont créés par désilication et améliorent le transport intra-cristallin et induisent la formation de mésopores pendant la désalumination. La désalumination avec l'AHFS a créé des cratères d'une taille de pores d'environ 8 nm sur la surface externe de ces zéolithes, causée par la diffusion intra-cristalline insuffisante des molécules du réactif. L'utilisation combinée de la désilication et du traitement AHFS a conduit à une extraction du silicium de la charpente sans détériorer la cristallinité de la zéolite. En conséquence, des défauts de différentes tailles sont créés dans la zéolite. Ces défauts facilitent le transport intra-cristallin des molécules du réactif AHFS lors de la désalumination et empêchent le dépôt de silicium en surface et c'est ce qui a développé une structures mésoporeuses très accessibles. Le volume mésoporeux a augmenté de 0.06 à 0.11 cm^3g^{-1} pour l'échantillon traité à la soude uniquement et il est arrivé jusqu'à 0.19 cm^3g^{-1} pour celui traité à la soude et avec l'AHFS. Le traitement alcalin suivi d'une désalumination fait apparaître une mésoporosité importante. Caicedo-Realpe et al. [56] ont étudié l'effet du traitement à la soude suivi d'un lavage acide sur la création des mésopores dans les zéolithes ZSM-5 avec différents rapports Si/Al (15,25 et 40). Le traitement alcalin est réalisé avec une solution de NaAlO_2 à différentes concentrations (0.2–1 M), différentes températures (65°–80°C), et différents temps de contact (0.5–3 h). Les meilleurs résultats de désilication sont obtenus pour les rapports Si/Al de 25 et 40 et les conditions de traitement les plus sévères. Après traitement alcalin la porosité des échantillons résultants est bloquée par des dépôts dérivés de NaAlO_2 et des débris de silice. Les espèces bloquantes sont éliminées par lavage acide avec deux acides différents l'HCl ou l'acide oxalique. Le lavage à l'acide oxalique libère mieux les pores, pour la zéolithe mère à rapport Si/Al = 25 la surface mésoporeuse est de 50 m^2g^{-1} , après traitement alcalin elle a augmentée à 116 m^2g^{-1} . Le lavage à l'HCl l'a augmentée à 171 m^2g^{-1} et le lavage avec l'acide oxalique l'a augmentée jusqu'à 244 m^2g^{-1} . Les zéolithes poreuses hiérarchisées ont montré 3 à 4 fois plus de surface mésoporeuse par rapport à leurs homologues, en conservant 80% du volume des micropores. Les mêmes conclusions ont été rapportées par Huang et al. [57], à savoir que la combinaison des deux traitements acide et basique donne une meilleure hiérarchisation. Li et al. [58], ont également comparé la méthode de hiérarchisation lors de la synthèse, en utilisant des agents structurants avec les traitements post-synthèses classiques, à savoir la désalumination, la désilication. Ils ont trouvé, que les méthodes post-synthèses permettent une meilleure

préservation de la structure et de la texture. Le traitement successif désalumination-désilication conduit à une meilleure hiérarchisation de la porosité.

I.2. Les argiles

Les argiles sont des aluminosilicates hydratés de structure lamellaire. L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2\mu\text{m}$) qui représentent les individus cristallins responsables de ses propriétés tel que le gonflement, la plasticité et les propriétés d'adsorption [2]. La structure phyllosilicates à laquelle appartiennent les argiles est caractérisée par un assemblage de feuillets tétraédriques et octaédriques bi-dimensionnels entrecoupé par un espace appelé espace interfoliaire. Les feuillets tétraédriques sont agencés en mailles hexagonales et sont constitués de tétraèdres d'oxygène entourant un atome de silicium ou d'aluminium. Les feuillets octaédriques sont composés d'octaèdres formés par deux plans d'oxygènes-hydroxyles encadrant des atomes tels que : Al, Fe, Mg, Li, etc. Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques (Figure 15), on distingue plusieurs familles telles que :

Le type 1:1 ou TO : constitué d'un feuillet tétraédrique et d'une couche octaédrique, son épaisseur est d'environ 7 Å (TO + interfoliaire). En fonction de la nature du feuillet octaédrique, on distingue les argiles TO à feuillet trioctaédrique (feuillet de type brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$) et les argiles TO à feuillet dioctaédrique (feuillet de type gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$).

Le type 2:1 ou TOT : Constitué de deux feuillets tétraédriques encadrant une couche octaédrique, les différentes argiles appartenant à ce groupe sont la pyrophyllite, illite, Montmorillonite, Saponite, etc. Son épaisseur est d'environ 10 Å et comme pour les argiles TO, on distingue les argiles TOT à feuillet dioctaédrique et les argiles TOT à feuillet trioctaédrique.

Le type 2:1:1 ou TOTO : Les argiles de ce groupe sont constituées de deux feuillets tétraédriques encadrant une couche octaédrique, l'espace interfoliaire est rempli par un feuillet octaédrique. Les argiles 2:1:1 présentent typiquement une taille de 14 Å (TOT+O). Ce groupe est constitué par le grand groupe des chlorites. On les classe également selon l'aspect dioctaédrique ou trioctaédrique.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface, l'échangeabilité des cations interfoliaires et surtout leur faible coût [59-61]. Pour toutes ces caractéristiques les argiles sont très utilisées pour l'élimination des polluants organiques par adsorption. Certaines de ces argiles utilisées sont : la bentonite [62], beidellite [63], kaolinite [64] et montmorillonite [65]. La bentonite se distingue par sa structure et la composition chimique de ses feuillets et son espace interfoliaire, elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement. Les caractéristiques physico-chimiques et toutes les propriétés de la bentonite firent l'objet de nombreuses études [66-69].

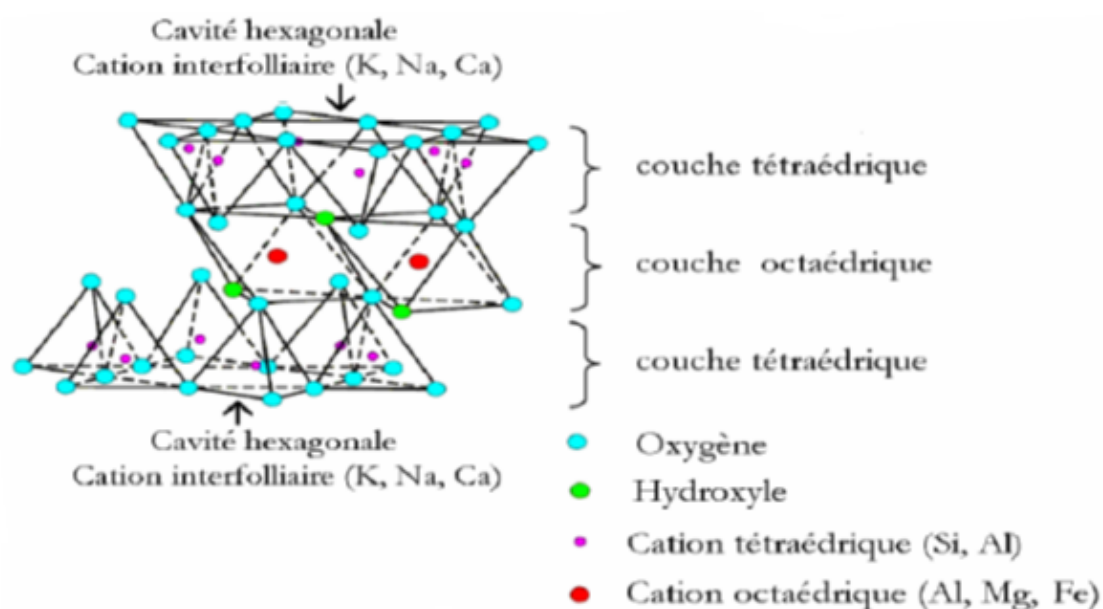


Figure 15. Représentation d'un feuillet phyllosilicate de type 2:1

I.2.1. La bentonite

Les bentonites sont considérées comme des smectites puisqu'elles sont essentiellement constituées de montmorillonite, leur formule brute est : $\text{Si}_4 (\text{Al}_{(2-x)} \text{R}_x) (\text{O}_{10}, \text{H}_2\text{O}) (\text{Ce}_x, n\text{H}_2\text{O})$

Avec :

$\text{R} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ni}$

Ce (cations échangeables) = $\text{Ca}, \text{Na}, \text{Mg}$.

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

- Bentonite sodique naturelle où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption très remarquable.
- Bentonite calcique naturelle où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques.

Afin d'améliorer les propriétés thermiques, d'échange et d'adsorption des bentonites (montmorillonites), ces dernières sont le plus souvent modifiées [70-72]. Hedley et al. [73] ont comparé la stabilité thermique de sept montmorillonites organiquement modifiées. Les agents de modification sont : Le bromure de tétrabutylphosphonium (TBP), le bromure de butyltriphenylphosphonium (BTPP), le bromure d'hexadécyltributylphosphonium (HDTBP) et le bromure d'octadécyltriméthylammonium (ODTMA). La modification est réalisée en remplaçant les cations inorganiques interfoliaires initialement présents dans la structure par du phosphonium quaternaire et des cations tensioactifs d'ammonium. Les échantillons modifiés avec du TBP et le BTPP ont une stabilité thermique sensiblement plus élevée que les argiles modifiées par l'ODTMA. La température de début de décomposition de ces échantillons (modifiés par le TBP et le BTPP) est proche de 300°C. La plus basse température de décomposition est obtenue pour l'échantillon modifié avec le HDTBP, le début de décomposition est enregistré à une température inférieure à 225°C. Les propriétés thermiques des argiles organiques sont apparemment liées à la nature des surfactants et à leur disposition dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.

La combinaison de la capacité d'adsorption des argiles avec la propriété magnétique de l'oxyde de fer ont un grand potentiel d'application dans plusieurs domaines pour leur grande affinité envers les composés organiques et/ou inorganiques [74, 66]. D'autres études ont été faites en combinant l'argile bentonite avec les alginates (polysaccharides naturels

produits par les algues brunes) et le charbon actif, le composé est ensuite testé pour l'élimination du bleu de méthylène des eaux usées. La capacité d'adsorption maximale était de 756 mg g^{-1} à 30°C [75]. Rawajfih et al. [69] ont étudié l'adsorption du phénol et du chlorophénol par une bentonite modifiée. La modification de la bentonite sodique est réalisée avec un tensioactif cationique, bromure d'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA) de formule $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N}^+$ qui peut être adsorbé sur des surfaces d'argile chargées négativement et n'est pas influencé par le pH de la solution. La modification de la bentonite par HDTMA a augmenté sa teneur en carbone organique de manière significative à 12,51%, ce qui a augmenté ses capacités d'adsorption pour les composés phénoliques. Azejjel et al. [76] ont étudié l'adsorption de l'herbicide éthofumesate légèrement hydrophobe par une bentonite et une argile du Maroc. La bentonite et l'argile ont été modifiées par l'addition d'ions ammonium quaternaire à longue chaîne (tétraméthylammonium TMA, octyl triméthylammonium (OTMA) et octadécyl triméthylammonium (ODTMA)). Les coefficients de Freundlich (K_f) ont augmenté de manière significative de 8,5 à 93 fois pour la bentonite et de 2 à 12 fois pour l'argile du Maroc par rapport aux argiles brutes. La modification des argiles améliore leur stabilité thermique et augmente leur capacité d'adsorption et d'échange ionique.

II. Adsorption

L'adsorption est actuellement considérée comme un moyen efficace et économique pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques issus des eaux usées et produit des effluents traités de haute qualité. C'est une méthode non destructible et facile à appliquer, de plus, elle est souvent réversible et les adsorbants peuvent être régénérés par un processus de désorption approprié. Cette technologie de séparation est passée d'un processus simple relativement mineur à une opération de grande unité, avec des processus d'adsorption répandue dans les industries pétrolière et pétrochimique, et dans la production de gaz industriels, ainsi que dans des applications plus traditionnelles telles que la purification de l'air et de l'eau [77].

Le terme adsorption fait référence à l'accumulation d'une substance à l'interface de deux phases, liquide-solide ou gaz-solide. La substance qui s'accumule à l'interface s'appelle l'adsorbat et le solide sur lequel se produit l'adsorption est un 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 [78]. L'adsorption, en général, se déroule en trois étapes,

d'abord par diffusion à travers le film, qui est le transport des molécules (adsorbat) à partir de la solution vers la surface externe de l'adsorbant. Deuxièmement, elle procède par diffusion des particules par la migration de l'adsorbat vers les pores de l'adsorbant. Enfin, il y a l'interaction des molécules organiques ou inorganiques avec les sites actifs sur la surface des pores. Il est bien connu que la différence entre la concentration de l'adsorbat dans la solution, et à la surface du matériau est la force motrice pour le processus d'adsorption [79, 80].

L'adsorption peut être classée en deux types : l'adsorption chimique et l'adsorption physique. L'adsorption chimique ou la chimisorption est illustrée par la formation de liaisons chimiques fortes qui résultent d'un échange d'électrons entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant qui est généralement un processus irréversible. L'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire, car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires. L'adsorption physique ou la physisorption est caractérisée par faibles liaisons intraparticulaires de van der Waals entre l'adsorbat et l'adsorbant, elle est donc réversible dans la plupart des cas [81, 82]. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La technique d'adsorption s'est avérée supérieure aux autres techniques en termes de flexibilité et simplicité de conception, mais elle est influencée par plusieurs facteurs tels que : l'interaction adsorbat-adsorbant, surface spécifique de l'adsorbat, granulométrie de l'adsorbant, température, pH, temps de contact etc [83].

II.1. Paramètres affectant l'adsorption des polluants

Il existe de nombreux facteurs qui affectent l'adsorption des polluants tels que le pH de la solution, la température, la concentration initiale de l'adsorbat et la taille des particules de l'adsorbant. Ainsi, les effets de ces paramètres doivent être pris en compte pour l'optimisation des bonnes conditions opératoires qui servirait à développer un bon processus de traitement des eaux usées.

II.1.1. Effet du pH de la solution

L'un des facteurs les plus importants affectant la capacité de l'adsorbant dans le traitement des eaux usées est le pH de la solution. L'efficacité de l'adsorption dépend du pH de la solution, car la variation de ce dernier affecte la charge superficielle des adsorbants ainsi que le degré d'ionisation des différents polluants. L'ion hydrogène et les ions hydroxydes sont

fortement adsorbés et donc l'adsorption d'autres ions est affectée par le pH de la solution. Le changement du pH affecte le processus d'adsorption par dissociation des groupes fonctionnels sur l'adsorbant et cela conduit par la suite à un changement de la cinétique et de l'équilibre d'adsorption [84].

Dogan et al. [85] ont étudié l'effet du pH de la solution sur l'adsorption de méthyle violet et du colorant bleu de méthylène sur la sépiolite et ils ont remarqué qu'à un pH compris entre 5 et 9, le pourcentage d'élimination des deux colorants augmente avec l'augmentation du pH. Malik et al. [86] a étudié l'effet du pH sur l'adsorption du colorant acide Jaune 36 par du charbon actif. Il a remarqué que la quantité adsorbée diminue lorsque le pH augmente et que le pH = 3 et moins s'est avérée favorable pour une adsorption d'AY36. Il a proposé un mécanisme d'adsorption de l'AY36 sur le charbon qui en relation avec les interactions électrostatiques entre les groupes protonés du carbone et le colorant acide. À faible pH (3 et moins), une attraction électrostatique significativement élevée existe entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et du colorant anionique. Comme le pH du système augmente, le nombre de sites chargés augmente aussi. Une surface chargée négativement ne favorise pas l'adsorption des anions du colorant acide en raison de la répulsion électrostatique. De plus, une adsorption faible du colorant à pH alcalin est due à la présence d'ions OH^- en excès ce qui induit une compétition avec les anions du colorant pour les sites d'adsorption. Jin et al. [87] ont étudiés l'effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène et de l'orange II sur des zéolites modifiées par un tensioactif. Ils ont remarqué que l'adsorption du colorant BM augmente lorsque le pH augmente et atteint un maximum à pH entre 6 et 9, ceci est probablement due à la compétition entre les ions H^+ et les molécules du colorant ; lorsque le pH est supérieur à 6 la surface de la zéolite est chargée négativement, ce qui entraîne une augmentation de la quantité adsorbée, car la répulsion électrostatique entre les molécules du BM et la surface de l'adsorbant diminue. Dans le cas de l'orange II la quantité adsorbée diminue à mesure que le pH augmente. Le maximum d'adsorption est enregistré à $\text{pH} < 2$, cela peut s'expliquer qu'à pH élevé, les groupes OH^- à la surface de l'adsorbant repoussent les molécules de colorant anionique. Le pH d'équilibre a moins d'effet sur l'adsorption des colorants sur les zéolithes modifiées les quantités de BM adsorbées atteignent leurs valeurs maximales lorsque le pH est compris entre 6 et 9 et pour l'OII, l'adsorption maximale a été atteinte lorsque le pH est inférieur à 2. Dans tous les cas, l'adsorption des colorants a fortement augmenté sur les zéolithes modifiées que sur celles non modifiées.

La capacité d'adsorption de la surface et le type de sites actifs d'un adsorbant de la surface et le type de tensioactif sont indiqués par un facteur significatif qui est le point de zéro charge (pH_{pzc}) [83]. Le pH auquel la charge de surface est nulle est appelé le point de zéro charge (pzc) il est généralement utilisé pour quantifier ou définir les propriétés électrocinétiques d'une surface. La valeur du pH est utilisée pour décrire le pzc uniquement pour les systèmes dans lesquels les ions H^+/OH^- sont le potentiel déterminant. De nombreux chercheurs ont étudié le point de charge zéro (pH_{pzc}) de divers adsorbants pour comprendre le mécanisme d'adsorption, en raison de la présence d'un groupe fonctionnel tel que le groupe OH^- . L'adsorption de polluants cationique est favorisée à $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ car la surface de l'adsorbant se charge négativement, tandis que l'adsorption de polluants anionique est favorisée à $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ où la surface devient chargée positivement [84, 88]. Le Tableau 1 montre des résultats de diverses études sur l'effet du pH sur l'adsorption de divers polluants par divers adsorbants.

Tableau 1. Effet du pH de la solution sur l'adsorption des polluants par différents adsorbants.

Adsorbants	Polluants	Gamme de pH	Quantité adsorbée / taux d'abattement	Références
Sable modifié	Ions du chrome hexavalent Cr (VI)	2–8	80,40% – 36,40 %	[84]
Zéolithe naturelle	Bleu de méthylène	2–10	4,5 mg g ⁻¹ – 5,5 mg g ⁻¹	[89]
Charbon actif	Acide Jaune 36	augmente	diminue	[86]
Bentonite magnétisée par Fe ₃ O ₄	Bleu de méthylène	2–11	augmente entre pH 2 à 6	[66]
Pierre ponce naturelle	Fluor	2–10	65,4%	[90]
Pierre ponce modifiée au chlorure de magnésium	Fluor	2–10	68,4%	[90]
Pierre ponce modifiée au peroxyde d'hydrogène	Fluor	2–10	70,8%	[90]

II.1.2. Effet de la concentration initiale du polluant

La quantité adsorbée dépend fortement de la concentration initiale du polluant. L'effet de cette dernière dépend de la relation entre la concentration du polluant et les sites actifs disponibles sur la surface de l'adsorbant. En général, le pourcentage d'élimination (taux d'abattement) diminue avec l'augmentation de la concentration de colorant, ce qui peut être due à la saturation des sites d'adsorption sur la surface de l'adsorbant. D'autre part, l'augmentation de la concentration initiale du polluant entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption et cela est dû à l'augmentation de la force motrice du transfert de masse à une concentration initiale élevée du polluant [91].

Li et al. [92] ont étudié l'effet de la concentration initiale du colorant bleu de méthylène éliminé par une zéolite synthétisée à partir de résidus électrolytiques de manganèse. Ils ont remarqué que la concentration initiale de BM a une importante influence sur la capacité d'adsorption de l'EMRZ. La quantité absorbée à l'équilibre augmentée avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant dans la gamme des concentrations expérimentales à la même température. Ils ont expliqué qu'à des concentrations élevées du colorant, les sites actifs de l'adsorbant sont entourés de plusieurs molécules de BM ce qui augmente le transfert de masse du colorant. Rida et al. [93] ont étudié l'effet de la concentration initiale du colorant bleu de méthylène éliminé par une zéolithe et du kaolin. Ils ont remarqué qu'une augmentation de la concentration initiale de colorant conduit à une augmentation de la capacité d'adsorption globale. Lorsque la concentration initiale de colorant augmente de 4 à 37 mg/L, la capacité d'adsorption du colorant sur l'adsorbant kaolin passe de 3,3 à 30 mg/g et de 3,4 à 33,5 mg/g dans le cas de la zéolithe. Liu et al. [94] ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène par un composite Attapulгите/bentonite. Ils ont remarqué qu'à faibles concentrations de solution de BM la quantité adsorbée augmente de manière significative ce qui implique une affinité des adsorbants pour le colorant. La quantité absorbée a augmenté avec l'augmentation de la concentration initiale de MB, qui peut être due au grand gradient de concentration et une grande force motrice. À mesure que la concentration initiale augmente la quantité adsorbée est resté constante, indiquant que l'adsorption MB a atteint un état saturé et presque tous les sites d'adsorption disponibles sur les adsorbants composites sont occupés.

II.1.3. Effet de la température sur l'adsorption

L'effet de la température est un autre paramètre physico-chimique important car la température modifie la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Si la quantité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température, le processus d'adsorption est endothermique (chimisorption). Cela est dû à une augmentation de la mobilité des molécules de polluant et une augmentation du nombre de sites actifs de l'adsorbant [95]. Alors que la diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température indique que le processus d'adsorption est exothermique (physisorption). Cela est dû à l'augmentation de l'énergie de vibration des molécules adsorbées à température élevée. Par conséquent, les molécules adsorbées ont suffisamment d'énergie pour surmonter les interactions attractives adsorbant-adsorbant (diminution de la force d'adsorption) et se désorber en solution ce qui induit une diminution de la quantité adsorbée [96]. Le Tableau 2 montre des résultats de diverses études sur l'effet de la température sur l'adsorption de divers polluants par divers adsorbants.

Tableau 2. Effet de la température sur l'adsorption de divers polluants par divers adsorbants.

Adsorbants	Polluant	Gamme de températures (°C)	Type du processus	Références
Phosphates de calcium	Réactif Jaune 4	25° – 45°	Exothermique	[95]
Nickel latéritique (d'origine indienne)	Plomb (II)	35°– 65°	Endothermique	[97]
Carbone magnétique dopé à l'azote	Ion Cr ³⁺	20°– 50°	Endothermique	[98]
Hydroxyde amorphe mixte Fe/Al	Fluorure	30° – 40°	Endothermique	[99]
		40° – 60°	Exothermique	
Zéolithe NaA/CuO	Orange méthyle	25° – 55 °	Endothermique	[100]
Charbons actifs	Herbicide fluroxypyr	15° – 35°	Exothermique	[96]

II.1.4. Effet de la quantité d'adsorbant, de la vitesse d'agitation et du temps de contact

La dose de l'adsorbant est un paramètre important du processus d'adsorption, il détermine la capacité d'un adsorbant pour une quantité donnée. Généralement, le pourcentage d'élimination des adsorbats augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant, ce qui peut être attribuée à une augmentation des sites actifs avec l'augmentation de la surface du solide. L'effet de la masse d'adsorbant permet de déterminer la capacité de ce dernier à éliminer une grande quantité de polluants avec une faible quantité de solide, qui est très intéressant d'un point de vue économique. Il est important de déterminer la quantité minimale de l'adsorbant pour éliminer une quantité maximale de polluant à des conditions expérimentales particulières. Cette quantité maximale est celle à laquelle tous les sites d'adsorption seront totalement occupés. L'augmentation du taux d'abattement avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant arrive à un état d'équilibre au-delà d'une certaine dose d'adsorbant [101-104].

D'autres paramètres sont aussi très importants pour déterminer le bon processus d'adsorption telle que la vitesse d'agitation. La manière avec laquelle le solide se disperse dans la solution qui contient le polluant est un facteur important comme dans tous les processus de transfert de masse. L'agitation influe sur la distribution de la solution aqueuse et sur la formation d'un film externe de séparation entre la phase fluide et les particules solides. L'agitation peut également assurer une bonne diffusion des molécules de l'adsorbat vers les particules solides de l'adsorbant. Avec l'augmentation de la vitesse d'agitation la diffusion des molécules de l'adsorbat de la phase fluide en vers la couche limite des particules adsorbantes environnantes deviennent très élevées en raison d'une augmentation de la turbulence qui induit la diminution de l'épaisseur de la couche limite. Lorsque la vitesse d'agitation augmente fortement la quantité adsorbée diminue ce qui est attribué à la diminution du nombre des particules adsorbantes en contact avec les molécules du polluant car une partie de ces particules se trouvent plaquées contre les parois internes du réacteur [105]. Un autre paramètre est aussi important pour le processus d'adsorption qui est le temps de contact utilisé pour déduire le temps d'équilibre nécessaire pour atteindre le taux maximal d'adsorption [92]. L'étude de l'influence du temps de contact permet aussi de déduire le mécanisme qui contrôle le processus d'adsorption via une étude cinétique et une modélisation de celle-ci avec les différentes équations cinétiques. Il permet aussi de déduire les interactions adsorbat-adsorbant et adsorbat-adsorbat à partir d'isothermes d'adsorption étudiées au temps

correspondant à l'équilibre en phase liquide ; ce qui donne aussi une idée sur la capacité maximale de l'adsorbant [85].

II.2. Cinétique et mécanisme d'adsorption

La cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre d'un procédé d'adsorption optimal. Elle permet de mettre en évidence la spécificité des interactions physicochimique entre le soluté et l'adsorbant, d'obtenir la vitesse initiale d'adsorption, de calculer le coefficient de transfert de matière et le coefficient de diffusion [106]. Le transfert de matière de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant, s'opère en trois étapes. La première étape est le transfert de matière qui se fait par diffusion moléculaire à travers la couche limite du fluide qui se trouve autour de la particule adsorbante. La seconde étape est le transfert à la surface externe et la dernière est la diffusion dans les micropores (surface interne). Afin de déterminer le mécanisme d'adsorption et l'étape limitant l'adsorption ou le potentiel qui contrôle la vitesse d'adsorption telle que le transfert de masse ou la réaction chimique [107, 108]; plusieurs équations sont utilisées telle que : L'équation de pseudo-premier ordre de Lagergren (*équation1*), l'équation du pseudo-second-ordre Lagergren (*équation2*) et la diffusion intra-particulaire (*équation3*).

L'équation de pseudo-premier ordre de Lagergren est donnée sous sa forme linéarisée par [109];

$$\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e) - k t \quad (1)$$

Où, q_t est la quantité adsorbée à l'instant t (mg.g^{-1}), q_e est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g^{-1}), k_1 est la constante de vitesse de pseudo-premier ordre (h^{-1}) et t est le temps de contact en (heure).

La forme linéaire de l'équation du pseudo-second-ordre est [109];

$$t/q_t = (1/k_2 q_e^2) + (1/q_e) t \quad (2)$$

où, K_2 est la constante de vitesse de pseudo second ordre ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$).

Le modèle de diffusion intra-particulaire est représenté par l'équation (3) [107]:

$$q_t = k_t t^{1/2} + C \quad (3)$$

où, k_t est la constante de vitesse de diffusion intra-particules ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1/2}$) et C est l'interception. La valeur de C se rapporte à l'épaisseur de la couche limite.

II.3. Equilibre et mécanisme d'adsorption en phase liquide

L'adsorption de polluants en phase aqueuse se caractérise par la compétition entre le solvant et le soluté qui doit être prise en considération. Cette compétition peut avoir un impact sur la nature des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat, pour expliquer comment l'adsorbant interagit avec l'adsorbat et donner une idée sur la capacité d'adsorption du solide, des isothermes d'adsorptions sont établies dont la forme fournit des informations sur toutes ces interactions. Plusieurs classifications des isothermes sont mises en œuvre et les plus utilisées sont celles publiées en 1974 par Giles et al. [110] (Figure 16). Cette classification contient quatre groupes principaux déduits à partir des concentrations faibles de soluté, (basées sur la configuration de la partie initiale de la courbe) qui sont les classes S, L, H et C et d'autres sous-groupes qui sont reliés au comportement à des concentrations élevées [111, 112].

Classe S : Dans ce type d'isothermes l'adsorption est dite coopérative. Les molécules sont adsorbées verticalement, cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption, ou lorsque l'affinité adsorbant-adsorbat est faible [112].

Classe L : Les courbes de type L ou Langmuir sont les plus fréquentes. Ce type de courbes suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et la compétition entre les molécules de solvant et du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible [113].

Classe H : ce type de courbe est obtenu avec des solutés ayant une grande affinité pour l'adsorbant. À très faibles concentrations les courbes ne débutent pas à zéro mais à une valeur positive sur l'axe des quantités adsorbées. Ces isothermes sont rencontrées lorsqu'il y a chimisorption du soluté, dans certains cas d'échange d'ions et dans l'adsorption sur les fibres textiles [112].

Classe C : cette classe est caractéristique de l'adsorption des molécules d'un soluté ayant une grande affinité pour un adsorbant. Elle est rencontrée lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption et lorsque l'adsorption concerne

des molécules flexibles pouvant pénétrer dans les pores pour déplacer les molécules de solvant [112].

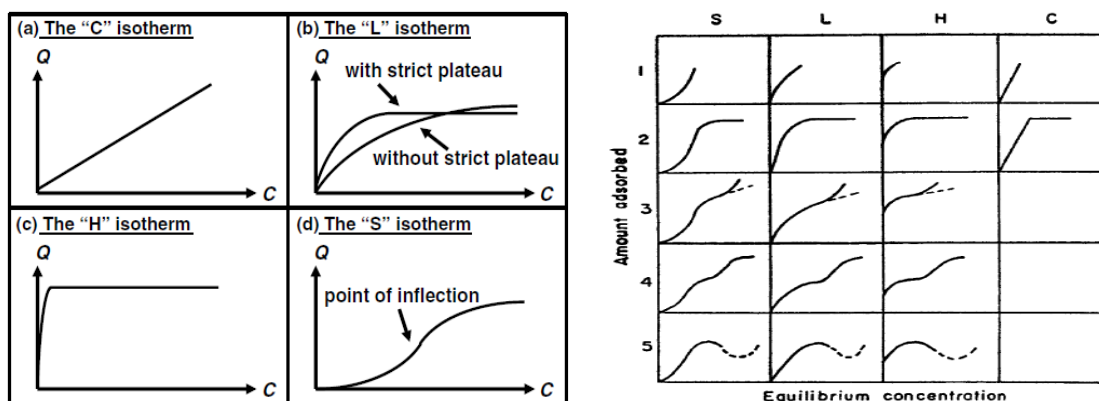


Figure 16. Classification de GILLES des isothermes et les sous-groupes de chaque classe [110].

Il existe plusieurs équations mathématiques qui permettent de modéliser les isothermes d'adsorptions. Les deux équations les plus utilisées sont celles de Langmuir et de Freundlich pour la description d'un grand nombre de systèmes d'adsorption en phase liquide dans ces deux modèles les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables. D'autres modèles tel que le model de Fowler Guggenheim prennent en considération les interactions latérales entre les molécules adsorbées.

II.3.1. Modèle de Langmuir

Cette théorie énoncée en 1918, est basée sur un raisonnement cinétique, qui stipule qu'à l'équilibre les vitesses d'adsorption et de désorption sont égales, sur une surface énergétiquement homogène et que chaque site ne peut accommoder qu'une seule molécule [114, 115]. La description de l'adsorption en phase liquide par ce model donne lieu à l'équation (3) [116];

$$q_{ads} = q_{max} \frac{b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

Avec

q_{ads} : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

q_{\max} : capacité maximale d'adsorption du solide (mg/g) ;

b : constante d'affinité ou constante de Langmuir (L/mg) ;

C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mg/L).

q_{\max} représente la capacité d'adsorption du solide qui correspond à l'occupation de la totalité des sites d'adsorptions, b représente l'affinité du soluté en vers l'adsorbant (est la constante de l'équilibre qui s'établie entre les deux phases).

L'équation de Langmuir peut être linéarisée comme suit [117]:

$$\frac{1}{q_{\text{ads}}} = \frac{1}{q_{\text{max}} \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{q_{\text{max}}} \quad (4)$$

II.3.2. Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich est l'une des équations empiriques les plus anciennes utilisées pour la description des résultats expérimentaux. Elle décrit un système d'adsorption dont la surface est hétérogène et l'énergie d'adsorption de chaque site est différente. Ce modèle est représenté par l'équation (5) [118].

$$q_{\text{ads}} = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

K_F : constante de Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$) ;

n : coefficient de Freundlich.

K_F et ' n ' sont des constantes qui dépendent de la température. Le paramètre ' n ' est toujours supérieur ou égal à 1. La forme linéaire est la suivante :

$$\ln q_a = 1/n \ln C_e + \ln K_F \quad (6)$$

Cette équation permet de déterminer les paramètres n et K_F qui caractérisent chaque couple adsorbant-adsorbat.

II.3.3. Modèle de Fowler Guggenheim

L'équation de Fowler-Guggenheim énoncée par les deux auteurs en 1965 a été utilisée pour étudier l'adsorption des gaz en se basant sur la thermodynamique statistique [119]. En 1990, par analogie, Zarrouki a appliqué cette équation dans le cas de l'adsorption en solution de l'ion dicyanoaurate sur le charbon actif. Cette équation tient compte des interactions entre particules adsorbées, est basée sur les hypothèses suivantes [120]:

- L'énergie d'interaction entre le site d'adsorption et la molécule adsorbée est constante et indépendante du recouvrement (du nombre et de la distribution des molécules adsorbées).
- Possibilité de diffusion de la molécule adsorbée d'un site à un autre.
- La quantité adsorbée à saturation q_m et l'énergie d'interaction W sont indépendantes de la température.
- Les molécules adsorbées sur des sites voisins les plus proches ont une énergie d'interaction égale à $2W/Z$ (Z est le nombre de coordinations latérales c'est-à-dire le nombre de voisins les plus proches)

L'équation s'écrit [121]:
$$KC = \frac{\theta}{1-\theta} \exp \frac{2\theta W}{RT}$$

(7)

Où 'K' est la constante d'équilibre pour l'adsorption d'un adsorbat sur un site actif (L/mol), 'C' est la concentration à l'équilibre (exprimée en mol/L), 'W' est l'énergie d'interaction entre deux molécules adsorbées sur les sites voisins les plus proches (exprimée en J/mol), 'R' est la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), 'T' est la température (en Kelvin) et 'θ' est le taux de recouvrement de la surface ($\theta = q/q_m$) [121].

III. Polluants organiques

La contamination des eaux naturelles par différents polluants dans l'environnement est une préoccupation majeure dans le monde et par conséquent, beaucoup d'attention a été suscitée dans la réduction de ces polluants [122]. Dans le cas de la matière organique, les polluants peuvent augmenter la turbidité des eaux et créer un phénomène d'eutrophisation avec une diminution de la quantité d'oxygène dissous. Ces modifications environnementales ont de profondes conséquences sur les populations des milieux aquatiques (disparition d'espèces). Certains de ces polluants sont biodégradables comme les carbamates et d'autres sont persistants comme les dioxines. Les principales sources de ces polluants sont les industries, en particulier, les industries textiles qui sont consommateurs de grande quantité d'eau et libèrent une bonne quantité de colorants dans leurs effluents. Ces derniers même à faible concentration causent de sérieux problèmes en raison de leur stabilité et leur faible biodégradabilité. Une autre source qui est responsable de cette pollution est l'agriculture intensive actuelle qui utilise plusieurs produits phytosanitaires tels que les pesticides. Les pesticides et leurs dérivés sont parmi les produits chimiques organiques les plus persistants et les plus dangereux pour l'environnement et l'être humain [123].

III.1. Colorants

La majorité des colorants sont des molécules organiques très complexes et très résistantes. Un colorant possède des groupements qui lui confèrent la couleur appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation appelé auxochromes [124]. Ils sont classés selon plusieurs manières telles que la structure chimique, la couleur et la méthode d'application. Les colorants sont également classés en fonction de la charge de leur particule après dissolution dans une solution aqueuse comme les colorants cationique (tous les colorants basiques), anioniques (colorants directs, acides et réactifs) et non ioniques (colorants dispersés). La classification la plus utilisée est celle basée sur leur structure chimique selon leurs groupements chromophores et auxochromes [125]. Le Tableau 3 représente les principaux groupes chromophores et auxochromes des colorants.

Tableau 3. Les principaux groupes chromophores et auxochromes des colorants [125].

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

Plusieurs industries telles que la teinture, le textile, le papier, l'impression, les plastiques, les agroalimentaires et les cosmétiques utilisent des colorants pour colorer leurs produits. Ces colorants restent souvent dans les déchets industriels et par conséquent ils sont rejetés dans les eaux naturelles [126]. Ces substances abandonnées dans la nature ont des effets toxiques qui peuvent être aigus ou chroniques. Elles peuvent affecter l'activité photosynthétique de la vie aquatique due à une diminution de la pénétration de la lumière causée par les colorants comme les colorants basiques qui ont une intensité de couleurs très élevée et sont très visibles même à très faibles concentrations [127]. Les colorants azoïques

sont aussi toxiques en raison de la présence d'amines toxiques dans leurs effluents, de même les colorants à base d'antraquinone sont très résistants à la dégradation et restent colorés pendant longtemps dans les effluents. Les colorants réactifs sont chimiquement stables et peu biodégradables [128]. Tous ces colorants sont cancérigènes, mutagènes ou tératogènes pour diverses espèces aquatiques telles que les poissons. Ils peuvent également causer de graves dommages aux êtres humains tels que le dysfonctionnement des reins, du système de reproduction, du foie, du cerveau et du système nerveux central [93].

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés. Par exemple, les colorants aminés, anthraquinoniques et certains colorants du groupe des naphthalènes ont le plus souvent des effets cutanés chez l'homme tels que, les dermites eczémateuses, des irritations de la peau, des réactions allergiques et parfois de l'asthme chez certains individus [129]. Le colorant cationique bleu de méthylène (BM) qui est un produit chimique aromatique hétérocyclique a également fait l'objet de plusieurs études. C'est l'une des substances les plus couramment utilisées pour la coloration du coton, du bois, des papiers et de la soie. Il est également utilisé en médecine comme antirhumatismal et antiseptique [64]. Il a été prouvé qu'une exposition au BM a un effet dangereux sur le corps humain, elle entraîne des difficultés respiratoires, une augmentation du rythme cardiaque, de l'hypertension, des douleurs précordiales, confusion mentale, vomissements, nausées, diarrhée irritation de la peau et des dommages permanents aux yeux, irritation de l'appareil gastro-intestinal, transpiration prodigieuse, cyanose, nécrose des tissus humains, maux de tête et anémie [64, 93]. Le BM doit donc être éliminé des effluents d'eaux usées industrielles. Plusieurs études sont faites pour l'élimination de cette molécule, Jamil et al. [64] ont étudié l'adsorption du BM par deux zéolithes, A et X. Ils ont étudié l'effet du temps de contact et la masse de l'adsorbant sur l'élimination du MB à une température constante (25°C) et pH constant (7,5). Ils ont remarqué que la dose optimale pour la zéolithe X (0.6 g/L) était inférieure à celle de la zéolithe A (0.7 g/L) et que le taux d'adsorption est plus important dans le cas de la X. Ce qui peut s'expliquer par la grande surface de la zéolithe X qui est de 688 m²/g tandis que celle de la zéolithe A n'est que de 333 m²/g. Le temps de contact est également réduit dans le cas de la X. Ces résultats démontrent que plus la surface est grande plus le taux d'adsorption du BM est grand. L'adsorption du BM dépend également du diamètre des pores, du pH de la solution et de la température. Rida et al. [93] ont étudié l'adsorption du BM par une zéolithe et du kaolin. Leurs résultats démontrent que l'adsorption est importante à pH acide supérieur à la valeur du pka du colorant pour les deux adsorbants.

Ils ont également remarqué que l'adsorption est plus importante lorsque le diamètre des pores est grand. Le taux d'adsorption a atteint 100% dans le cas de la zéolithe alors que sa surface ($24 \text{ m}^2/\text{g}$) est inférieure à celle du kaolin ($61 \text{ m}^2/\text{g}$) parcontre son diamètre des pores est nettement plus supérieur, il est de $15,89 \text{ nm}$ pour la zéolithe et de $7,72 \text{ nm}$. D'autres études ont montré que l'adsorption de BM dépend des paramètres expérimentaux comme le pH, la vitesse de l'agitation la dose de l'adsorbant et la température et que la nature de l'adsorption est chimique, la quantité adsorbée augmente en fonction de la température [130, 131].

III.2. Pesticides

En général, un pesticide (herbicide, fongicide, insecticide, etc.) ou produit phytosanitaire désignent un ensemble de substances chimiques ou leurs dérivés, utilisés intentionnellement pour lutter contre des organismes (ravageurs, insectes, microbes, agents pathogènes des plantes, mauvaises herbes) animaux ou végétaux considérés comme nuisibles ou en compétition pour la production, transformation, stockage, transport ou commercialisation de produits alimentaires, agricoles, détruire des biens ou répandre des maladies [132]. Les pesticides peuvent être classés selon leur famille chimique (Figure 17), ou en fonction de la nature de l'espèce nuisible que l'on veut contrôler (Tableau 4) [133].

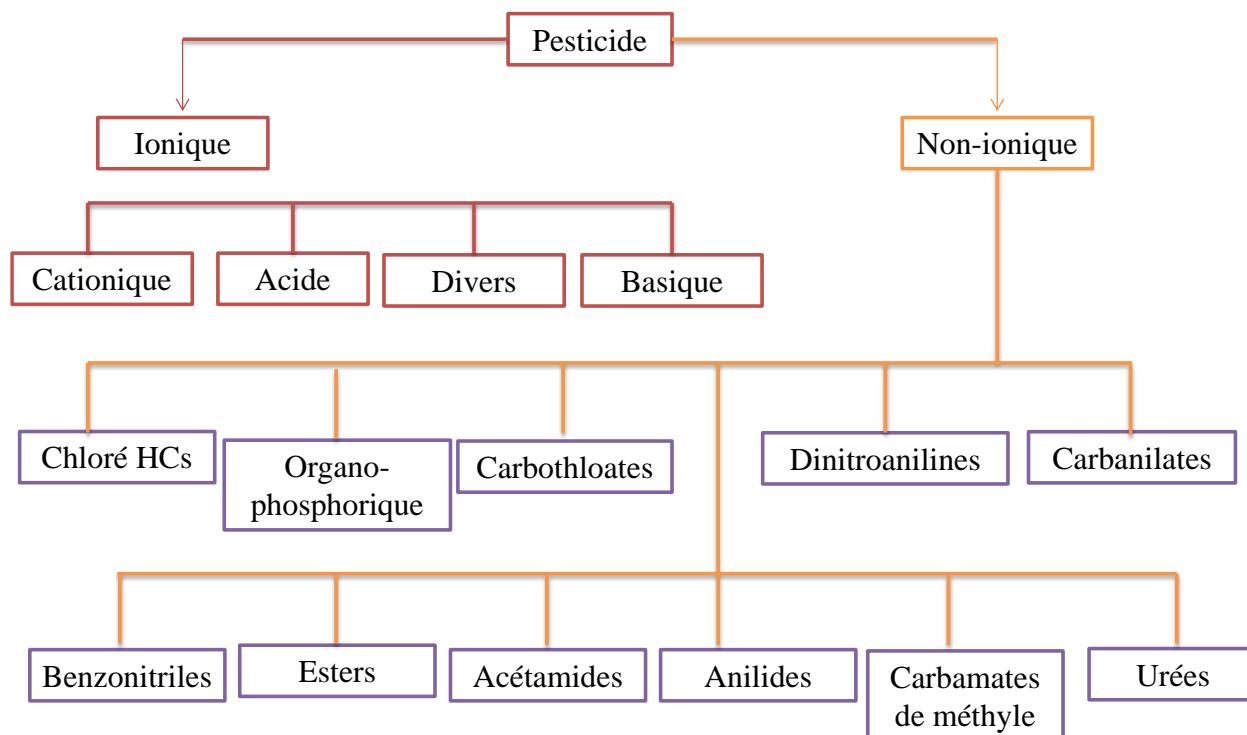


Figure 17. Classification des pesticides selon les propriétés physicochimiques

Les pesticides sont utilisés en quantité importante dans le domaine d'agriculture (traitement par épandage ou pulvérisation) et dans les industries textiles et bois. A cause de la hausse de productivité l'emploi des produits phytosanitaires est devenu excessif surtout en agriculture ou l'utilisation des herbicides s'est considérablement développée [134]. Les herbicides à base de sulfonylurée sont largement appliqués dans le contrôle de plusieurs mauvaises herbes à feuilles larges, pour désherber les cultures des monocotylédones et quelques graminées dans une variété de cultures en raison de leur large spectre pour un faibles taux d'application (3–40 g/ha) et leur sélectivité des cultures [135]. Malgré cette faible quantité, la présence des sulfonylurées dans les eaux de surface ou l'eau souterraine n'est pas négligeable. Ils sont très utilisés pour protéger les cultures céréalières, cependant, les quantités utilisées sur des grandes surfaces et à long terme augmentent la concentration de ce pesticide dans l'eau et peut atteindre les différents écosystèmes. Bien que sa toxicité dans des études précédentes était démontré faible pour les animaux, des études récentes ont prouvé que ces produits chimiques présentent des risques potentiels pour les organismes non ciblés et les micro-organismes du sol [136]. Les sulfonylurées sont aussi hautement phytotoxique pour certaines plantes à seulement 1% ou même moins de la quantité initialement appliquée, entraînant des inhibitions de croissance de certaines cultures ou arbres fruitiers. Plus encore, certains résultats suggèrent qu'il existe un effet toxique chez les mammifères de laboratoire après exposition subchronique ou chronique prolongée au sulfosulfuron, un produit dérivé de la famille des sulfonylurées. En réalité la véritable toxicité de cette famille de pesticides n'est pas vraiment connue à ce jour, plusieurs études sont menées pour déterminer les risques réels de ce pesticide et ces dérivés [136,137].

Une fois répandus lors des traitements, les produits phytosanitaires vont contaminés les eaux de surface par ruissellement et les eaux souterraines par infiltration. Les pesticides provoquent des dégâts importants pour la faune et la flore aquatique, le risque réel, mis à part les considérations esthétiques, est lorsque le pesticide interfère avec la transmission de la lumière à travers l'eau. Par conséquent, retarde les activités photosynthétiques, inhibe la croissance des écosystèmes, affecte le processus symbiotique et perturbent ainsi les processus biologiques dans les cours d'eau, et dans les chaînes alimentaires et cause un déséquilibre écologique [138]. La faune et la flore ne sont pas les seuls concernés par les contaminations aux pesticides, l'être humain est également concerné, l'exposition aiguë à des substances pesticides a été illustrée vulnérable à un large spectre d'immunosuppression (touche les populations fragiles et malnutris) et de troubles neurocomportementaux. L'exposition à

certaines pesticides peut également engendrer des baisses de fertilité, des maladies auto-immunes, myélome multiple, leucémie, lymphome malin, des déformations, des saignements potentiellement mortels et myocytes avec sensation de brûlure dans la bouche et la gorge, nausées, vomissements, transpiration, hyperventilation, douleur, fasciculation, myotonie, faiblesse et myoglobulinurie, altérations du système cardiovasculaire et des fonction thyroïdienne, etc [133, 139-142].

Tableau 4. Classification de quelques pesticides selon l'application

Type	Application
Algicides	Contre les algues.
Insecticides	Contrôlez ou éliminez les insectes qui affectent les personnes, les plantes et les animaux.
Fongicides	Détruire les champignons qui infectent les personnes, les plantes et les animaux.
Nématicide	Tuez les nématodes, qui sont des organismes microscopiques ressemblant à des vers qui vivent dans le sol et causent des dommages aux cultures.
Herbicides	Contrôlez les mauvaises herbes nuisibles et toute autre végétation qui poussent ou se complètent avec une espèce désirée.

Les pesticides doivent être éliminés de l'environnement en raison de leur toxicité et l'altération qu'ils ont causé à la vie sur terre. Différentes techniques sont élaborées telles que la photocatalyse, les procédés avancés d'oxydation chimique et l'adsorption [133, 143]. Ces traitements réduisent significativement les concentrations de pesticides. Néanmoins, une minéralisation complète n'est pas toujours réalisée et les sous-produits de réaction résultants peuvent également être toxiques et persistants dans l'environnement en raison de leur faible degré de dégradabilité.

Les pesticides organochlorés sont parmi les plus dangereux pour l'environnement et les êtres vivants, l' α -endosulfan est l'un des pesticides les plus répandus dans les fermes africaines, son utilisation est interdite dans plusieurs pays mais en raison de sa durée de vie élevée il persiste dans les eaux de surfaces et les eaux souterraines d'où la nécessité de son élimination. Yonli et al. [26] ont étudié l'élimination de ce pesticide en utilisant la zéolithe HY et la zéolithe HBEA modifiée par traitement hydrothermal. Ils ont constaté que les interactions entre l' α -endosulfan et les zéolithes augmentent lorsque leur acidité diminue ce qui signifie que les sites acides de Bronsted ne sont pas les sites d'adsorption du pesticide. Ce pendant l'adsorption est totalement physique et elle a lieu dans les micropores des zéolithes. Plus le volume microporeux est important plus la quantité adsorbée augmente. Pour les zéolithes HY la capacité maximale est 833.33 mg/g obtenu avec l'échantillon qui a un volume microporeux de 0.325 cm³g⁻¹ par contre, pour la HBEA la capacité maximale est 793.65 mg/g pour un volume microporeux de 0.171 cm³g⁻¹. Boivin et al. [144] ont utilisé treize sols de champs contrastés pour étudier l'adsorption et la désorption de cinq pesticides différents (trifluraline, isoproturon, bentazone, atrazine et 2,4-D) qui ont une activité herbicide. La solubilité dans l'eau de l'herbicide 2,4-D est très élevée sa valeur est 23180 mg L⁻¹ à pH 7 tandis que celle de trifluraline est la moins élevée sa valeur est 0.221 mg L⁻¹ à pH 7 également. Les treize sols cultivés ont été choisis sur la base de leur texture, teneur en matière organique et valeurs de pH. Les résultats expérimentaux ont indiqué un gradient d'adsorption des pesticides sur le sol : trifluraline >> 2,4-D > isoproturon > atrazine >> bentazone. Les valeurs d'adsorption les plus élevées pour les cinq pesticides, sont observées dans le cambisol dystique qui est un sol à forte teneur en matière organique et à pH bas. Ils ont remarqué que les taux d'adsorption de l'atrazine, de l'isoproturon et du 2,4-D diffèrent selon le type de sol. Inversement, la trifluraline, un herbicide non polaire, était largement absorbé dans tous les sols ce qui est dû en grande partie à son caractère hydrophobe. Pour le bentazone, seule une petite quantité était retenue par les sols, probablement parce que cette molécule a une forte affinité pour l'eau. La désorption de ces molécules dans une solution aqueuse est dans l'ordre suivant : bentazone > atrazine > isoproturon > 2,4-D > trifluraline. D'après leurs résultats on constate que les pesticides polaires s'entraînent facilement dans les eaux par ruissellement et une petite quantité seulement est retenue par le sol qui en plus se désorbe facilement ; donc ces pesticides atteignent souvent et facilement les organismes non ciblés. Le Tableau 5 présente quelques pesticides éliminés par adsorption.

Tableau 5. Elimination de pesticides par différents adsorbants.

Adsorbants	Pesticides	Gamme de pH	Quantité adsorbée / taux d'abattement	Références
montmorillonite	Piclorame (activité herbicide)	3–7	0.54 – 0.34 ($\mu\text{mol m}^{-3}$)	[145]
montmorillonite	Imazaquin	2–7	93.1%	[146]
	atrazine	2–7	47.1%	
terre décolorante activée	herbicide paraquat	–	39.68 (mg/g)	[147]
Charbon actif induit par NH_4Cl	Diazinon	2	1.4%	[148]
		2–7	80.6%	
		7-10	diminue	
Zéolithe HY	simazine	3,0 – 4,5	Négligeable	[149]
		4,5 – 6,5	12400 $\mu\text{mol/kg}$	
		6,5 – 7,0	4588 $\mu\text{mol/kg}$	

Références

- [1] M. Guisnet, J-P. Gilson. *In: Zeolites for Cleaner Technologies. Catalytic Science series* (Editor: Graham J Hutchings) Imperial College Press 2002; 3:5.
- [2] K. Bhattacharyya, S. Gupta. *Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review.* Adv. Colloid Interface Sci. 140 (2008) 114-131.
- [3] W. Loewenstein. *The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates.* Am. Miner. 39 (1954) 92.
- [4] A. Thangaraj, M.J. Eapen, S. Sivasanker, P. Ratnasamy. *Studies on the synthesis of titanium silicalite, TS-1.* Zeolites. 12 (1992) 943
- [5] L.B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt. *Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts.* Pure Appl. Chem. 73 (2001) 381–394.
- [6] Y. Yang, N. Burke, J. Zhang, S. Huang, S. Lim, Y. Zhu. *Influence of charge compensating cations on propane adsorption in X zeolites: experimental measurement and mathematical modeling.* RSC Advances. 4 (2014) 7279–7287.
- [7] R.X. Fischer, W.H. Baur. *Microporous and other Framework Materials with Zeolite-Type Structures.* Springer. 116 (2006) 1–3
- [8] Pramod K. Bajpai. *Review: Synthesis of Mordenite type zeolite.* Zeolites. 6 (1986) 2–843.
- [9] R.M. Barrer. *Syntheses and reactions of Mordenite.* J. Chem. Soc. (1948) 2158.
- [10] W.M. Meier. *The crystal structure of Mordenite (ptilolite).* Z. Kristallogr. 115 (1961) 439.
- [11] Ch. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson. *Atlas of Zeolite Structure Types.* Elsevier 2001.
- [12] S. Kulprathipanja. *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis.* Wiley-VCH, 2010
- [13] Adri N.C. van Laak, Sophia L. Sagala, J. Zecevic, H. Friedrich, Petra E. de Jongh, Krijn P. de Jong. *Mesoporous Mordenites obtained by sequential acid and alkaline treatments—Catalysts for cumene production with enhanced accessibility.* Journal of Catalysis 276 (2010) 170–18

- [14] M. Dolores González, Y. Cesteros, P. Salagre. *Comparison of dealumination of zeolites beta, Mordenite and ZSM-5 by treatment with acid under microwave irradiation*. *Microporous and Mesoporous Materials* 144 (2011) 162–170
- [15] R. F. Lobo. *Introduction to the Structural Chemistry of Zeolites*. In “*Handbook of Zeolite Science and Technology*”. Eds. Marcel Dekker, New York, 2003.
- [16] J. Aguado, D.P. Serrano, J.M. Rodriguez. *Zeolite Beta with hierarchical porosity prepared from organofunctionalized seeds*. *Microporous and Mesoporous Materials*. 115 (2008) 504–513.
- [17] R. Mostowicz, F. Testa, F. Crea, R. Aiello, A. Fonseca, J. B. Nagy. *Synthesis of zeolite beta in presence of fluorides: Influence of alkali cations*. *Zeolites*; 18 (1997) 308–324.
- [18] J.M. Newsam, M.J. Treacy, W.T. Koetsier, C.B. Gruiter. *Structural characterization of zeolite beta*. *Proceed R Soc London*. 8 (1988) 375–405
- [19] J.B. Higgins, R.B. La Pierre, J.L. Schlenker, A.C. Rohrman, J.D. Wood, G.T. Kerr, W.J. Rohrbaugh. *Synthesis of zeolite β and catalytic isomerization of n-hexane*. *Zeolites*. 8 (1988) 46
- [20] Z. Kang, X. Zhang, H. Liu, J. Qiu, K. L. Yeung. *A rapid synthesis route for Sn-Beta zeolites by steam-assisted conversion and their catalytic performance in Baeyer-Villiger oxidation*. *Chemical Engineering Journal*. 218 (2013) 425-432.
- [21] A. Soualah, M. Berkani, M. Chater. *Synthèse et caractérisation des zéolithes de type ZSM-5*. *C. R. Chimie* 7 (2004) 713–720
- [22] A. Auroux. *Acidity and Basicity: Determination by Adsorption Microcalorimetry*. H. G. Karge, J. Weitkamp (Eds), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, *Mol. Sieves* 6 (2008) 45–152.
- [23] M. Guisnet, F. Ramôa Ribeiro. *Les zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse*. Édition EDP Sciences, 2006, p. 5, 6, 10, 29-37, 89, 90, 101.
- [24] J.H.C. van Booff and J.W. Roelofsen. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier. 58 (1991) 263–268.
- [25] R. W. Broach. *Zeolite Types and Structures*. In “*Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*”. S. Kulprathipanja (Editeur), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., (2010) 27-60.
- [26] A. H. Yonli, I. Batonneau-Gener, J. Koulidiati. *Adsorptive removal of α -endosulfan from water by hydrophobic zeolites. An isothermal study*. *Journal of Hazardous Materials*. 203–204 (2012) 357–362.

- [27] J. P. Marques, I. Gener, P. Ayrault, J. C. Bordado, J. M. Lopes, F. R. Ribeiro, M. Guisnet. *Dealumination of HBEA zeolite by steaming and acid leaching: distribution of the various aluminic species and identification of the hydroxyl groups*. C. R. Chimie 8 (2005) 399–410.
- [28] R. Caicedo-Realpe, J. Pérez-Ramírez. *Mesoporous ZSM-5 zeolites prepared by a two-step route comprising sodium aluminate and acid treatments*. Microporous and Mesoporous Materials. 128 (2010) 91–100.
- [29] I. Batonneau-gener, A. Yonli, S. Hazael-pascal, J. P. Marques, J. M. Lopes, M. Guisnet, F. R. Ribeiro, S. Mignard. *Influence of steaming and acid-leaching treatments on the hydrophobicity of HBEA zeolite determined under static conditions*. Microporous and Mesoporous Materials 110 (2008) 480–487
- [30] M. Spangenberg, E. Taarning, K. Egeblad, C.H. Christensen. *Catalysis with hierarchical zeolites*. CatalysisToday, 168 (2011) 3-16.
- [31] H. Xu, Q. Gao, H. Guo, H. Wang. *Hierarchical porous carbon obtained using the template of NaOH-treated zeolite b and its high performance as supercapacitor*. Microporous and Mesoporous Materials. 133 (2010) 106–114.
- [32] H. Zhu, Z. Liu, D. Kong, Y. Wang, Z. Xie. *Synthesis and Catalytic Performances of Mesoporous Zeolites Templated by Polyvinyl Butyral Gel as the Mesopore Directing Agent*. J. Phys. Chem. C 112(2008) 17257–17264.
- [33] A. Petushkov, S. Yoon, S. C. Larsen. *Synthesis of hierarchical nanocrystalline ZSM-5 with controlled particle size and mesoporosity*. Microporous and Mesoporous Materials. 137 (2011) 92–100.
- [34] J. Zheng, X. Zhang, Y. Zhang, J. Ma, R. Li. *Structural effects of hierarchical pores in zeolite composite*. Microporous and Mesoporous Materials. 122 (2009) 264–269.
- [35] D.P. Serrano, R.A. Garcia, G. Vicente, M. Linares, D. Prochazkova, J. Cejka. *Acidic and catalytic properties of hierarchical zeolites and hybrid ordered mesoporous materials assembled from MFI protozeolitic units*. Journal of Catalysis. 279 (2011) 366–380.
- [36] Y-P. Guo, H-J. Wang, Y-J. Guo, L-H. Guo, L-F. Chu, C-X. Guo. *Fabrication and characterization of hierarchical ZSM-5 zeolites by using organosilanes as additives*. Chemical Engineering Journal. 166 (2011) 391–400.
- [37] J. C. Groen, T. Sano, J. A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez. *Alkaline-mediated mesoporous Mordenite zeolites for acid-catalyzed conversions*. Journal of Catalysis. 251 (2007) 21–27.

- [38] R. Dutartre, L. C. de Mrnorval, F. Di Renzo, D. McQueen, F. Fajula, P. Schulz. *Mesopore formation during steam dealumination of zeolites: influence of initial aluminum content and crystal size I*. *Microporous Materials*. 6 (1996) 311–320.
- [39] O. Hernandez-Ramirez, S. K. Al-Nasri, S. M. Holmes. *Hierarchical structures based on natural carbons and zeolites*. *Journal of Materials Chemistry*. 41 (2011) 16529–16934.
- [40] P. Bartl, W.F. Holderich. *A study of the dealumination methods for zeolite L*. *Microporous and Mesoporous Materials*. 38 (2000) 279-286.
- [41] R. Szostak. *Secondary Synthesis Methods*. In “*Introduction to Zeolite Science and Practice*”, H. van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen (Eds), Elsevier, 2001, Stud. in Surf. Sci. and Catal. 137, p. 261-298.
- [42] R. López-Fonseca, B. de Rivas, J.I. Gutiérrez-Ortiz, A. Aranzabal, J.R. González Velasco *Enhanced activity of zeolites by chemical dealumination for chlorinated VOC abatement*. *Appl. Catal. B: Env.*, 41,1-2 (2003) 31-42.
- [43] M. Muller, G. Harvey, R. Prins. *Comparison of the dealumination of zeolites beta, Mordenite, ZSM-5 and ferrierite by thermal treatment, leaching with oxalic acid and treatment with SiCl₄ by ¹H, ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR*. *Microporous and Mesoporous Materials* 34 (2000) 135–147
- [44] S.a Bernasconi, J. A. van Bokhoven, F. Krumeich, G. D. Pirngruber, R. Prins. *Formation of mesopores in zeolite beta by steaming: a secondary pore channel system in the (001) plane*. *Microporous and Mesoporous Materials*. 66 (2003) 21–26.
- [45] S. Navalon, Mercedes Alvaro, Hermenegildo Garcia. *Highly dealuminated Y zeolite as efficient adsorbent for the hydrophobic fraction from wastewater treatment plants effluents*. *Journal of Hazardous Materials* 166 (2009) 553–560
- [46] B. A. Holmberg, H. Wang, Y. Yan. *High silica zeolite Y nanocrystals by dealumination and direct synthesis*. *Microporous and Mesoporous Materials*. 74 (2004) 189–198.
- [47] B. Koubaissy, G. Joly, I. Batonneau-Gener, P. Magnoux. *Adsorptive Removal of Aromatic Compounds Present in Wastewater by Using Dealuminated Faujasite Zeolite*. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 50 (2011) 5705–5713
- [48] G.T. Kerr, A.W. Chester, D.H. Olson. *Dealumination of zeolite Y by H₄ EDTA*. *Catal. Lett.*, 25 (1994) 401-402.
- [49] M. Ogura, S. Shinomiya, J. Tateno, Y. Nara, M. Nomura, E.Kikuchi, M. Matsukata. *Alkali-treatment technique - new method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites*. *Appl.Catal. A: Gen.* 219 (2001) 33-43.

- [50] K. Sadowska, K. Góra-Marek, M. Drozdek, P. Kuśtrowski, J. Datka, J. Martinez Triguero, F. Rey. *Desilication of highly siliceous zeolite ZSM-5 with NaOH and NaOH/tetrabutylamine hydroxide*. *Micro. Meso. Mater.* 168, 1(2013) 195-205.
- [51] J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez. *On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 69 (2004) 29–34.
- [52] V. Paixão, A. P. Carvalho, J. Rocha, A. Fernandes, A. Martins. *Modification of MOR by desilication treatments: structural, textural and acidic characterization*. *Microporous and Mesoporous Materials*. 131 (2010) 350–357.
- [53] Adri N.C. van Laak, Robert W. Gosselink, Sophia L. Sagala, Johan D. Meeldijk, Petra E. de Jongh, Krijn P. de Jong. *Alkaline treatment on commercially available aluminum rich Mordenite*. *Applied Catalysis A: General*. 382 (2010) 65–72.
- [54] A.N.C. van Laak, S.L. Sagala, J. Zečević, H. Friedrich, P.E. de Jongh, K.P. de Jong. *Mesoporous Mordenites obtained by sequential acid and alkaline treatments–Catalysts for cumene production with enhanced accessibility*. *J. Catal.* 276 (2010) 170–180.
- [55] Z. Qin, B. Shen, X. Gao, F. Lin, B. Wang, C. Xu. *Mesoporous Y zeolite with homogeneous aluminum distribution obtained by sequential desilication–dealumination and its performance in the catalytic cracking of cumene and 1, 3, 5-triisopropylbenzene*. *Journal of Catalysis*. 278 (2011) 266–275.
- [56] R. Caicedo-Realpe, J. Pérez-Ramírez. *Mesoporous ZSM-5 zeolites prepared by a two-step route comprising sodium aluminate and acid treatments*. *Microporous and Mesoporous Materials*. 128 (2010) 91–100.
- [57] S. Huang, X. Liu, L. Yu, S. Miao, Z. Liu, S. Zhang, S. Xie, L. Xu. *Preparation of hierarchical Mordenite zeolites by sequential steaming-acid leaching-alkaline treatment*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 191 (2014) 18–26.
- [58] X. Li, R. Prins, J. A. van Bokhoven. *Synthesis and characterization of mesoporous Mordenite*. *J. Catal.*, 262 (2009) 257–265.
- [59] F. Barbier, G. Duc, M. Petit-Ramel
Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite/water interface. *Colloid. Surf A Physicochem. Eng. Aspects*. 166(2000) 153-159.
- [60] A. Chakir, J. Bessiere, K.E.L. Kacemi, B. Marouf. *A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite*. *J. Hazard. Mater.* B95 (2002) 29-46.

- [61] S. Kubilay, R. Gürkan, A. Savran, T. Sahan. *Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite*. Adsorption. 13 (2007) 41-51.
- [62] M. Toor, B. Jin. *Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye*. Chemical Engineering Journal. 187 (2012) 79-88.
- [63] N. Bektaş, S. Aydın, M.S. Öncel. *The adsorption of arsenic ions using beidellite, zeolite, and sepiolite clays: a study of kinetic, equilibrium and thermodynamics*. Separation Science and Technology. 46 (2011) 1005-1016.
- [64] Tarek S. Jamil, Hany H. Abdel Ghafar, Hanan S. Ibrahim, Islam H. Abd El-Maksoud *Removal of methylene blue by two zeolites prepared from naturally occurring Egyptian kaolin as cost effective technique*. Solid State Sciences. 13 (2011) 1844-1851.
- [65] C.A.P. Almeida, N.A. Debacher, A.J. Downs, L. Cottet, C.A.D. Mello. *Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay*. Journal of Colloid and Interface Science. 332 (2009) 46-53.
- [66] Z. Lou, Z. Zhou, W. Zhang, X. Zhang, X. Hu, P. Liu, H.Zhang. *Magnetized bentonite by Fe₃O₄ nanoparticles treated as adsorbent for methylene blue removal from aqueous solution: Synthesis, characterization, mechanism, kinetics and regeneration*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 000 (2014) 1-7.
- [67] Uday F. Alkaram, Abduljabar A. Mukhlis, Ammar H. Al-Dujaili. *The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modified bentonite and kaolinite*. Journal of Hazardous Materials. 169 (2009) 324-332.
- [68] M. Kh. Annagiev, R. S. Safarov, Kh. M. Adygezalov, A. I. Yagubov. *Studying of Phenol Adsorption on Modified Forms of Bentonite*. Russian Journal of Applied Chemistry. 83(2010) 171-173.
- [69] Z. Rawajfih, N. Nsour. *Characteristics of phenol and chlorinated phenols sorption onto surfactant-modified bentonite*. Journal of Colloid and Interface Science. 298 (2006) 39-49.
- [70] B. Hu, H. Luo. *Adsorption of hexavalent chromium onto montmorillonite modified with hydroxyaluminum and cetyltrimethylammonium bromide*. Applied Surface Science. 257 (2010) 769-775.
- [71] W.P. Yin and M. Shi. *Nitration of phenolic compounds by metal-modified montmorillonite KSF*. Tetrahedron. 61 (2005) 10861-10867.
- [72] S. Richards, A. Bouazza. *Phenol adsorption in organo-modified basaltic clay and bentonite*. Applied Clay Science 37 (2007) 133-142

- [73] C.B. Hedley, G. Yuan, B.K.G. Theng. *Thermal analysis of montmorillonites modified with quaternary phosphonium and ammonium surfactants*. Applied Clay Science. 35 (2007) 180-188.
- [74] L. Cottet, C.A.P. Almeida, N. Naidek, M.F. Viante, M.C. Lopes, N.A. Debacher. *Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media*. Applied Clay Science. 95 (2014) 25-31.
- [75] A. Benhouria, M.A. Islam, H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, B.H. Hameed. *Calcium alginate–bentonite–activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue*. Chemical Engineering Journal. 270 (2015) 621-630.
- [76] H. Azejjel, J.M. Ordax, K. Draoui, M.S. Rodríguez-Cruz, M.J. Sánchez-Martín. *Effect of cosolvents on the adsorption of ethofumesate by modified Moroccan. bentonite and common clay*. Applied Clay Science. 49 (2010) 120–126.
- [77] G. Song, X. Zhu, R. Chen, Q. Liao, Y-D. Ding, L. Chen. *An investigation of CO₂ adsorption kinetics on porous magnesium oxide*. Chemical Engineering Journal. 283 (2016) 175–183.
- [78] R. Han, L. Zou, X. Zhao, Y. Xu, F. Xu, Y. Li, Y. Wang. *Characterization and properties of iron oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of copper(II) from solution in fixed bed column*. Chemical Engineering Journal. 149 (2009) 123–131.
- [79] A. Denizli, R. Say , Y. Arica. *Removal of heavy metal ions from aquatic solutions by membrane chromatography*. Sep. Purif. Technol. 21 (2000) 181-190.
- [80] M. G. Lee, J.K. Cheon, S.K. Kam. *Heavy Metal Adsorption Characteristics of Zeolite Synthesized from Fly Ash*. J. Ind. Chem. Eng. 9 (2003) 174-180.
- [81] Douglas M. Ruthven. *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley and sons.inc. (1984) p 29-124.
- [82] R. C. Bansal and M. Goyal. *Activated Carbon Adsorption*. Taylor & Francis Group, 2005; p: 68, 159.
- [83] M. T. Yagub, T. Kanti Sen, S. Afroze, H.M. Ang. *Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review*. Advances in Colloid and Interface Science. 209 (2014) 172–184.
- [84] S. Yadav, V. Srivastava, S. Banerjee, C-H. Weng , Y. C. Sharma. *Adsorption characteristics of modified sand for the removal of hexavalent chromium ions from aqueous solutions: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies*. Catena. 100 (2012) 120–127.

- [85] M. Dogan, Y. Ozdemir, M. Alkan. *Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite*. *Dyes and Pigments*. 75 (2007) 701–713.
- [86] P.K. Malik. *Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36*. *Dyes and Pigments*. 56 (2003) 239–249.
- [87] X. Jin, M-Q. Jiang, X-Q Shan, Z-G Pei, Z. Chen. *Adsorption of methylene blue and orange II onto unmodified and surfactant-modified zeolite*. *Journal of Colloid and Interface Science*. 328 (2008) 243–247.
- [88] M. Ghaedi, H. Mazaheri, S. Khodadoust, S. Hajati, M.K. Purkait. *Application of central composite design for simultaneous removal of methylene blue and Pb^{2+} ions by walnut wood activated carbon*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 135 (2015) 479–490.
- [89] R. Han, J. Zhang, P. Han, Y. Wang, Z. Zhao, M. Tang. *Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite*. *Chemical Engineering Journal*. 145 (2009) 496–504.
- [90] M. Noori Sepehr, V. Sivasankar, M. Zarrabi, M. Senthil Kumar. *Surface modification of pumice enhancing its fluoride adsorption capacity: An insight into kinetic and thermodynamic studies*. *Chemical Engineering Journal*. 228 (2013) 192–204.
- [91] D. K. Mahmoud, M. A. Mohd Salleh, W. A. W. Abdul Karim, A. Idris, Z. Zainal Abidin. *Batch adsorption of basic dye using acid treated kenaf fibre char: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies*. *Chemical Engineering Journal*. 181– 182 (2012) 449–457.
- [92] C. Li, H. Zhong, S. Wang, J. Xue, Z. Zhang. *Removal of basic dye (methylene blue) from aqueous solution using zeolite synthesized from electrolytic manganese residue*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 23 (2015) 344–352.
- [93] K. Rida, S. Bouraoui, S. Hadnine. *Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite*. *Applied Clay Science*. 83–84 (2013) 99–105.
- [94] Y. Liu, Y. Kang, B. Mu, A. Wang. *Attapulgite/bentonite interactions for methylene blue adsorption characteristics from aqueous solution*. *Chemical Engineering Journal*. 237 (2014) 403–410.
- [95] H. El Boujaady, A. El Rhilassi, M. Bennani-Ziatni , R. El Hamri , A. Taitai , J.L. Lacout *Removal of a textile dye by adsorption on synthetic calcium phosphates*. *Desalination*. 275 (2011) 10–16.

- [96] L.M. Pastrana-Martinez, M.V. Lopez-Ramon, M.A. Fontecha-Camara, C. Moreno-Castilla. *Batch and column adsorption of herbicide fluroxypyr on different types of activated carbons from water with varied degrees of hardness and alkalinity*. Water Research. 44(2010) 879–885
- [97] M. Mohapatra, S. Khatun, S. Anand. *Kinetics and thermodynamics of lead (II) adsorption on lateritic nickel ores of Indian origin*. Chemical Engineering Journal. 155 (2009) 184–190.
- [98] K-Y. Shin, J-Y. Hong, J. Jang. *Heavy metal ion adsorption behavior in nitrogen-doped magnetic carbon nanoparticles: Isotherms and kinetic study*. Journal of Hazardous Materials. 190 (2011) 36–44.
- [99] M.G. Sujana, G. Soma, N. Vasumathi, S. Anand. *Studies on fluoride adsorption capacities of amorphous Fe/Al mixed hydroxides from aqueous solutions*. Journal of Fluorine Chemistry. 130 (2009) 749–754.
- [100] E-H. Mekatel, S. Amokrane, A. Aid, D.Nibou, M. Trari. *Adsorption of methyl orange on nanoparticles of a synthetic zeolite NaA/CuO*. C. R. Chimie. 18 (2015) 336–344.
- [101] Venkat S. Mane, Indra Deo Mall, Vimal Chandra Srivastava. *Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash*. Journal of Environmental Management. 84 (2007) 390–400.
- [102] A. Khaled, A. El Nemr, A. El-Sikaily, O. Abdelwahab. *Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies*. Journal of Hazardous Materials. 165 (2009) 100–110.
- [103] S. Tunali, A. Safa Ozcan , A. Ozcan , T. Gedikbey. *Kinetics and equilibrium studies for the adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto calcined-alunite*. Journal of Hazardous Materials. B135 (2006) 141–148.
- [104] A. Nezamzadeh-Ejhih, S. Hushmandrad. *Solar photodecolorization of methylene blue by CuO/X zeolite as a heterogeneous catalyst*. Applied Catalysis A: General. 388 (2010) 149–159.
- [105] F. Boudrahem, F. Aissani-Benissad, A. Soualah. *Adsorption of Lead (II) from Aqueous Solution by Using Leaves of Date Trees as an Adsorbent*. J. Chem. Eng. Data. 56 (2011) 1804–1812.
- [106] R. M. Christie, *Colour Chemistry, the Royal Society of Chemistry 2001*.

- [107] X. Song Wang, Y. Zhou, Y. Jiang, C. Sun. *The removal of basic dyes from aqueous solutions using agricultural by-products*. Journal of Hazardous Materials. 157 (2008) 374–385.
- [108] V. C. Srivastava, M. M. Swamy, I. D. Mall, B. Prasad, I. M. Mishra. *Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 272 (2006) 89–104.
- [109] C. Yan, C. Wang, J. Yao, L. Zhang, X. Liu. *Adsorption of methylene blue on mesoporous carbons prepared using acid- and alkaline-treated zeolite X as the template*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 333 (2009) 115–119.
- [110] C. H. Giles, D. Smith, A. Huitson. *A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm*. I. Theoretical. J. Colloid Interface Science. 47 (1974) 755–765.
- [111] A. Dąbrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki, M. Barczak. *Adsorption of phenol compounds by activated carbon—a critical review*. Chemosphere 58 (2005) 1049–1070.
- [112] 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) 249–275.
- [113] J. Lyklema. *interface and colloid science volume ii solid-liquid interfaces* academic press, 1995, p: 2–65.
- [114] Duong D. Do. *Adsorption analysis: Equilibria and kinetics*. vol 2, Imperial College Press, 1998, p:3, 13, 50, 58, 65, 83 .
- [115] R-L Tseng, P-H Wu, F-C Wu, R-S Juang. *Half-life and half-capacity concentration approach for the adsorption of 2,4-dichlorophenol and methyl blue from water on activated carbons*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers .42 (2011) 312–319.
- [116] S. M. Yakout and E. Elsherif. *Batch kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of strontium from aqueous solutions onto low cost rice-straw based carbons*. Carbon – Sci. Tech. 1 (2010) 144 – 153.
- [117] Vassilis J. Inglezakis, Stavros G. Pouloupoulos. *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis Design of Operations and Environmental Applications*. Elsevier, 2006, p :75, 243, 247, 248, 267,274, 275, 288.
- [118] P. Senthil Kumar, K. Kirthika. *Equilibrium and kinetic study of adsorption of nickel from aqueous solution onto bael tree leaf powder*. Journal of Engineering Science and Technology. 4 (2009) 351 – 363.

- [119] R. Fowler, E. A. Guggenheim. *Statistical Thermodynamics*. Cambridge University Press, 1965.
- [120] M. Zarrouki. *Etude de l'adsorption dans un système liquide-solide : solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif*. Thèse de l'Ecole Nat. Sup. des Mines de St Etienne (1990) n° d'ordre 49 CD.
- [121] B. Koubaissy, G. Joly, P. Magnoux. *Adsorption and Competitive Adsorption on Zeolites of Nitrophenol Compounds Present in Wastewater*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 9558–9565.
- [122] Marianne Stuart, Dan Lapworth, Emily Crane, Alwyn Hart. *Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater*. *Science of the Total Environment*. 416 (2012) 1–21.
- [123] Augustine E. Ofomaja. *Kinetic study and sorption mechanism of methylene blue and methyl violet onto mansonia (Mansonia altissima) wood sawdust*. *Chemical Engineering Journal*. 143 (2008) 85–95.
- [124] K. Hunger. *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*. Edition: Wiley vch (2003).
- [125] N. Azbar, T. Yonar, K. Kestioglu. *Comparison of various oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent*. *Chemosphere*. 55 (2004) 35-43.
- [126] Sh. Sohrabnezhad, A. Pourahmad. *Comparison absorption of new methylene blue dye in zeolite and nanocrystal zeolite*. *Desalination*. 256 (2010) 84–89.
- [127] Z. Carmen, S. Daniela. *Textile organic dyes-characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents a critical overview, organic pollutants ten years after the stockholm convention-environmental and analytical update*. *InTech*, (2012) 55– 87.
- [128] D. Dumitriu, A. R. Bally, C. Ballif, P. Hones, P. E. Schmid, R. Sanjines, F. Lévy, V. I. Parvulescu. *Photocatalytic degradation of phenol by TiO₂ thin films prepared by sputtering*. *Applied Catalysis B: Environmental*. 25 (2) (2000) 83–92.
- [129] H. Desoille, R. Scherrer. *Truhaute Précis de médecine du travail*. 5^{ème} Edition Masson, (1987) 838–845.

- [130] N. Sapawe, A.A. Jalil, S. Triwahyono, M.I.A. Shah, R. Jusoh, N.F.M. Salleh, B.H. Hameed, A.H. Karim. *Cost-effective microwave rapid synthesis of zeolite NaA for removal of methylene blue*. Chemical Engineering Journal 229 (2013) 388–398
- [131] R. Han, J. Zhang, P. Han, Y. Wang, Z. Zhao, M. Tang *Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite*. Chemical Engineering Journal 145 (2009) 496–504.
- [132] N. Daneshvar, S. Aber, A. Khani, A.R. Khataee. *Study of imidaclopride removal from aqueous solution by adsorption onto granular activated carbon using an on-line spectrophotometric analysis system*. J. Hazard. Mater. 144 (2007) 47–51.
- [133] K.Y. Foo, B.H. Hameed. *Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process*. Journal of Hazardous Materials. 175 (2010) 1–11.
- [134] S. Bakhtiary, M. Shirvani, H. Shariatmadari. *Adsorption–desorption behavior of 2,4-D on NCP-modified bentonite and zeolite: Implications for slow-release herbicide formulations*. Chemosphere. 90 (2013) 699–705.
- [135] L. Caceres, M. Escudey, E. Fuentes, M. E. Baez. *Modeling the sorption kinetic of metsulfuron-methyl on Andisols and Ultisols volcanic ash-derived soils: Kinetics parameters and solute transport mechanisms*. Journal of Hazardous Materials. 179 (2010) 795–803.
- [136] Z. Tang, W. Zhang, Y. Chen. *Adsorption and desorption characteristics of monosulfuron in Chinese soils*. Journal of Hazardous Materials. 166 (2009) 1351–1356.
- [137] W. Mroziak, J. Stefanska. *Adsorption and biodegradation of antidiabetic pharmaceuticals in soils*. Chemosphere. 95 (2014) 281–288.
- [138] C. Wu, S. Zhang, G. Nie, Z. Zhang, J. Wang. *Adsorption and desorption of herbicide monosulfuron-ester in Chinese soils*. Journal of Environmental Sciences. 23(2011) 1524–1532.
- [139] A. Ewence, S. Brescia, I. Johnson, P. C. Rumsby. *An approach to the identification and regulation of endocrine disrupting pesticides*. Food and Chemical Toxicology. 78 (2015) 214–220.
- [140] X. Yang, F. Wang, L. Meng, W. Zhang, L. Fan, V. Geissen, C. J. Ritsema. *Farmer and retailer knowledge and awareness of the risks from pesticide use: A case study in the Wei River catchment, China*. Science of the Total Environment. 497–498 (2014) 172–179.
- [141] A. Lazartigues, M. Thomas, D. Banas, J. Brun-Bellut, C. Cren-Olivé, C. Feidt *Accumulation and half-lives of 13 pesticides in muscle tissue of freshwater fishes through food exposure*. Chemosphere. 91 (2013) 530–535.

- [142] M. Ghisari, M. Long, A. Tabbo, E. C. Bonefeld-Jørgensen. *Effects of currently used pesticides and their mixtures on the function of thyroid hormone and aryl hydrocarbon receptor in cell culture*. *Toxicology and Applied Pharmacology*. 284(2015) 292-303.
- [143] S.O. Ganiyu, C. Bispo, N. Bion, P. Ferreira, I. Batonneau-Gener. *Periodic Mesoporous Organosilicas as adsorbents for the organic pollutants removal in aqueous phase*. *Microporous and Mesoporous Materials*. 200 (2014) 117–123.
- [144] Arnaud Boivin, Richard Cherrier, Michel Schiavon. *A comparison of five pesticides adsorption and desorption processes in thirteen contrasting field soils*. *Chemosphere*. 61 (2005) 668–676.
- [145] J. L. Marco-Brown, M. M. Areco, R. M. Torres Sánchez, M. dos Santos Afonso. *Adsorption of picloram herbicide on montmorillonite: Kinetic and equilibrium studies*. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 449 (2014) 121–128.
- [146] Y. Park, Z. Sun, G. A. Ayoko, R. L. Frost. *Removal of herbicides from aqueous solutions by modified forms of montmorillonite*. *Journal of Colloid and Interface Science*. 415 (2014) 127–132.
- [147] W.T. Tsai, C.W. Lai, K.J. Hsien. *Adsorption kinetics of herbicide paraquat from aqueous solution onto activated bleaching earth*. *Chemosphere*. 55 (2004) 829–837.
- [148] G. Moussavi, H. Hosseini, A. Alahabadi. *The investigation of diazinon pesticide removal from contaminated water by adsorption onto NH₄Cl-induced activated carbon*. *Chemical Engineering Journal*. 214 (2013) 172–179.
- [149] F. Sannino, S. Ruocco, A. Marocco, S. Esposito, M. Pansini. *Cyclic process of simazine removal from waters by adsorption on zeolite H-Y and its regeneration by thermal treatment*. *Journal of Hazardous Materials*. 229–230 (2012) 354–360.

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Ce chapitre englobe la méthode de préparation des adsorbants utilisés ainsi que les différentes techniques de caractérisations pour déterminer leurs propriétés physicochimiques. La description du montage expérimental utilisé pour les tests d'adsorption sera aussi présentée.

I. Matériels et réactifs utilisés

I.1. Réactifs

I.1.1. Bleu de méthylène (BM)

Le colorant organique bleu de méthylène (BM) est très soluble dans l'eau et facilement analysé à faible concentration par un spectrophotomètre UV/visible. Sa structure comporte une charge positive décentralisée comme on le voit sur la Figure 1.

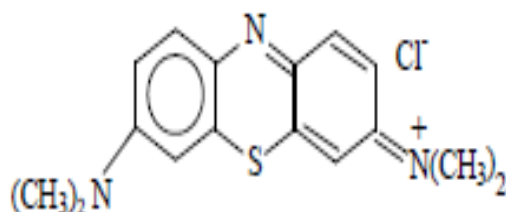


Figure 1. Structure chimique du bleu de méthylène

Ces propriétés physico-chimiques sont résumées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Principales caractéristiques du bleu de méthylène.

Bleu de méthylène	Caracteristiques
Fournisseur	MERCK Eurolab S.A.
Couleur	Bleu foncé
Odeur	Presque inodore
Analyse	UV-Visible
Nomenclature selon l'IUPAC	Chlorure de bis-(diméthylamino) -3,7 phenazathionium
Formule chimique	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Masse molaire	$319,85 \text{ g.mol}^{-1}$
Température de fusion	180°C
Solubilité dans l'eau à 20°C	50 g/L
pKa à 20°C	3.8
Environnement	Dangereux pour l'environnement aquatique

I.1.2. Mésosulfuron-méthyle (MM)

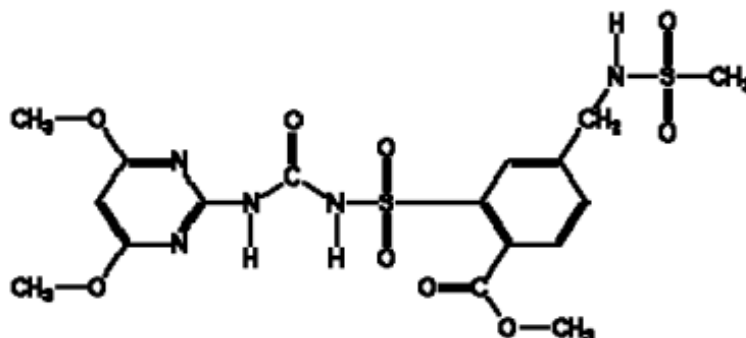


Figure 2. Structure chimique du mésosulfuron-méthyle

Les principales caractéristiques du produit sont mentionnées dans le Tableau 2.

Tableau 2. Principales caractéristiques du mésosulfuron-méthyle [1]

Mésosulfuron-méthyle	Caracteristiques
Fournisseur	PESTANAL, SIGMA ALDRICH
Couleur	Solide de couleur crème
Odeur	Faiblement piquante
Analyse	HPLC
Nomenclature selon l'IUPAC	Méthyl 2- [(4,6-diméthoxyypyrimidin-2-ylcarbamoyl)sulfamoyl]- α -(méthanesulfonamido)- <i>p</i> -toluate
Formule chimique	$C_{17}H_{21}N_5O_9S_2$
Masse molaire	503, 50 g/mol
Point de fusion	189-192°C
Solubilité dans l'eau à 20°C et pH 7	0,483 g/L
pKa à 20°C	4,35
Environnement	Dangereux pour l'environnement aquatique

I.2. Adsorbants

I.2.1. Zéolithes

Les zéolithes avec lesquelles nous avons travaillé, la Faujasite Y (FAU) à différents rapports Si/Al, la Mordenite (MOR), la beta (BEA) et la ZSM-5 (MFI) ont été fournies par Zeolyst International et par la société Clariant (ex Chemie Sud). Les zéolithes sont utilisées sous forme protonique afin d'étudier l'effet de leurs propriétés acides.

Tableau 3. Principales caractéristiques des zéolithes utilisées [2]

Zéolithes	Structure	Canaux, cages
FaujasiteY FAU	$[(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_{29}(\text{H}_2\text{O})_{240}][\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}]^-$	7,4 x 7,4 (3-D), 12 atomes T
Mordenite	$[\text{Na}_8(\text{H}_2\text{O})_{24}][\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}]^-$ -MOR	6,5 x 7,0 (1-D), 12 atomes T 2,6 x 5,7 (1-D), 08 atomes T
Beta	$[\text{Na}_7][\text{Al}_7\text{Si}_{57}\text{O}_{128}]^-$ -BEA	6,6 x 6,7 (2-D), 12 atomes T 5,6 x 5,6 (1-D), 12 atomes T
ZSM-5	$[\text{Na}_n(\text{H}_2\text{O})_{16}][\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}]^-$ -MFI, $n < 27$	5,1 x 5,5 (3-D), 10 atomes T 5,3 x 5,6 (3-D), 10 atomes T

I.2.2. Bentonite

La bentonite utilisée est de marque Taiko clay marketing Sdn.Bhd, elle est activée par un traitement acide, de couleur marron claire et sous forme de poudre très fine. Ces principales caractéristiques sont représentées dans le Tableau 4.

Tableau 4. Principales caractéristiques de la bentonite utilisée (Fiche technique du produit)

Propriétés physico-chimiques	Inflammabilité	Non inflammable
	Odeur	Inodore
	Propriétés explosives	Non explosif
	PH	Légèrement acide en suspension
	Densité relative	350 à 1000 kg/m ³
	Solubilité	Solubilité négligeable dans l'eau, solvants ou huile.
Informations toxicologiques	Ingestion	Le mélange est oralement non toxique.
	Contact avec les yeux	Irritant en raison de l'effet d'abrasion physique de la poudre, qui peut être légèrement acide.
	Contact avec la peau	Non irritant.
	Exposition à long terme	Peut entraîner une fibrose du tissu pulmonaire
Composition chimique	SiO ₂	55 – 75%
	Al ₂ O ₃	10 – 20%
	Fe ₂ O ₃	2 – 10%
	CaO	0 – 5%
	MgO	1 – 5%
	Na ₂ O	0 – 2%
	K ₂ O	0 – 2%

II. Caractérisation des adsorbants

II.1. Fluorescence X

Afin de déterminer le rapport Si/Al des différents échantillons, nous avons utilisé un spectromètre à fluorescence X dispersif en longueur d'onde le « S4 Explorer » dont la configuration est la suivante :

- Générateur de 1 KW réglé à 50 KV – 20 mA ;

- Tube à rayons X en céramique à fenêtre frontale (fenêtre ultra fine de 75 μm en Be) et anticathode au Rh ;
- Passeur de filtres primaires à 10 positions ;
- Chambre d'analyse séparée de la chambre d'échantillon par un film grillagé permettant de conserver le vide dans le spectromètre tout en faisant une analyse de l'échantillon sous vide ou sous Hélium dans le cas présent ;
- Passeur à 4 positions pour les collimateurs (0.23° ; 0.46°) ;
- Masque échantillons de 34 mm ;
- Cristaux analyseurs : LiF200, PET et XS-55 (montés sur un passeur permettant d'installer jusqu'à 8 cristaux) ;
- Encodeur contrôlant la course du goniomètre dans son découplément $\theta / 2\theta$;
- Deux détecteurs : un compteur à scintillation et un compteur proportionnel à flux gazeux

Afin d'optimiser l'analyse semi-quantitative, les échantillons en assez grande quantité, ont été pastillés et déposés sur les porte-échantillons. Ils ont été analysés avec le programme de mesure sans étalon MultiRes-Helium qui permet l'analyse sous hélium d'éléments du Sodium à l'Uranium ; programme long d'environ 30 à 40 minutes.

II.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse non destructive et l'une des plus importantes pour la caractérisation des matériaux. La structure cristalline des échantillons a été analysée par un diffractomètre à rayons X de type XPert Pro Panalytical en utilisant la raie $K\alpha_1$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$. Les diffractogrammes des zéolithes et de la bentonite ont été enregistrés de 0° à 80° (2θ) avec un pas de $0,01^\circ$.

II.3. Adsorption-désorption du diazote à 77 K

La technique utilisée pour la caractérisation de la texture des matériaux poreux repose essentiellement sur l'adsorption de diazote à sa température normale de liquéfaction (-196°C). Cette adsorption physique ne met en jeu que les forces responsables des interactions

entre les molécules du gaz et de la condensation des vapeurs qui ne change donc pas les propriétés du matériau étudié.

Sachant que les propriétés d'un solide poreux dépendent essentiellement de la géométrie et de la taille des pores ainsi que de leur distribution, l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) a classé ces solides selon la taille des pores (diamètre, d) en trois principales catégories : matériaux microporeux ($d < 2$ nm), mésoporeux (2 nm $< d < 50$ nm) et matériaux macroporeux ($d > 50$ nm) [3,4].

Les propriétés texturales (surface spécifique, volume poreux et la distribution poreuse) de ces matériaux sont déduites de leurs isothermes d'adsorption en représentant les quantités adsorbées par gramme d'adsorbant en fonction du rapport de la pression d'équilibre du gaz adsorbé et de sa pression de vapeur saturante (P/P_0), à la température considérée. La forme de l'isotherme est directement liée à la porosité du matériau. On peut donc les analyser à partir de la classification de l'IUPAC qui définit 6 types d'isothermes correspondant aux différents modèles de porosité (Figure 3).

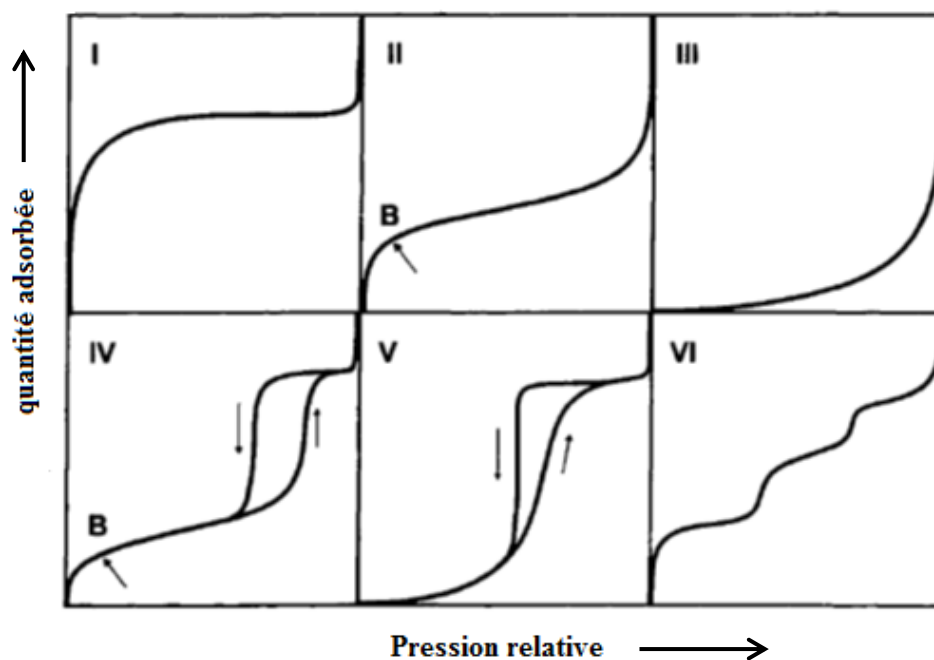


Figure 3. Classification de l'IUPAC des isothermes de physisorption [5].

L'isotherme de (type I) caractérise les matériaux microporeux ayant de faibles surfaces externes telles que les zéolithes tandis que le (type II) représente les matériaux non-poreux ou macroporeux dont la partie initiale de la courbe est concave à l'axe des abscisses aux faibles pressions relatives jusqu'au point B ce qui indique le remplissage de la surface

par une monocouche moléculaire ensuite, l'allure devient convexe ce qui représente le début de la formation d'une multicouche. Le (type IV) caractérise les matériaux mésoporeux dont la boucle d'Hystérésis correspond au remplissage capillaire des mésopores. Les (types III et V) sont caractéristiques des matériaux poreux dans le cas où les interactions entre adsorbant et adsorbé sont faibles. L'isotherme d'adsorption du (type VI) a été observée dans le cas des surfaces non poreuse et énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre [6].

Les caractéristiques texturales des adsorbants utilisés sont déterminées par un appareil Micromeritics ASAP-2000 à injection automatique d'azote. Les échantillons sont d'abord prétraités sous vide primaire et sans chauffage pendant quelque minute ensuite sous vide secondaire à 90°C pendant 1 heure puis on augmente la température à 350°C pendant 4 heures minimum, ce traitement permet d'éliminer l'eau et les impuretés qui se sont adsorbées dans les pores. Une fois le dégazage des échantillons est terminé on passe à l'analyse sur un autre pore. L'injection automatique d'azote est assistée par un ordinateur couplé au Micromeritics. Cinquante-deux mesures sont généralement effectuées pour des pressions relatives d'azote variant de 0 à 1.

II.3.1. Détermination des caractéristiques texturales

II.3.1.1. Méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Connaissant la taille de la molécule d'azote adsorbée de 16,2 Å² et son nombre de moles nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche mono-moléculaire. La surface spécifique peut être calculée par la relation suivante :

$$S_{BET} = n_m N_A \sigma \quad (1)$$

Avec :

S_{BET} : surface spécifique (m²/g).

N_A : nombre d'Avogadro (6.023 x 10²³).

σ : Surface occupée par une molécule d'azote ($\sigma = 16,2 \times 10^{-20}$ m²).

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

Pour déterminer la valeur de nombre de moles d'adsorbé (n_m) nous avons utilisé l'équation de BET qui est basée sur le modèle cinétique du processus d'adsorption

monocouche développé par Langmuir en 1918, dans lequel la surface du solide a été considérée comme étant un réseau de sites d'adsorption énergétiquement équivalents où la vitesse de condensation (adsorption) sur la surface est supposé égale à la vitesse d'évaporation [5, 7].

Dans le cas où la formation de multicouches commence avant que la monocouche ne soit complète Brunauer, Emmett et Teller ont été en mesure d'arriver à leur équation en 1938 qui est bien connue pour l'adsorption multicouches dont la linéarité est limitée dans le domaine de pressions relatives $0,05 < P/P_0 < 0,35$ qui peut être réduit selon le type d'adsorbant [8]. Sa transformée linéaire est :

$$\frac{P/P_0}{V_{ads}(1-P/P_0)} = \frac{1}{C V_m} + \frac{C-1}{C V_m} \frac{P}{P_0} \quad (2)$$

Avec

V_{ads} : volume du gaz adsorbé en fonction de P/P_0 (cm^3/g).

V_m : volume correspondant à la saturation de la surface par une monocouche (cm^3/g).

C : constante de l'équation BET, traduit l'affinité de l'adsorbat/adsorbant.

En traçant $\frac{P/P_0}{V_{ads}(1-P/P_0)}$ en fonction de (P/P_0) on obtient une droite de pente $a = C-1/ CV_m$ et d'ordonnée à l'origine $b = 1/ CV_m$ permettant de calculer les constantes V_m et C selon les relations 3 et 4.

$$V_m = 1/a + b \quad (3)$$

$$C = 1/V_m \times b \quad (4)$$

Une fois la valeur de V_m est déterminée, on peut alors calculer le nombre de moles n_m en utilisant le volume molaire par la relation suivante :

$$n_m = V_m / 22414 \quad (5)$$

II.3.1.2. Méthode De boer ou la méthode t-plot

La méthode t-plot proposée par Lippens et de Boer permet d'évaluer la surface externe des solides qui par condensation du gaz forme une couche multimoléculaire d'épaisseur (t) qui augmente en fonction de la pression relative (P/P_0), cette méthode est

basée sur les résultats de Frenkel-Halsey-Hill, qui suppose qu'il est possible de calculer l'épaisseur statistique de la couche adsorbée (t) qui est assimilée à un film liquide qui adhère à la surface du solide en occupant un volume [9].

Lippens et de Boer ont pu tracer une courbe universelle qui donne la variation de l'épaisseur en fonction de la pression relative en utilisant des adsorbants non poreux. Analytiquement plusieurs équations ont été proposées pour le calcul de l'épaisseur (t) seule l'équation d'Harkins et Jura (équation 6) donne des résultats similaires à la courbe universelle de de Boer pour des pressions relatives ne dépassant pas 0,8 [10].

$$t = \sqrt{\frac{13,99}{0,034 - \log P/P_0}} \text{ (Å)} \quad (6)$$

La surface externe est donnée par la pente (Figure 4) de la partie linéaire du t -plot obtenu en traçant le volume poreux (V_p) calculé par l'équation (7) en fonction de l'épaisseur (t). Si la surface externe est différente de la surface spécifique calculé par la méthode BET, cela signifie la présence d'une microporosité qui peut être calculé par l'extrapolation à $t = 0$ de la partie linéaire du t -plot ce qui donnera la valeur du volume microporeux (V_{micro}).

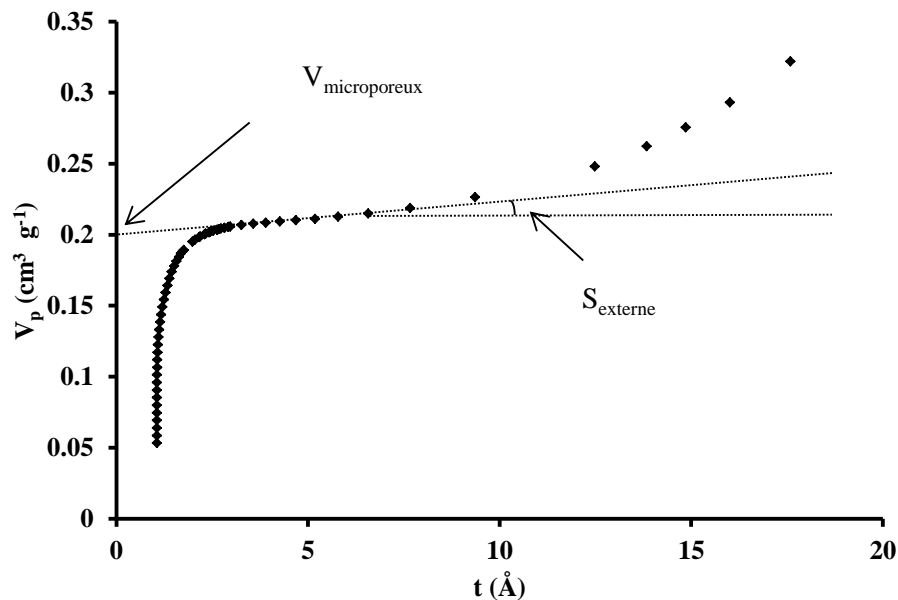


Figure 4. Détermination du volume microporeux et de la surface externe par la méthode t -plot.

$$V_p = V_{\text{ads}} \times M / V_M \times \rho \text{ (cm}^3\text{)} \quad (7)$$

Avec

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

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

V_M : Volume molaire (22414 cm^3/mol);

ρ : Masse volumique de l'azote (0,808 g/ cm^3);

Une fois le volume microporeux est déterminé, le volume mésoporeux ($V_{\text{mésop}}$) peut être calculé par la différence entre le volume poreux total (V_{total}) et le volume microporeux. Le volume poreux total (V_{total}) est déterminé à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote à pression relative $P/P_0 = 0.97$.

II.3.1.3. Méthode Barrett–Joyner–Halenda (BJH)

La distribution moyenne de la taille des pores est déterminée par la méthode BJH (Barrett–Joyner–Halenda) qui a été proposé en 1951 pour des adsorbants ayant une large taille de pores, ensuite elle s'est avérée applicable à toute sorte de matériaux poreux [11]. Le principe de cette méthode se base sur l'équation de Kelvin (équation 8) [12].

$$\ln \frac{P_0}{P} = - \frac{2 \gamma \cos \theta V_m^L}{r_k RT} \quad (8)$$

Avec :

r_k : rayon de courbure du ménisque ;

γ : tension superficielle ;

θ : angle de contact entre le liquide et la paroi des pores ;

V_m^L : Volume molaire de la phase liquide (adsorbat) ;

Le rayon de kelvin r_k est le rayon du ménisque de condensat de forme sphérique qui se trouve au cœur du pore et c'est lui qui est concerné par la condensation ou l'évaporation qui se produit à des pressions relatives données. Le rayon de kelvin r_k est différent du rayon du pore r_p car avant la condensation, des molécules de l'adsorbat se sont déjà déposées sur les parois du pore en formant une couche d'épaisseur t qui varie selon la pression relative [13]. En admettant que les pores sont cylindriques leur rayon r_p est la somme du rayon de

kelvin et d'épaisseur t du film adsorbé sur les parois des pores. Le rayon de kelvin et le rayon de pore peuvent être calculés par les relations suivantes :

$$r_k = - \frac{0,415}{\text{Log}_{10}\left(\frac{P}{P_0}\right)} \text{ nm} \tag{9}$$

$$r_p = r_k + t \tag{10}$$

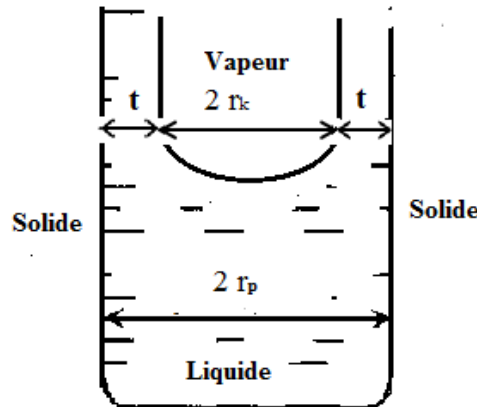


Figure 5. Relation entre le rayon Kelvin r_k et le rayon des pores r_p dans un mésopore cylindrique [14].

Le principe de la méthode BJH repose sur une analyse de la branche de désorption, en partant du palier de saturation à des pressions relatives élevée qui résulte de la condensation capillaire et signifiant que tous les pores sont remplis et saturés par l’adsorbat (ce qui définit un volume poreux total) jusqu’à la pression relative de 0,4 qui correspond en générale à la fin de la boucle d’hystérésis où la branche de désorption rejoint celle d’adsorption. On définit des intervalles de pression relative et l’on admet que, à chaque point de pression relative, le gaz désorbé provient, d’une part de la désorption du gaz condensé dans une certaine classe de taille de pores, d’autre part de la diminution d’épaisseur (t) de la couche adsorbée dans les pores de taille supérieure précédemment vidés de leur gaz condensé [11,13].

L’expression du volume poreux de la classe n s’écrit sous la forme suivante [14] :

$$\delta V_{p,n} = \left(\frac{\bar{r}(p,n)}{\bar{r}(p,n) - t_n} \right)^2 [\delta V_n - \delta t_n \sum_{i=1}^{n-1} \delta a_{p,i} \left[1 - \frac{t_n}{\bar{r}(p,i)} \right]] \tag{11}$$

Avec:

δV_n : volume de liquide désorbé dans la $n^{\text{ème}}$ étape de désorption [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$] ;

$r_{p,n} - t_n$: rayon de Kelvin calculé pour la pression relative $(p/p_0)_n$, [nm] ;

t_n : épaisseur de la couche multimoléculaire calculée à partir de l'équation empirique de Harkins et Jura [nm] ;

\bar{r} : Rayon poreux moyen calculé entre les valeurs $(r_{p,n} + r_{p,n-1})$ [nm] ;

$\delta a_{p,i}$: aire de la $i^{\text{ème}}$ classe égale à $(2 \delta V_{p,i} / \bar{r}_{p,i})$ [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$] ;

$\delta V_{p,n}$: volume poreux des mésopores qui ont un rayon poreux moyen $\bar{r}_{p,n}$, [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$] ;

$V_{p,n} = \sum_{i=1}^n \delta V_{p,i}$: volume poreux cumulé [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$] ;

En traçant $(\delta V_{p,n} / \delta \bar{r}_{p,n})$ en fonction de $(\delta \bar{r}_{p,n})$ on obtient la distribution moyenne de la tailles de pores.

II.4. Acidité de Bronsted et acidité de Lewis

La quantification des deux sites acides de Lewis et de Bronsted des différents échantillons a été déterminée par adsorption de la pyridine suivie par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) en utilisant un spectromètre FT-IR NEXUS Thermo – Nicolet sous vide secondaire.

Avant les mesures, des pastilles minces des échantillons sont préparées avec une presse hydraulique avec environ 10 mg de la masse des échantillons, ensuite chaque échantillon est prétraité à partir de la température ambiante jusqu'à 450 °C sous flux d'air ($100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) avec une rampe de $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ pendant une nuit (12 heures minimum), dans une cellule infrarouge reliée à une chambre à vide. Une fois la première étape est terminée la pastille est mise sous vide secondaire ($8 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$) pendant 1 heure.

Après avoir tracé le spectre de référence, la pyridine est adsorbée sur la pastille de l'échantillon jusqu'à la pression de 2 mbar et à une température de 150°C. La pyridine physisorbée est ensuite éliminée par élévation de la température de 150°C jusqu'à 450°C. Différents spectres sont tracés à différentes températures (150, 250, 350 et 450 °C).

Les quantités de sites acides de Bronsted et Lewis sont calculées en utilisant l'équation (12) à partir des aires des bandes à 1545 et 1454 cm^{-1} , et leurs coefficients d'extinction molaires respectifs ; $\epsilon_{1545} = 1.13$ et $\epsilon_{1454} = 1.28$ ($\text{cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$) [15].

$$Q_{\text{te}} = (A \times 2) / \epsilon \times m \quad (12)$$

Avec :

A : aire des bandes pyridinium ;

ϵ : Coefficients d'extinction molaires ;

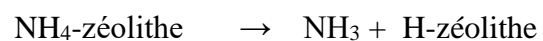
m : masse de l'échantillon [mg]

III. Préparation des adsorbants et des adsorbats

III.1. Adsorbants

III.1.1. Calcination des adsorbants

Pour obtenir la forme protonique des deux zéolithes sous forme ammonium NH_4 -beta et NH_4 -ZSM-5 nous les avons calcinées dans un four de calcination sous air à 100°C pendant 02 heures avec un pas de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ pour éliminer l'eau liée qui s'est physisorbée puis nous avons augmenté la température jusqu'à 550°C pendant 05 heures avec un pas de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ à fin d'éliminer l'ammoniac NH_3 et rendre les zéolithes sous forme protonique comme l'indique la réaction suivante :



Les différentes étapes de calcination sont récapitulées dans le schéma suivant :

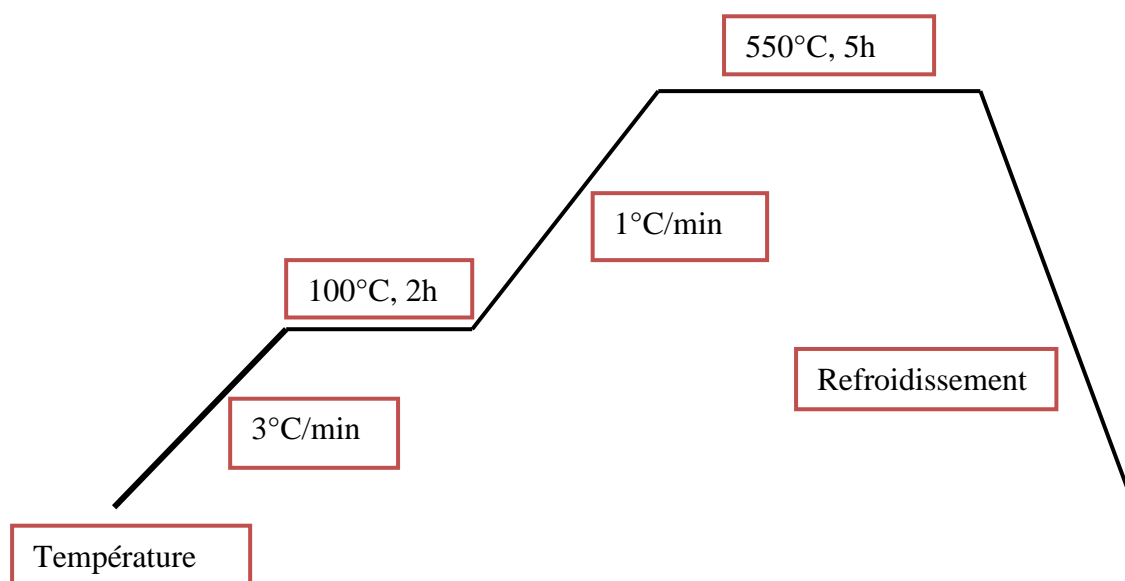


Figure 6. Schéma de calcination

III.1.2. Tamisage

Les adsorbants sont constitués de particules très fines de différents diamètres ; pour faciliter leur mise en œuvre, nous avons choisi de travailler avec un diamètre compris entre 0,2 et 0,4 nm. Pour cela, des pastilles des différentes poudres ont été préparées à l'aide d'une presse puis broyées et tamisées pour avoir la fraction voulue.

III.2. Adsorbats

III.2.1. Bleu de Méthylène

Le bleu de méthylène est très soluble dans l'eau donc nous avons préparé une solution concentrée à 1 g/L en faisant dissoudre la masse qui faut du bleu de méthylène dans l'eau distillée, cette solution est conservée à l'abri de la lumière est utilisée ensuite pour préparer les solutions diluées à des concentrations désirées.

Les concentrations du colorant utilisé sont déterminées avant et après adsorption par dosage avec un spectrophotomètre UV-SCAN (spectroscan50) afin de calculer les quantités adsorbées ; pour cela nous avons préparé des solutions diluées de concentrations bien déterminées afin de tracer la courbe d'étalonnage après avoir tracé le spectre d'absorption et

déterminer la longueur d'onde maximale ($\lambda_{\max} = 666 \text{ nm}$) du bleu de méthylène en faisant un balayage entre 400nm et 800nm.

III.2.2. Mésosulfuron-Méthyle

La solubilité du mésosulfuron-méthyle est très faible dans l'eau, elle n'est que de 0,483 g/L à pH 7 et augmente jusqu'à 15,39 g/L à pH 9 [1], alors pour la préparation de la solution ; le pH a été ajusté à 9 avec quelques gouttes d'une solution d'NaOH à 0,1M, on rajoute ensuite la masse pesée du MM pour une concentration déterminée, la solution est ensuite laisser sous agitation et chauffage à 45°C jusqu'à dissolution complète de MM.

Afin de déterminer les quantités adsorbées nous avons tracé une courbe d'étalonnage après avoir déterminé la longueur d'onde maximale ($\lambda_{\max} = 241 \text{ nm}$) du MM en faisant un balayage entre 200nm et 400nm sur le spectrophotomètre UV-Visible pour une solution de MM d'une concentration de 20 mg. L⁻¹.

La courbe d'étalonnage a été tracée à partir d'une HPLC de marque Instrument (Varian Prostar) couplée avec une colonne à phase inversée (pesticides ChromSpher) et d'un détecteur UV ($\lambda = 241 \text{ nm}$ pour, le modèle 340). La phase mobile de l'HPLC est préparée avec un mélange constitué de 70% du méthanol d'une pureté de 99%, 30% d'eau ultrapure et 0,1% d'acide acétique, le mélange est agité avec une agitation magnétique ensuite il est dégazé avec un ultrason. Le débit d'écoulement de la phase mobile est de 1mL.mn⁻¹.

IV. Modification post-synthèse

Nous avons modifié les zéolithes dans l'objectif d'améliorer leurs capacités d'adsorption et de réduire le temps d'équilibre. Les méthodes utilisées sont le traitement alcalin ou désilication avec de la soude à différentes concentrations et le traitement acide ou désalumination par l'acide chlorhydrique (HCl).

IV.1. Modification des zéolithes par désilication

Le traitement alcalin des zéolithes hiérarchisées est réalisé avec une solution de NaOH à différentes concentrations et à différentes températures. La procédure consiste à mettre en contact une masse de zéolithe mère avec une solution de NaOH à une concentration donnée, pour une masse de solide de 1g on utilise un volume $V = 30\text{mL}$. La solution de soude est d'abord chauffée dans un ballon tricol sous reflux, une fois la température est atteinte, une

masse de zéolithe est ajoutée, la vitesse d'agitation est réglée à 240 rpm et la durée du traitement diffère selon les échantillons.

Une fois la réaction terminée, le mélange est refroidi immédiatement dans un bain de glace, pour faire baisser rapidement la température et arrêter la réaction. La zéolithe modifiée est récupérée par centrifugation. Elle subit ensuite une série de lavage à l'eau ultra-pure jusqu'à pH 7, ensuite la zéolithe est récupérée et séchée à l'étuve à 100°C pendant 24 heures.

Les sites acides des zéolithes modifiées sont régénérés par un échange ionique avec une solution aqueuse de nitrate d'ammonium 1 M à une température de 80 °C pendant 3h dans le même dispositif expérimental que les modifications post-synthèses (Figure 7). Pour 1g de zéolithe on utilise un volume $V=50\text{mL}$ de la solution du nitrate d'ammonium. L'échange est répété trois fois de suite pour atteindre un maximum de sites.

Les zéolithes sont ensuite calcinées pour les rendre sous forme protonique avec un courant d'air sec, à un débit de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ à 100°C pendant 2h puis à 550°C pendant 5h avec un pas de $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

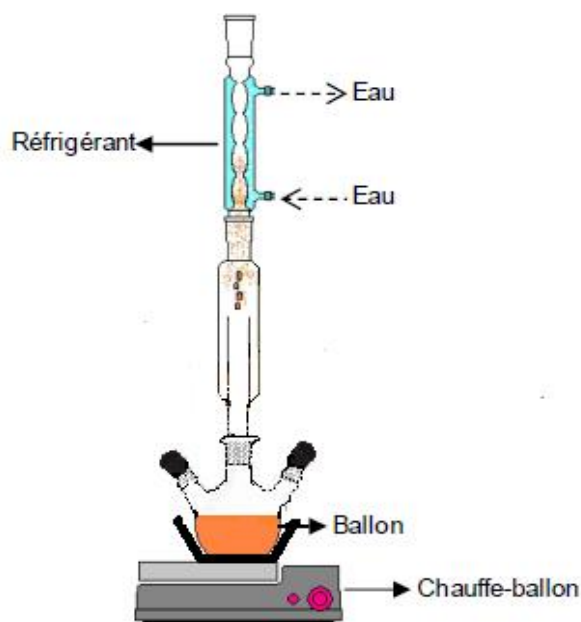


Figure 7. Dispositif expérimental du traitement post-synthèse

IV.2. Modification des zéolithes par désalumination

Les échantillons sont désaluminés à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl 1M). La solution est chauffée à 65°C puis on rajoute la zéolithe (pour chaque masse de 1g de zéolithe on utilise un volume de 30 mL de solution acide) et on laisse le mélange sous agitation pendant 30mn. Après refroidissement immédiat dans un bain de glace, on récupère l'échantillon par centrifugation puis lavage avec de l'eau ultra-pure jusqu'à pH neutre et enfin séchage à 100°C pendant 24h.

V. Application des zéolithes mères et modifiées dans l'adsorption du bleu de méthylène et du mésosulfuron-méthyle

V.1. Protocole expérimentale

Tous les essais d'adsorption, quel que soit le paramètre étudié, ont été réalisés dans un réacteur batch. Les expériences d'adsorption consistent à mettre 20 ml de solution de colorant ou de pesticide dans un erlenmeyer à la concentration initiale souhaitée qui est préparée à partir de la solution mère avec de l'eau ultrapure. Ensuite, une quantité (m) pesée d'adsorbant est ajouté à la solution à la concentration désirée et on place le tout dans un agitateur mécanique pendant une période déterminée

A la fin de chaque étape, la solution est centrifugée pour séparer l'adsorbant et l'adsorbat et la concentration finale est déterminer par spectrophotomètre UV-vis dans le cas du bleu de méthylène et par HPLC dans le cas du mésosulfuron-méthyle.

V.2. Paramètres étudiés

L'effet des paramètres expérimentaux sur le taux d'adsorption tel que ; la concentration initiale en colorant ou pesticide, la quantité d'adsorbant, le temps de contact et le pH initial a été étudié.

L'étude cinétique est réalisée en faisant varier la concentration initiale de l'adsorbat et le temps de contact pour une quantité d'adsorbant fixe et un pH= 7 dans le cas de MB et pH=5,8 dans le cas de MM. Tous les échantillons sont mis sous agitation mécanique à 25°C. Les échantillons sont ensuite centrifugés et les concentrations résiduelles sont analysées par UV-Visible ou HPLC.

Références

- [1] Projet de décision d'homologation : mésosulfuron-méthyle, Agence de réglementation de la lutte antiparasitaire de Santé. Canada, Ottawa 2010.
- [2] M. Guisnet, F.R. Ribeiro, *les zéolithes un nanomonde au service de la catalyse*. 2006, page 17.
- [3] W.J. Thomas, B. Crittenden, *Adsorption Technology and Design*. Elsevier Science and Technology Books, 1998, pages 9-10.
- [4] L.B. Mccusker, F. Liebau, G. Engelhardt, *Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts*. Pure Appl. Chem. 73 (2001) 381–394.
- [5] J.P. Wauquier, raffinage du pétrole (Le). Tome 2. *Procédés de séparation*. Editions Technip, 1998, chapitre 10: adsorption, page 546.
- [6] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *reporting physisorption data for gas/solid systems*. Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603–619.
- [7] S.J. Gregg, K. S.W. Sing, *Adsorption surface area and porosity*. Academic press, 1982, Pages 41-81.
- [8] J.B. Condon, *surface area and porosity determinations by physisorption, measurements and theory*. Elseviers, 2006, page 14.
- [9] B.C. Lippens, J.H. de Boer, *studies on pore systems in catalysts V. the t methode*. J. of catalysts. 4 (1965) 319-323.
- [10] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*. Kluwer Academic Publishers, 2004, pages 30-31
- [11] K.K. Aligizaki, *pore structure of cement- based materials: Testing, interpretation and requirements*. Modern concrete technology series Volume 12, 2006, page 126.

[12] P. Klobes, K. Meyer, R.G. Munro, *Porosity and specific surface area measurements for solids materials*. National institute of standards and technology, 2006, page 28.

[13] S. Lowell, J.E. Shields, *Powder Surface Area and Porosity. Powder technology series*, 1984, pages 54-71.

[14] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. Academic press, 1999, pages 191-204.

[15] M. Guisnet, P. Ayrault, J. Datka, *Polish J. Chem.* 71 (1997) 1455.

Chapitre III : Adsorption du bleu de méthylène par des aluminosilicates (zéolithes et bentonite)

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'élimination d'un colorant en l'occurrence le bleu de méthylène par différentes zéolithes préparées et une argile : bentonite.

L'effet de structure ainsi que l'effet de l'acidité de Bronsted des différents solides sur l'élimination du bleu de méthylène a été étudiée.

Une étude cinétique et d'équilibre du processus d'adsorption est réalisée ainsi que la détermination des différents paramètres influençant ce processus.

INTRODUCTION

De nos jours et en termes de procédés, l'adsorption est la technique la plus utilisée pour le traitement des eaux vu son efficacité, son faible cout et la simplicité de sa mise en œuvre et la bentonite comme adsorbant pour l'élimination du bleu de méthylène des eaux usées pour sa capacité d'adsorption élevée [1-3].

Plusieurs travaux ont été effectués pour ce procédé dont on peut citer ceux entrepris par Kurniawan et al. [4] qui ont étudié l'effet d'une organo-bentonite préparée par un surfactant naturel sur l'adsorption du bleu de méthylène à différentes conditions expérimentales. Ils ont trouvé que la capacité d'adsorption augmente beaucoup une fois la bentonite est modifiée. La capacité d'adsorption sur la bentonite brute est de 194 mg g^{-1} à 60°C comparativement à celle modifiée qui est de l'ordre de 256 mg g^{-1} . Le résultat contraire est obtenu par Hajjaji et al. [5] qui ont étudié l'adsorption du BM sur une bentonite brute et sur une bentonite activée, ils ont trouvé que la capacité d'adsorption diminue de 30% sur la bentonite activée par traitement acide. Cette diminution est attribuée à l'effondrement partiel des particules de montmorillonite et à la formation de la silice amorphe.

La bentonite est très efficace dans l'adsorption des colorants cationique en particulier le bleu de méthylène pour sa grande capacité d'échange et son espace interfoliaire. Les zéolithes également sont des matériaux très attractifs car ils offrent plusieurs possibilités en termes de surface spécifique, de taille des pores, du rapport Si/Al, acidité et grande stabilité thermique. Cependant plusieurs travaux récents ce sont accentués sur l'élimination des colorants par des zéolithes naturelles [6,7] et par des zéolithes synthétiques [8-10] Jamil et al. [11] ont étudié l'élimination du bleu de méthylène par deux zéolithes (zéolithe A et zéolithe X) ils ont remarqué que la zéolithe X adsorbe mieux que la zéolithe A et elle a un temps d'équilibre inférieur à celui de la zéolithe A. Ils ont attribué ces résultats à la grande surface spécifique de la zéolithe X et à son ouverture de pore qui est de 7.4 \AA compare à celle de la zéolithe A qui n'est que de 4.5 \AA .

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet de structure des zéolithes et l'effet de l'acidité. L'effet des paramètres expérimentaux est également étudié à savoir le pH, le temps de contact, la masse de l'adsorbant et la concentration initiale en colorant et une étude cinétique et d'équilibre d'adsorption a été effectuée.

I. Caractérisation structurale et texturale

I.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est la première technique employée dans la caractérisation des zéolithes car elle met en évidence soit la présence d'une structure plus ou moins cristallisée, soit la présence d'une phase amorphe silicique provenant du gel de synthèse de la zéolithe. Les résultats obtenus par diffraction des rayons x sont appuyés et confirmés par la microscopie électronique à balayage.

I.1.1. HFAU (HY)

Les diffractogrammes des différents solides utilisés sont représentés sur la Figure 1.

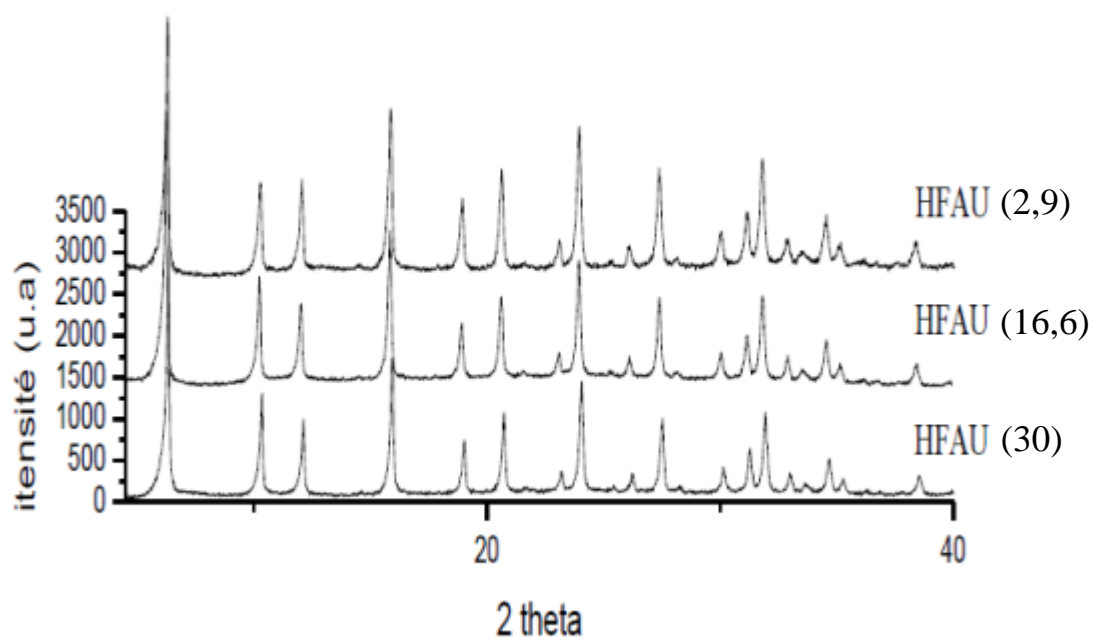


Figure 1. Diffractogrammes des zéolithes de type Faujasite.

Bien que ces zéolithes ayant respectivement des rapports Si/Al 2,9, 16,6 et 30, les solides présentent la même phase cristalline de type HFAU pure.

La comparaison de l'un de ces diffractogrammes avec un diffractogramme de référence [12], confirme qu'il s'agit de la structure Faujasite et qu'aucune autre phase n'est détectée.

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

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

I.1.2. HBEA

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

I.1.3. HZSM-5

Le diffractogramme de la zéolithe HZSM-5 est représenté sur la Figure 3. Il présente un doublet situé entre 7° et 9° et un triplé situé entre 22° et 25°, caractéristique de la zéolithe HZSM-5. Aucune autre phase cristalline n'est apparente.

I.1.4. Bentonite

Le diffractogramme de la bentonite est représenté sur la Figure 4. Il présente la fraction montmorillonite situés entre 0° et 20° et un pic important représentant la fraction quartz à 27° caractéristique de la bentonite. Aucune autre phase cristalline n'est apparente.

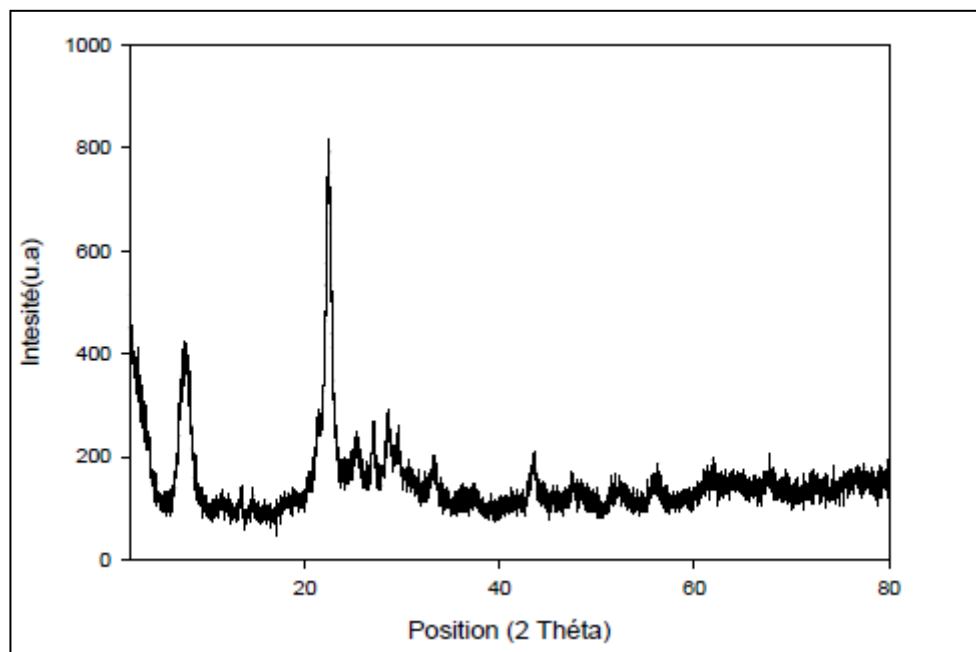


Figure 2. Diffractogramme de la zéolithe HBEA.

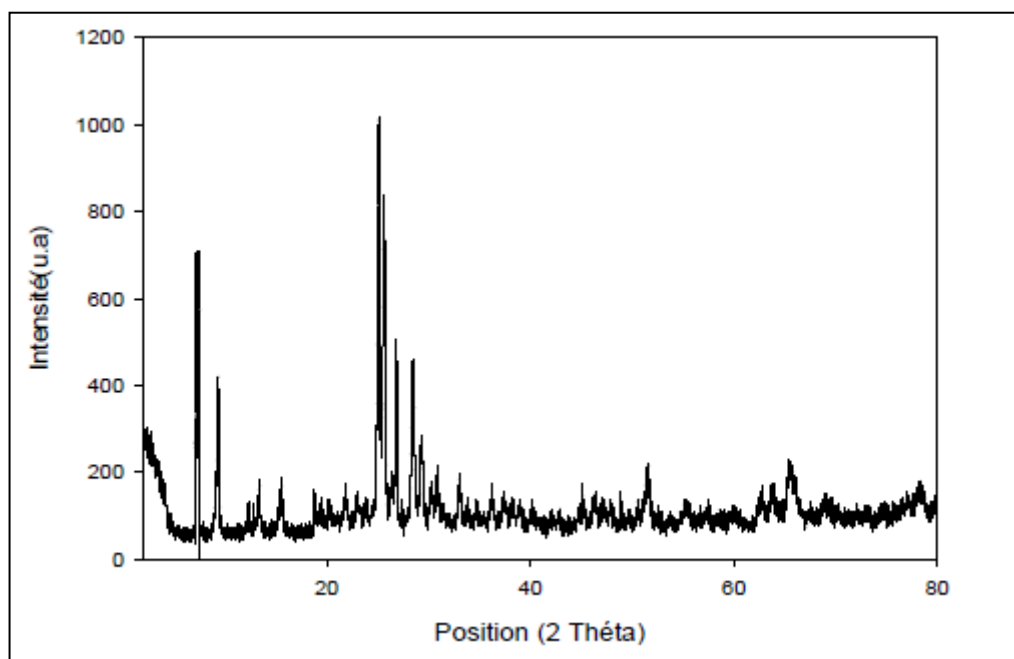


Figure 3. Diffractogramme de la zéolithe HZSM-5.

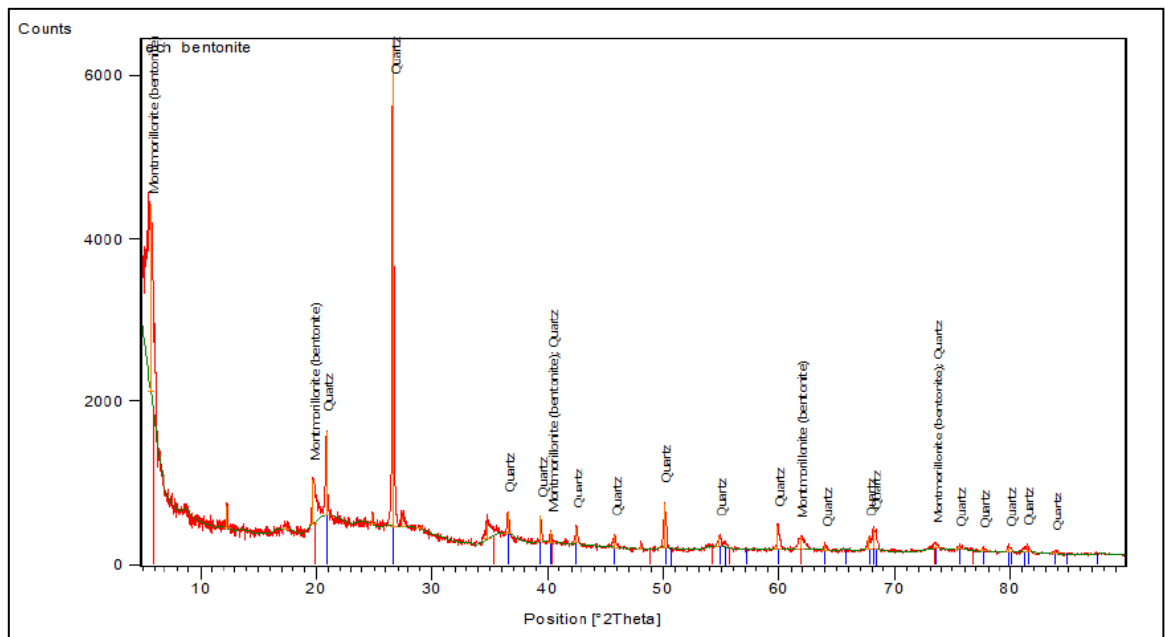


Figure 4. Diffractogramme de la bentonite

I.2. Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)

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

I.2.1. HFAU(HY)

La micrographie de la zéolithe HFAU (Figure 5) est très similaire à celle rapportée dans la littérature [13]. On peut observer des cristaux sous forme cubique typique de la structure Faujasite. Les cristaux présentent des formes géométriques régulières et bien définies.

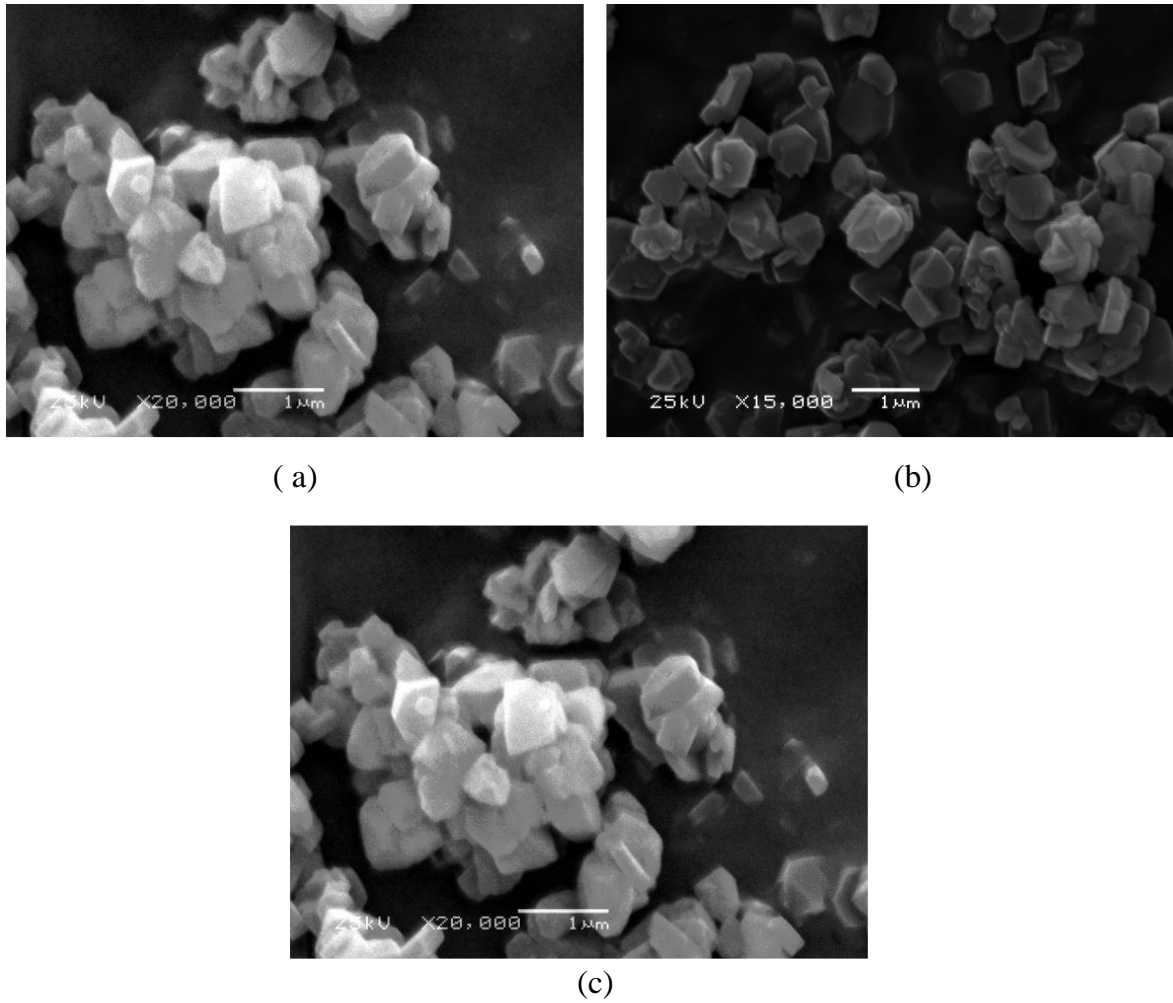


Figure 5. Micrographie des différentes zéolithes ; (a) : HFAU(2,9), (b) : HFAU (16,6) et (c) : HFAU(30).

L'agencement de ces micrograins explique le volume mésoporeux et la surface externe importante mesurée par adsorption d'azote (Tableau 3)

I.2.2. HBEA

La morphologie de la zéolithe HBEA est représentée sur la Figure 6. La zéolithe HBEA se présente sous forme de petites sphérules agglutinées les unes aux autres.

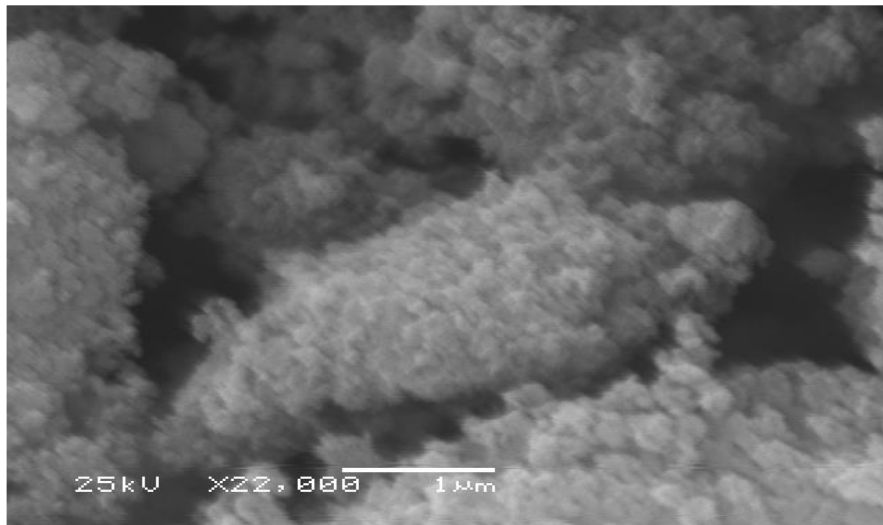


Figure 6. Image MEB de la zéolithe HBEA.

I.2.3. HZSM-5

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

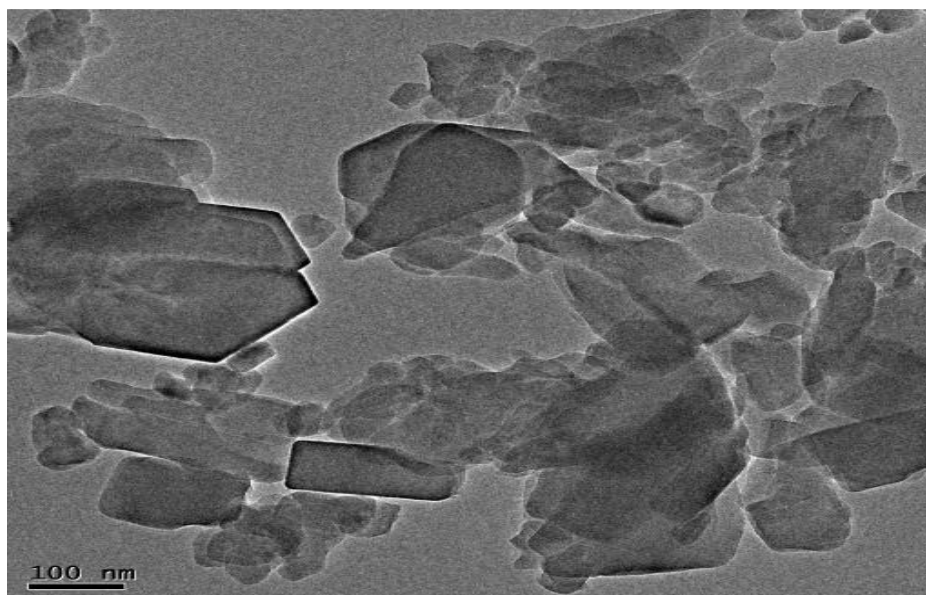


Figure 7. Images MEB de la zéolithe HZSM-5.

I.3. Fluorescence X et Adsorption-désorption de diazote à 77 K

La composition chimique de la bentonite est représentée dans le Tableau 2. D'après les résultats, on remarque que les cations qu'elle contient sont essentiellement le fer, le calcium et le magnésium. Sa structure est pure puisque le quartz ne représente qu'une faible quantité.

Tableau 2. Composition chimique de la bentonite

Constituent	Wt%
SiO ₂	68.35
Al ₂ O ₃	10.4
Fe ₂ O ₃	10.27
CaO	5.96
MgO	3.55
Na ₂ O	< 0.1
K ₂ O	0.55
Quartz	< 0.1

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des zéolithes et bentonite sont représentées dans les Figures 8, 9 et 10. D'après les Figures 8 et 9 on remarque que les isothermes de physisorption des zéolithes sont de type I. Selon la classification de l'IUPAC cela indique que ces matériaux sont microporeux et ont une petite surface externe. Les isothermes présentent une petite boucle d'hystérésis à haute pression relative formée par l'agglomération de cristaux de zéolite sauf pour la zéolithe HBEA (Hbeta), sa boucle d'hystérésis est plus ouverte que celle des autres zéolithes ce qui signifie qu'elle possède un volume mésoporeux important ($54 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Pour la bentonite, l'isotherme est de type IV (Figure 10) caractérisé par sa boucle d'hystérésis sur la branche de désorption. L'augmentation significative du volume adsorbé de N₂ pour des pressions relatives élevées est associée à la condensation capillaire de l'azote à l'intérieur des mésopores ou à l'intérieur de l'espace interfoliaire de la bentonite.

Les surfaces spécifiques (Tableau 3) sont relativement importantes pour toutes les zéolithes, leurs valeurs sont supérieures à $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ sauf pour la zéolithe HZSM-5 qui a une surface spécifique de $411 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. La bentonite possède une surface faible par rapport aux zéolithes sa valeur est $367 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. La comparaison des volumes microporeux et mésoporeux indique que la majorité de l'espace d'adsorption des zéolithes se situe dans la région

microporeuse sauf pour la HBEA et la bentonite où la majorité de l'espace d'adsorption se trouve dans la région des mésopores.

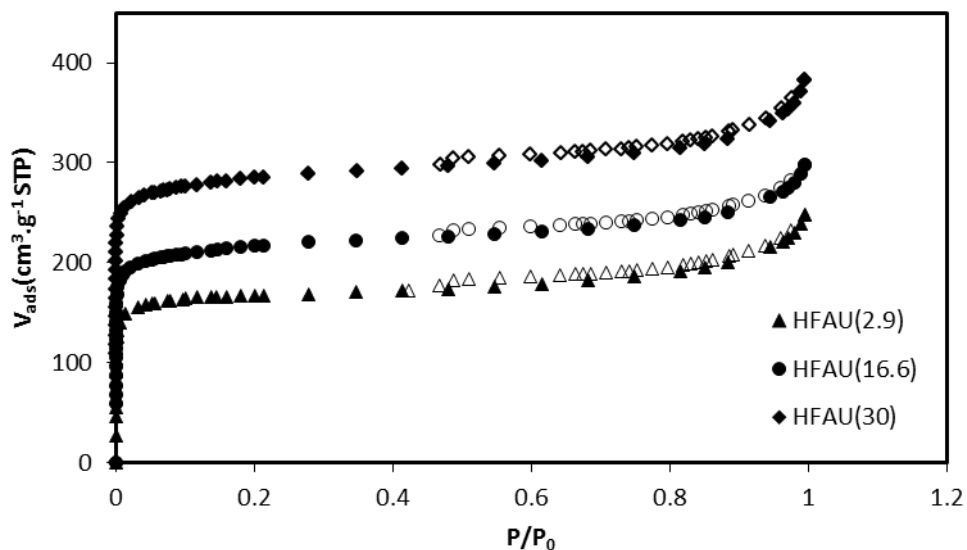


Figure 8. Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et de désorption (symboles creux) de N₂ à 77 K des zéolithes Faujasites (les isothermes sont décalées de + 50).

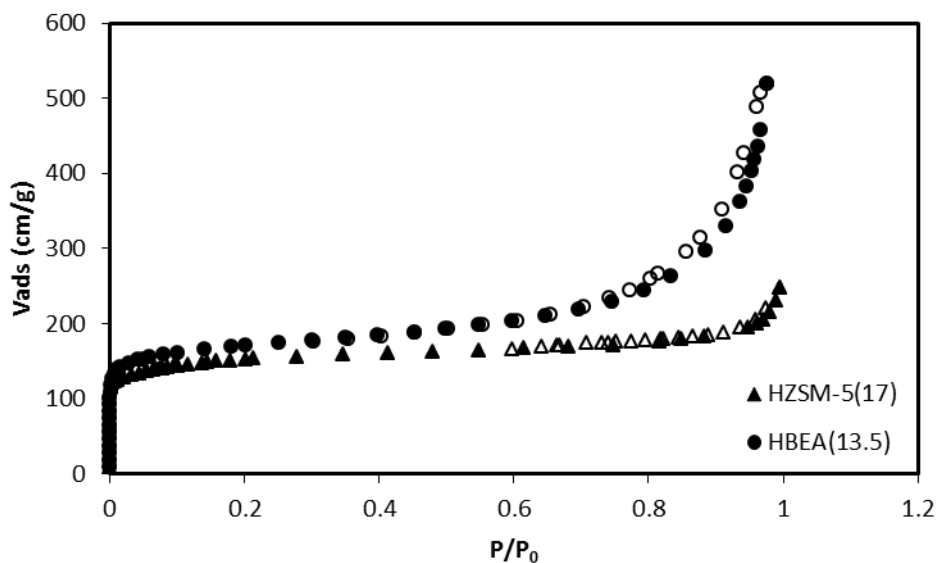


Figure 9. Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et de désorption (symboles creux) de N₂ à 77 K des zéolithes HBEA et HZSM-5

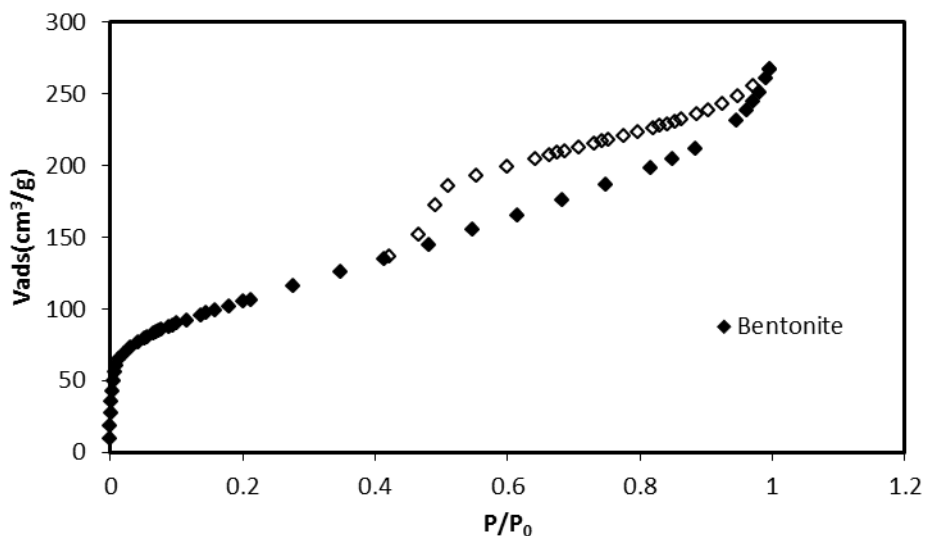


Figure 10. Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et de désorption (symboles creux) de N_2 à 77 K de la bentonite

Les sites acides de Brønsted et de Lewis ont été quantifiés par adsorption de pyridine à 150° C en intégrant les bandes d'absorption à 1545 et 1454 cm^{-1} respectivement. Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau 3. La zéolithe HFAU (2.9) a le grand nombre de sites acide de Lewis (209 $\mu mol.g^{-1}$) ce qui signifie qu'elle possède beaucoup d'aluminium extra-réseau. La zéolithe HFAU (16.6) a le plus grand nombre de site acide de Brønsted (443 $\mu mol.g^{-1}$). L'effet de l'acidité de Brønsted des zéolithes sur l'adsorption de BM a été démontré.

Tableau 3. Caractéristiques texturales et acidités des adsorbants

Adsorbant	Si/Al	S_{BET}	S_{ext}	V_{total}	V_{micro}	V_{meso}	Bronsted	Lewis
		($m^2.g^{-1}$)	($m^2.g^{-1}$)	($cm^3.g^{-1}$)	($cm^3.g^{-1}$)	($cm^3.g^{-1}$)		
bentonite	3.3	367	90	0.38	0.14	0.24	23	30
HFAU (2.9)	2.9	659	77	0.36	0.24	0.12	192	209
HFAU (16.6)	16.6	631	71	0.35	0.24	0.11	443	135
HFAU (30)	30	691	83	0.39	0.27	0.12	312	74
HBEA (13.5)	13.5	640	224	0.80	0.26	0.54	392	301
HZSM5 (17)	17	411	42	0.22	0.16	0.06	317	146

II. Adsorption du bleu de méthylène par les différents adsorbants

II.1. Protocole expérimentale

Toutes les expériences d'adsorption, quel que soit le paramètre étudié ont été effectuées dans un système batch à 25°C et à pression atmosphérique. Chaque essai consiste à mettre 20 mL de solution de colorant dans un erlenmeyer à la concentration initiale souhaitée. Ensuite, une quantité (m) d'adsorbant est ajoutée à la solution. Les échantillons sont ensuite placés dans un agitateur secoueur pendant une période déterminée. A la fin de chaque étape, la solution est centrifugée pour séparer l'adsorbant et l'adsorbat et la concentration finale du colorant est déterminée par spectrophotomètre UV-vis.

La quantité du colorant adsorbée est déterminée en utilisant l'Eq. (1):

$$q_t = (v/m) (C_i - C_t) \quad (1)$$

et le taux d'adsorption (%) est calculé par l'Eq. (2)

$$\% ads = 100 \frac{C_i - C_t}{C_i} \quad (2)$$

ou; q_t est la quantité adsorbée en (mg.g^{-1}), C_i la concentration initiale du colorant (mg.L^{-1}), C_t est la concentration résiduelle (mg.L^{-1}), V est le volume de la solution en (mL) et m est la masse de l'adsorbant en (g).

L'effet des paramètres expérimentaux sur le taux d'élimination tels que; la concentration initiale en colorant, la quantité d'adsorbant et le pH initial ont été étudiés. Les isothermes d'adsorption ont été réalisées en faisant varier la concentration initiale du colorant (2–100 mg.L^{-1}) pour une masse d'adsorbant de 0.5g.L⁻¹.

Tous les échantillons sont mis sous agitation pendant 24H à 25°C. Ce temps est suffisant pour permettre au système d'atteindre l'équilibre. Les échantillons sont ensuite centrifugés et les concentrations résiduelles de colorant sont analysées.

L'équilibre d'adsorption a été évalué en utilisant le modèle de Langmuir, qui est utilisé pour décrire une adsorption sur une surface homogène [14]:

$$C_e/q_e = (1/q_{max}) C_e + (1/q_{max}K_L) \quad (3)$$

Ou; C_e est la concentration à l'équilibre (mg.L^{-1}), q_e est la quantité obtenue à l'équilibre (mg.g^{-1}), q_{max} est la quantité adsorbée pour une monocouche (mg.g^{-1}) and K_L est la constante liée à l'affinité des sites actifs (L.mg^{-1}).

II.2. Effet des paramètres expérimentaux

II.2.1. Effet du temps de contact et de la concentration initiale de colorant

L'étude de l'influence du temps de contact sur l'adsorption du colorant par les divers adsorbants (zéolithes et bentonite) est très essentielle car elle fournit des indications précieuses sur les performances de l'adsorbant et il est très important car il facilite la conception d'un processus adsorption approprié [15].

Les expériences ont été réalisées dans un $\text{pH}=7$ pour des concentrations de colorants entre 5 et 100 mg. L^{-1} et pour un rapport solide/liquide de 0.5g. L^{-1} . Les résultats sont présentés sur la Figure 11.

Le taux d'absorption du colorant augmente progressivement avec l'augmentation du temps de contact jusqu'à la formation d'un plateau. A partir de ces résultats, on peut dire que la cinétique d'élimination du colorant se forme en deux étapes. Une phase initiale rapide et une deuxième phase plus lente.

Au début, on constate une augmentation rapide du taux d'élimination du BM qui est dû au fait que, initialement, tous les sites d'adsorption sont libres. Les groupements OH en surface sont déprotonés à $\text{pH} = 7$, ce qui rend la surface chargée négativement et conduit à l'adsorption rapide du colorant cationiques [16-19]. L'augmentation de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la concentration du BM est due à l'augmentation de la force motrice du gradient de concentration [20,21]. La phase lente d'élimination du bleu de méthylène est due à l'accumulation des molécules du colorant dans les sites vacants [22].

De la Figure 8, on constate que le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre dépend de la concentration initiale de colorant et de la nature des matériaux. Pour la bentonite, l'équilibre est atteint plus rapidement par rapport aux zéolithes, pour des concentrations initiales de 5mg/L et de 10mg/L. L'équilibre est de 1 heure seulement pour la bentonite, tandis qu'il prend 2 heures pour la HFAU, alors que pour les zéolithes HBEA et HZSM-5 l'équilibre est très lent et atteint au bout de 5h.

Pour des concentrations élevées (50 et 100 mg.L⁻¹) l'équilibre est atteint après 5h pour la bentonite et 10h pour les zéolithes.

La différence entre les zéolithes est due à leurs structures différentes, la zéolite Y (FAU) est une structure très aérée avec des pores en forme de cages (grande ouverture 7.4 Å), ce qui facilite la diffusion des molécules du BM. Cette structure est plus efficace que la HBEA qui est composée de deux canaux droits de diamètre (7,6 x 6,4) Å et d'un troisième canal tortueux de diamètre (5,6x 5,6) perpendiculaire aux deux autres, et la HZSM-5, qui est composée de canaux droits et sinusoidaux de l'ordre de 0,53 nm x 0,56 nm et 0,51 nm x 0,55 nm respectivement. Les mêmes observations ont été faites par Saidina et al. [23], Khalid et al. [24] et Roostaei et al. [25] qui ont montré que les molécules ayant un diamètre supérieur à celui des pores s'adsorbent avec difficulté

Dans le cas de la bentonite, les cations des couches interfoliaires sont distribués de façon aléatoire pour neutraliser les charges négatives des feuillets. Ainsi, ces derniers sont faiblement liés et l'espace entre eux peut être facilement agrandi. Et par conséquent, plusieurs molécules d'eau peuvent entrer et agrandir l'épaisseur de l'espace intercalaire et le feuillet jusqu'à 14 Å ce qui faciliterait la diffusion du BM.

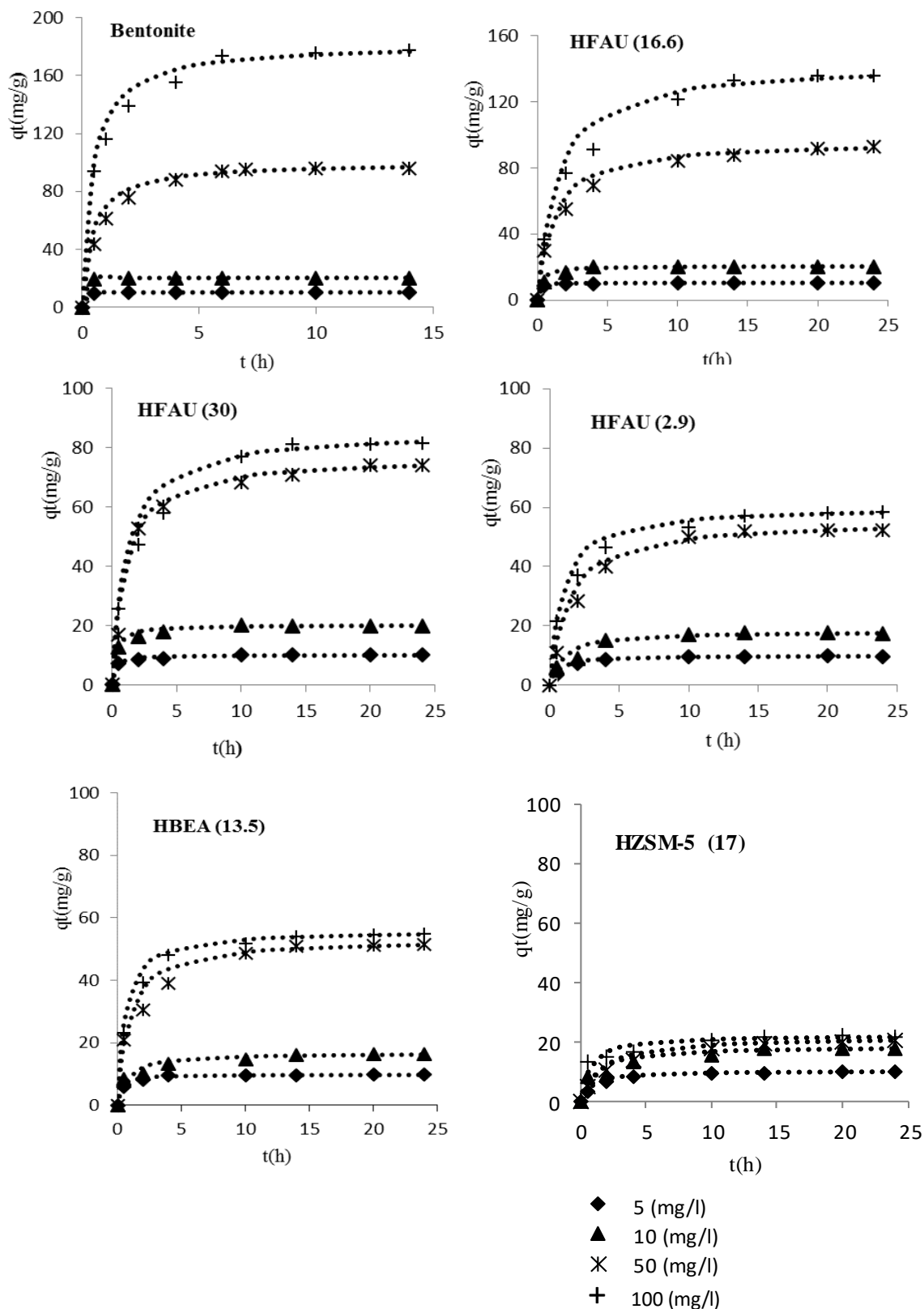


Figure 11. Effet du temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption du BM par les zéolites et la bentonite

II.2.2. Effet de la masse de l'adsorbant

La surface de contact entre l'adsorbant et la solution ainsi que le nombre de sites actifs participant au processus d'adsorption des molécules du bleu de méthylène sur les zéolithes et la bentonite, jouent un rôle important dans le phénomène d'adsorption.

L'étude de l'influence de la concentration de l'adsorbant sur le rendement du processus d'adsorption du colorant a été évaluée en faisant varier la dose de l'adsorbant de 0,05 à 2 grammes par litre de solution pour une concentration de colorant initiale de 50,0 mgL⁻¹.

Les résultats obtenus (Figure 12) révèlent que l'augmentation de la masse d'adsorbant engendre une augmentation du taux d'adsorption jusqu'à l'obtention d'un plateau. Le taux d'adsorption varie de 37 % à 100 % pour la bentonite et de 24 % à 100% pour la zéolithe. Cette évolution s'explique par une augmentation de la surface de l'adsorbant par la présence d'un plus grand nombre de sites actifs. L'augmentation du taux d'abattement avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant arrive à un état d'équilibre au-delà de la dose d'adsorbant de 0,5 g/L. Cette quantité maximale est celle à laquelle tous les sites d'adsorption seront totalement occupés. Cependant, pour le reste du travail nous avons utilisé une concentration d'adsorbant de 0,5 g /L.

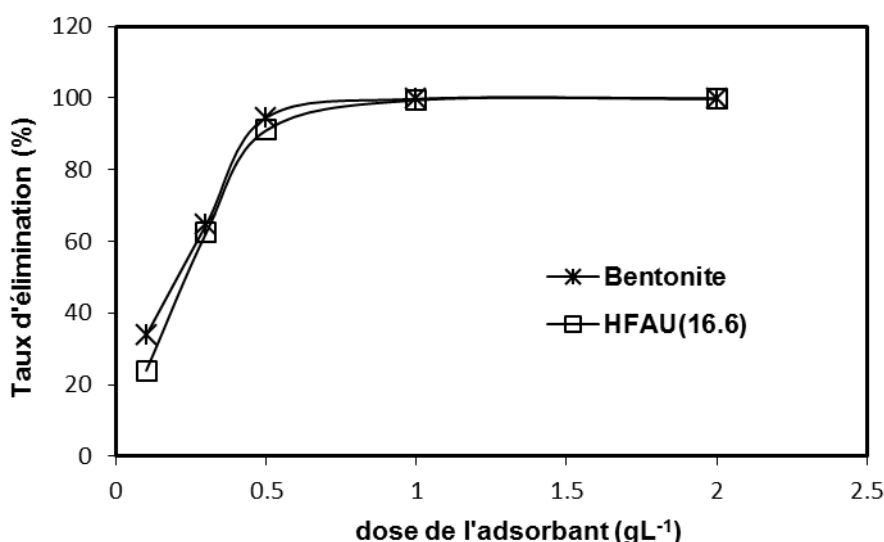


Figure 12. Effet de la concentration de l'adsorbant sur l'évolution du taux d'adsorption du BM

II.2.3. Effet du pH

L'un des facteurs les plus importants dans le processus d'adsorption est le pH de la solution. Car, la variation de ce dernier affecte la charge superficielle des adsorbants ainsi que le degré d'ionisation des différents polluants. L'ion hydrogène et les ions hydroxyles sont fortement adsorbés et donc l'adsorption d'autres ions est affectée par le pH de la solution. Le changement du pH affecte le processus d'adsorption par dissociation des groupes fonctionnels sur l'adsorbant et cela conduit par la suite à un changement de la cinétique et de l'équilibre d'adsorption [16, 20].

Dans cette étude, en vue de déterminer l'effet du pH de la solution sur l'adsorption, différentes solutions ont été préparées pour un pH allant de 2 à 11. La concentration initiale du colorant est de 50 mg/L et celle du solide en suspension est de 0,5 g/L. Les résultats obtenus sont sur la Figure 13.

Pour la bentonite, le pH initial de la solution n'a eu aucun effet significatif sur toute la gamme de pH (2 à 11) et l'efficacité d'élimination du bleu de méthyle est resté supérieur à 99% alors que pour la HFAU, le taux d'adsorption le plus élevée a été obtenue pour un pH de 5 à 11, une diminution de l'efficacité d'élimination du bleu de méthylène jusqu'à 70% est observée pour des pH <5. Des résultats similaires ont été observés par Rida et al. [26]. À faible valeurs de pH, la diminution du taux d'adsorption du bleu de méthylène est attribuée à l'effet de compétition entre les protons et les molécules du colorant chargé positivement sur les sites actifs. Ce phénomène a déjà été observé avec une MOR par Sohrabnezhad et al. [27]. Lorsque le pH augmente, les OH se déprotonnent et l'adsorbant devient chargé négativement ce qui conduit à une amélioration de l'adsorption de la partie cationique du BM.

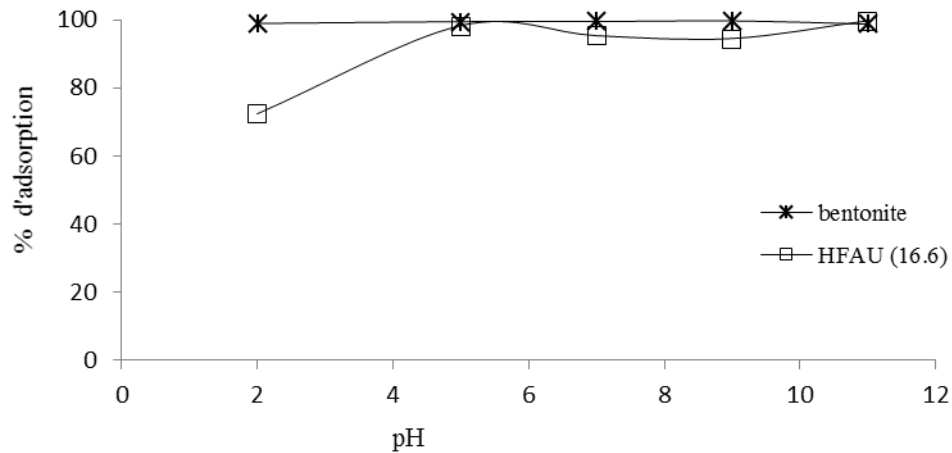


Figure 13. Effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène.

III. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Afin d'optimiser l'efficacité du processus d'adsorption, il est nécessaire de suivre la cinétique d'adsorption. A cet effet, les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et le modèle de la diffusion intra-particules ont été utilisés.

L'équation de pseudo-premier ordre de Lagergren est donnée sous sa forme linéarisée par ;

$$\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e) - k t \quad (4)$$

Où, q_t est la quantité adsorbée à l'instant t (mg.g^{-1}), q_e est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g^{-1}), k_1 est la constante de vitesse de pseudo-premier ordre (h^{-1}) et t est le temps en (heure).

Les valeurs de la constante de vitesse d'adsorption, k_1 , la capacité d'adsorption à l'équilibre, q_e (theo), et le coefficient de corrélation, R^2 , ont été déterminés à partir du tracé de

$\ln (q_e - q_t)$ en fonction de t à différentes concentrations initiales.

La forme linéaire de l'équation du pseudo-second-ordre est;

$$t/q_t = (1/k_2 q_e^2) + (1/q_e) t \quad (5)$$

où, K_2 est la constante de vitesse de pseudo second ordre ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$).

Le modèle de diffusion intra-particulaire est représenté par l'équation (6):

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

où, k_t est la constante de vitesse de diffusion intra-particules ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1/2}$) et C est l'interception. La valeur de C se rapporte à l'épaisseur de la couche limite. Une plus grande valeur de la constante C implique un plus grand effet de la couche limite.

Les calculs des différentes constantes sont représentés dans les tableaux 4 et 5.

Quel que soit l'adsorbant, le modèle du pseudo-premier ordre ne correspond pas bien aux résultats expérimentaux puisque le coefficient de corrélation est très inférieur à 1

Selon les valeurs de R^2 présentées dans le tableau 4, le modèle pseudo-second ordre est proche des données expérimentales, ce qui suggère que ce modèle est très bien adapté pour tous les adsorbants à différentes concentrations.

On voit également que l'augmentation de la concentration initiale de colorant a produit une diminution de la vitesse d'absorption, K_2 . Des résultats similaires ont été observés par Wang et al. [28]. Les vitesses d'adsorption augmentent en fonction de la concentration initiale et on voit bien que les valeurs les plus élevées sont obtenues par la bentonite suivie de la HFAU (16.6).

Tableau 4. Paramètres du Pseudo-premier-ordre et Pseudo-second-ordre

Zéolites	Pseudo-premier-ordre					Pseudo-second-ordre			
	C ₀	q _e (theo)(mg/g)	q _e (exp)(mg/g)	K ₁ (h ⁻¹)	R ²	q _e (theo)(mg/g)	q _e (exp)(mg/g)	K ₂ (g.mg ⁻¹ .h ⁻¹)	R ²
HFAU(30)	5	1,23	10,10	0,062	0,262	10,20	10,10	0,311	0,999
	10	2,89	19,90	0,092	0,523	20,20	19,90	0,131	0,999
	50	49,82	74,40	0,145	0,942	76,90	74,40	0,009	0,999
	100	97,37	81,4	0,124	0,887	85,50	81,4	0,008	0,998
HFAU(16.6)	5	1,09	10,30	0,056	0,486	10,30	10,30	0,607	1,000
	10	2,27	20,30	0,094	0,596	20,60	20,30	0,149	0,999
	50	109,83	92,80	0,214	0,782	96,20	92,80	0,007	0,999
	100	98,32	135,80	0,168	0,739	142,90	135,80	0,004	0,996
HFAU(2.9)	5	1,21	9,9	0,036	0,116	10,1	9,9	0,136	0,999
	10	11,36	17,6	0,077	0,704	18,6	17,6	0,043	0,997
	50	33,43	52,4	0,139	0,803	57,1	52,4	0,009	0,998
	100	88,61	58,2	0,303	0,844	60,9	58,2	0,015	0,999
HZSM5 (17)	5	3,04	10,03	0,230	0,961	10,03	10,03	0,309	0,999
	10	12,08	16,77	0,209	0,972	17,09	16,77	0,044	0,998
	50	12,86	18,14	0,141	0,975	17,95	18,14	0,032	0,996
	100	4,76	19,15	0,136	0,849	19,01	19,15	0,144	0,999
HBEA (13.5)	5	1,92	10,32	0,142	0,883	10,44	10,32	0,233	0,999
	10	10,58	15,64	0,218	0,865	16,05	15,64	0,054	0,999
	50	3,45	15,14	0,070	0,373	15,13	15,14	0,083	0,998
	100	38,95	60,68	0,089	0,970	63,69	60,68	0,006	0,995
Bentonite	5	1,25	10,30	0,642	0,973	10,10	10,30	1,495	1,000
	10	1,25	20,30	0,642	0,973	20,50	20,30	0,486	1,000
	50	69,94	96,20	0,333	0,797	100,00	96,20	0,018	0,999
	100	115,67	177,5	0,654	0,923	188,60	177,5	0,006	0,999

La diffusion de l'adsorbat de la solution à la surface de l'adsorbant se produit en plusieurs étapes. Ce phénomène peut être contrôlé par une ou plusieurs étapes telles que la diffusion externe, la diffusion à l'intérieur des pores, la diffusion de surface et adsorption sur la surface des pores, ou une combinaison de plus d'une étape dans le processus d'adsorption [29].

La probabilité de résistance à la diffusion intra-particulaire affectant le procédé d'adsorption a été étudiée en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire.

La valeur C dans l'équation. (4) est une constante qui donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite. Si le tracé de qt en fonction de $t^{1/2}$ donne une ligne droite, le processus d'adsorption est contrôlé par la diffusion intra-particulaire seulement [16]. Toutefois, si les données présentent des tracés linéaires multiples, donc deux ou plusieurs étapes contrôlent le processus d'absorption [30].

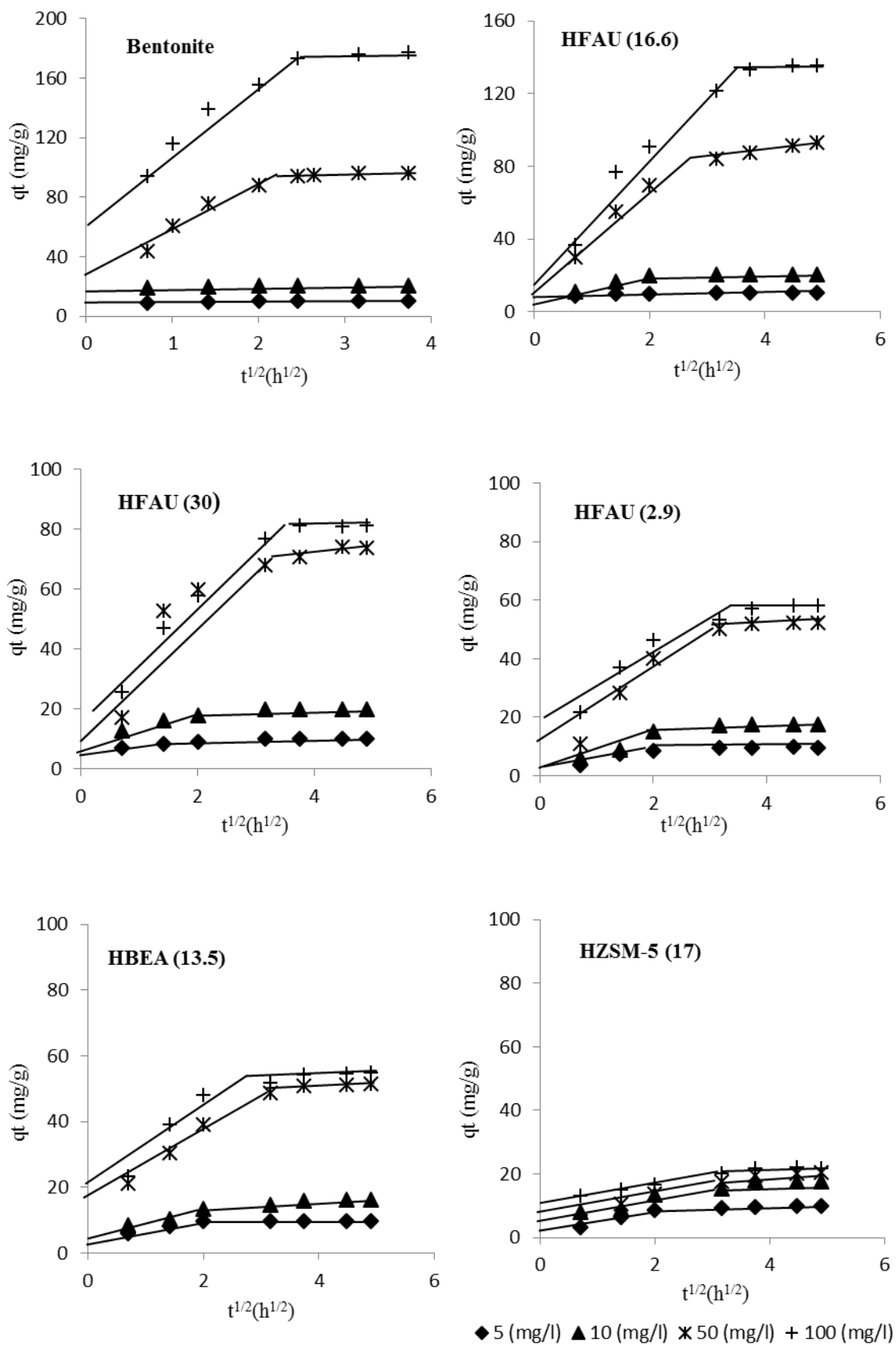


Figure 14. Diffusion Intra-particulaire

On voit sur la Figure 14 que, le procédé d'adsorption est constitué de deux phases pour tous les adsorbants à l'exception de la Bentonite à faibles concentrations initiales. Les deux phases suggèrent que le procédé d'adsorption est généré par l'adsorption de surface suivie par la diffusion intra-particulaire [30,31]

La première section droite est caractérisée par une adsorption rapide ; ce comportement peut être attribué à l'occupation rapide des sites d'adsorption les plus disponibles sur la surface externe des adsorbants. A la deuxième phase l'adsorption devient très lente. Cela peut être attribué à une très lente diffusion des molécules du BM à partir du film à la surface vers les micropores qui sont les moins accessibles.

Pour la bentonite à faible concentration (5 et 10 mg.L⁻¹), il y a une seule étape d'adsorption et à des concentrations élevées (50 et 100 mg.L⁻¹), l'adsorption est contrôlée par deux étapes, la première est attribuée à l'adsorption de surface et la seconde est exprimée par la diffusion intra-particulaire.

Il a été rapporté par divers chercheurs que les droites qui ne passent pas par l'origine, indiquent que la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape qui contrôle le processus d'adsorption, donc d'autres procédés peuvent contrôler le phénomène d'adsorption [32].

Les données cinétiques peuvent en outre être utilisées pour vérifier si la diffusion des pores est la seule étape qui contrôle la vitesse dans le système d'adsorption en utilisant le coefficient de diffusion à travers les pores (D_{ip}) et le coefficient de diffusion à travers le film (D_f) [33] :

$$D_{ip}=0.03 r^2/t_{1/2} \quad (7)$$

$$D_f= 0.23 [(r\varepsilon/t_{1/2})*(q_e/C_0)] \quad (8)$$

Où, r est le rayon de l'adsorbant, ε l'épaisseur du film (10⁻³ cm), q_e la quantité de colorant adsorbé (mg.g⁻¹), C_0 la concentration initiale et $t^{1/2}$ est le temps qui correspond à la moitié de la quantité adsorbée (h^{-0.5}). Si la diffusion à travers le film est l'étape déterminante de l'adsorption du BM, la valeur du coefficient de diffusion du film (D_f) devrait être comprise entre 10⁻⁶ et 10⁻⁸ cm².s⁻¹. Si la diffusion à travers les pores est l'étape limitant l'adsorption, le coefficient de diffusion à travers les pores (D_{ip}) sera compris entre 10⁻¹¹ et 10⁻¹³ cm².s⁻¹[30].

Dans cette étude, les valeurs des coefficients de diffusion D_f and D_{ip} obtenues sont d'ordre de 10⁻⁶ cm² s⁻¹ ce qui signifie que l'adsorption du bleu de méthylène sur les zéolithes et la bentonite est limitée uniquement par la diffusion à travers le film.

Tableau 5. Paramètres du modèle intra-particulaire pour les différentes concentrations initiales

Adsorbant	C_0 (mg/L)	Kt (mg/g. h ^{-0.5})	D_{ip} (cm ² /s)	D_f (cm ² /s)
HFAU (2.9)	5	0,471	4,62 10 ⁻⁶	4,59 10 ⁻⁶
	10	2,274	2,31 10 ⁻⁶	2,05 10 ⁻⁶
	50	11,485	1,38 10 ⁻⁶	0,73 10 ⁻⁶
	100	14,412	1,38 10 ⁻⁶	0,41 10 ⁻⁶
HFAU (16.6)	5	0.081	4,86 10 ⁻⁶	4,92 10 ⁻⁶
	10	9.853	4,86 10 ⁻⁶	4,86 10 ⁻⁶
	50	19.960	1,46 10 ⁻⁶	1.33 10 ⁻⁶
	100	13.410	1,46 10 ⁻⁶	0,97 10 ⁻⁶
HFAU (30)	5	0.371	4,38 10 ⁻⁶	4,58 10 ⁻⁶
	10	0.991	4,38 10 ⁻⁶	4,51 10 ⁻⁶
	50	11.979	1.31 10 ⁻⁶	1,01 10 ⁻⁶
	100	14.200	1.31 10 ⁻⁶	0,55 10 ⁻⁶
HBEA (13.5)	5	0.406	0.88 10 ⁻⁶	0,91 10 ⁻⁶
	10	0.406	0.88 10 ⁻⁶	0,69 10 ⁻⁶
	50	20.836	0.70 10 ⁻⁶	0,10 10 ⁻⁶
	100	41.258	0.58 10 ⁻⁶	0,17 10 ⁻⁶
HZSM-5 (17)	5	1,390	1,46 10 ⁻⁶	1,43 10 ⁻⁶
	10	3,068	0,91 10 ⁻⁶	0,75 10 ⁻⁶
	50	3,230	0,73 10 ⁻⁶	0,13 10 ⁻⁶
	100	2,106	0,73 10 ⁻⁶	0,06 10 ⁻⁶
Bentonite	5	2.194	7,35 10 ⁻⁶	7,39 10 ⁻⁶
	10	1.672	7,35 10 ⁻⁶	7,31 10 ⁻⁶
	50	2.701	2,94 10 ⁻⁶	2,76 10 ⁻⁶
	100	9.980	2,94 10 ⁻⁶	2,55 10 ⁻⁶

IV. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été effectuées en faisant varier les concentrations initiales du bleu de Méthylène de 10 à 100 mg.L⁻¹ (Figure 15). On peut voir clairement que les isothermes d'adsorption pour toutes les zéolithes et la bentonite, sont de type L, selon la classification de Giles [34]. Le même type d'isothermes a été obtenu par Vadivelan et al. [22] indiquant une bonne affinité de bleu de méthylène avec les adsorbants.

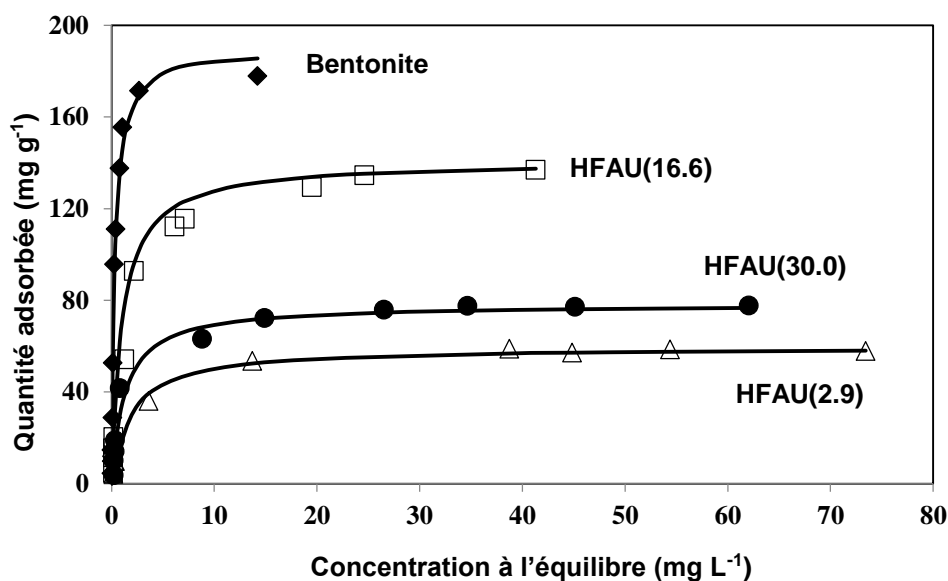


Figure 15. Modélisation de Langmuir (ligne continue) des isothermes d'adsorption BM par les zéolithes HFAU et bentonite ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, dose d'adsorbant = $0,5\text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$).

Les isothermes d'adsorption sont modélisées avec le modèle de Langmuir et les différents paramètres sont obtenus à l'aide de la méthode de régression non linéaire. Les calculs ont été effectués par le logiciel Origin 6.0 avec la fonction de courbe non linéaire du logiciel. Les résultats sont illustrés dans le Tableau 6, ils montrent que les coefficients de régression R^2 obtenus à partir du modèle de Langmuir sont très proches de 1, ce qui suggère que le modèle de Langmuir pourrait interpréter le processus d'adsorption étudié.

Tableau 6. Différents paramètres du modèle de Langmuir

Adsorbants	Langmuir		
	q_{\max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
HFAU (2.9)	59.52	0.541	0.999
HFAU (16.6)	140.84	0.980	0.998
HFAU (30)	80.64	0.770	0.999
HBEA (13.5)	55.55	0.451	0.999
HZSM-5 (17)	20.53	4.427	0.999
Bentonite	181.82	3.660	0.999

Il est bien connu que l'équation de Langmuir est applicable à une adsorption homogène, où l'adsorption de chaque molécule d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant a la même énergie d'adsorption. En effet on peut attribuer l'adsorption de BM par les différents adsorbants à une adsorption monocouche et ce qui est confirmé par les données expérimentales où les quantités d'adsorption maximale calculées (q_{\max}) sont comparables à celles obtenues à l'équilibre (q_e).

En comparant les capacités d'adsorption obtenues pour les différents adsorbants, on remarque que la bentonite a la plus grande capacité d'adsorption avec un taux d'adsorption de 99% pour toute la gamme de concentration utilisées sauf pour la concentration de 100 mg/L où elle a un taux d'adsorption de 86% ce qui peut être due à la saturation de ses sites d'adsorption. Cependant, le coefficient K_L (Tableau 6) est beaucoup plus élevé pour la bentonite indiquant sa forte affinité pour le colorant MB.

Dans le cas des zéolithes la structure HFAU a les taux d'adsorption les plus élevés par rapport à la structure MFI (HZSM-5) et HBEA. Sachant que la Beta a le plus grand volume mésoporeux ($0.54 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) mais sa structure sous forme de canaux réduit la diffusion des molécules du bleu de méthylène vers sa surface interne ce qui réduit sa capacité d'adsorption, alors que, la zéolithe HFAU avec ses pores sous forme de cage facilite la diffusion des molécules du colorant ce qui permet la contribution de tous ces sites acides à l'adsorption. Nous avons constaté aussi que pour cette structure, la capacité d'adsorption dépend de l'acidité de Brønsted et que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de l'acidité de

59 mg/g à 140 mg/g lorsque l'acidité Bronsted augmente de 192 $\mu\text{mol/g}$ à 443 $\mu\text{mol/g}$. Lorsque l'on observe le Tableau 7, nous voyons que pour la structure Y ou HFAU la quantité de BM adsorbé quand elle est calculée en $\mu\text{mol/g}$ est équivalent au nombre de sites acide de Bronsted.

Tableau 7. Comparaison des capacités d'adsorption avec l'acidité de Bronsted et la mésoporosité

Adsorbents	q_{max} ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Bronsted ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)
HFAU (2.9)	186	192	0.12
HFAU (16.6)	441	443	0.11
HFAU (30)	252	312	0.12
HBEA (13.5)	173	392	0.54
HZSM-5 (17)	64	317	0.06
Bentonite	566	23	0.24

Dans la Figure 16, on remarque que la pente entre q_{max} et le nombre de sites acides de Brønsted des zéolithes HFAU est de 1, ce qui signifie qu'une molécule de MB est adsorbée par un site acide de Brønsted. Nous pouvons conclure que l'adsorption des molécules du BM se produit uniquement par un échange de cations et pour déterminer l'acidité Brønsted des zéolithes HFAU, nous pouvons utiliser l'adsorption du bleu de méthylène.

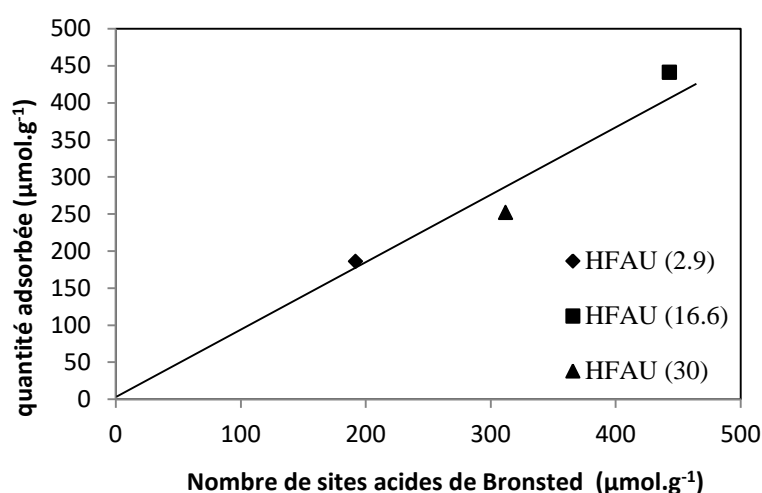


Figure 16. Relation entre les q_{max} et le nombre de sites acides de Bronsted des zéolithes HFAU

Nous avons comparé nos résultats à ceux trouvés dans la littérature, le Tableau 8 résume les capacités d'adsorption rapportées par divers chercheurs. Les données montrent que la capacité d'adsorption des zéolithes se rapproche de celle des argiles lorsque leur acidité augmente. La zéolithe HFAU(16,6) a des capacités d'adsorption plus élevées que la plupart des autres adsorbants rapportés dans la littérature. Par conséquent, on peut conclure que la zéolithe HFAU est un adsorbant efficace pour l'élimination du MB d'une solution aqueuse.

Tableau 8. Comparaison des capacités d'adsorption du BM de divers adsorbants

adsorbants	Capacité d'adsorption (mg g⁻¹)	Référence
Bentonite	181	Cette étude
HFAU(16.6)	141	Cette étude
HFAU(2.9)	59	Cette étude
HFAU(30.0)	81	Cette étude
Charbon actif préparé à partir des tiges de tabac	123.45	[35]
Nanoparticules d'or chargées sur charbon actif	104-185	[36]
Géopolymère à base de cendres volantes	37.04	[37]
Pomme de pin	109.89	[38]
Bentonite traitée au plasma froid	303	[39]
Kaolinite	58.8	[40]
Montmorillonite	188.8	[40]

V. Conclusion

L'adsorption du bleu de méthylène par les adsorbants utilisés ne dépend pas du pH de la solution quand il est compris entre 5 et 11, alors qu'elle dépend du temps de contact, de la concentration initiale du colorant et de la quantité d'adsorbant. Les constantes d'équilibre montrent que le modèle de Langmuir décrit parfaitement l'équilibre d'adsorption, montrant ainsi une répartition homogène des sites actifs sur toute la surface des adsorbants. Les résultats montrent que l'adsorption du bleu de méthylène est fortement dépendante de la structure et des propriétés acides des zéolithes, elle augmente avec l'augmentation de l'acidité de Bronsted. La structure HFAU a une capacité d'adsorption plus élevée que celle de la MFI (HZSM-5) et de la HBEA. Dans le cas de la Faujasite (HFAU) la majorité des sites acides de Bronsted se trouvant dans ces pores sous forme de cages avec de grandes ouvertures de 7,4 Å sont accessibles, ce qui induit à une adsorption de chaque molécule du colorant par un site acide. Ainsi, pour déterminer l'acidité de Brønsted les zéolithes HFAU (HY), nous pouvons utiliser l'adsorption du bleu de méthylène qui est beaucoup moins chère que l'adsorption de pyridine.

Les résultats obtenus dans cette étude montrent que la bentonite et la zéolithe Faujasite ont des propriétés très intéressantes pour l'élimination du bleu de méthylène en solution aqueuse. La capacité d'absorption maximale de la bentonite est de 181,82 mg/g correspondant à 86% du taux d'élimination du colorant et celle de la zéolithe HFAU(16.6) la plus acide est de 140,84 mg/g correspondant à 60% du taux d'élimination du colorant. A faible concentrations du colorant ($< 20 \text{ mg L}^{-1}$), les deux adsorbants (bentonite et HFAU(16.6)) ont le même taux d'élimination qui est de 98%.

Le modèle cinétique pseudo-second-ordre s'accorde très bien avec les résultats expérimentaux indiquant une adsorption monocouche qui se fait par échange cationique. La cinétique de l'adsorption du BM dans tous les adsorbants suit le modèle de diffusion intraparticulaire et les données présentent des tracés linéaires multiples, indiquant ainsi que, deux ou plusieurs étapes contrôlent le processus d'absorption. Les valeurs des coefficients de diffusion D_f et D_{ip} obtenues sont d'ordre de $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ce qui signifie que l'adsorption du bleu de méthylène sur les zéolithes et la bentonite est limitée uniquement par la diffusion à travers le film.

Références

- [1] D. Chen, J.Chen, X.Luan et al. *Characterization of anion–cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange*. J Chem. Eng, 171 (2011) 1150–158.
- [2] O. Gok, A. Safa Ozcan, A. Ozcan. *Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite*. App. Surf. Sci. 256 (2010) 5439–5443.
- [3] X. Hao, H. Liu, G. Zhang et al. *Magnetic field assisted adsorption of methyl blue onto organo-bentonite*. J App. Cla. Scie. 55 (2012) 177–180.
- [4] A. Kurniawan, H. Sutiono, Y-H. Ju et al. *Utilization of rarasaponin natural surfactant for organo-bentonite preparation: Application for methylene blue removal from aqueous effluent*. J. Micro. and Meso. Mate, 142 (2011)184–193.
- [5] M. Hajjaji, H. El Arfaoui. *Adsorption of methylene blue and zinc ions on raw and acid-activated bentonite from Morocco*. J Applied Clay Science, 46 (2009) 418–421.
- [6] S. Wang, Z.H. Zhu. *Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution*. J Hazard. Mater, B136 (2006) 946–952.
- [7] R. Han, J. Zhang, P. Han et al. *Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite Y*. J Chem. Eng, 145 (2009) 496–504.
- [8] W. Chunfeng, L. Jiansheng, W. Lianjun et al. *Adsorption of Dye from Wastewater by Zeolites Synthesized from Fly Ash: Kinetic and Equilibrium Studies*. J Chinese Chem Eng, 17(3) (2009) 513-521.
- [9] N. Sapawe, A.A. Jalil, S. Triwahyono et al. *Cost-effective microwave rapid synthesis of zeolite NaA for removal of methylene blue*. J Chem. Eng, 229 (2013) 388–398.
- [10] C. Li, H. Zhong, S. Wang et al. *Removal of basic dye (methylene blue) from aqueous solution using zeolite synthesized from electrolytic manganese residue*. J Ind. Eng. Chem. 23 (2015) 344–352.
- [11] T.S. Jamil, H.H. Abdel Ghafar, H.S. Ibrahim et al. *Removal of methylene blue by two zeolites prepared from naturally occurring Egyptian kaolin as cost effective technique*. J Sol. Sta. Sci, 13 (2011) 1844-1851.
- [12] M.M.J. Treacy and J.B. Higgins, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, Elsevier, 2001.

[13] C.E. Kliewer, *Zeolite Characterization and Catalysis*, Springer Science and Business Media, 2009, p: 176.

[14] R-L Tseng, P-H Wu, F-C Wu, R-S Juang. *Half-life and half-capacity concentration approach for the adsorption of 2,4-dichlorophenol and methyl blue from water on activated carbons*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers .42 (2011) 312–319.

[15] A.W. Adamson, A.P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, sixth edition, Wiley Interscience, New York (1997).

[16] E. Alver, A.U. Metin,. *Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies*. J Che. Eng, 200–202 (2012) 59-67.

[17] D. K. Mahmoud, M. A. Mohd Salleh, W. A. W. Abdul Karim, A. Idris, Z. Zainal Abidin. *Batch adsorption of basic dye using acid treated kenaf fibre char: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies*. Chemical Engineering Journal. 181– 182 (2012) 449–457.

[18] K. Vasanth Kumar, V. Ramamurthi, S. Sivanesan. *Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash* . Journal of Colloid and Interface Science 284 (2005) 14–21

[19] L. Cottet, C.A.P. Almeida, N. Naidek, M.F. Viante, M.C. Lopes, N.A. Debacher. *Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media*. Applied Clay Science. 95 (2014) 25-31.

[20] C.A.P Almeida, N.A Debacher, A.J Downs et al. *Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay*. J of Colloid and Interface Science, 332 (2009) 46–53.

[21] C. Li, H. Zhong, S. Wang et al. *Removal of basic dye (methylene blue) from aqueous solution using zeolite synthesized from electrolytic manganese residue*. J Ind. Eng. Chem. 23 (2015) 344–352.

[22] V. Vadivelan, K.V. Kumar. *Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk*. J Colloid Interf. Sci, 286 (2005) 90–100.

[23] N.A. Saidina Amin, J. Akhtar, H.K. Rai, Chemical Engineering Journal, 158 (2010) 520-527.

[24] M. Khalid, G. Joly, A. Renaud, P. Magnoux, Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 5275.

[25] N. Roostaei, F.H. Tezel, J. Environ. Manage. 70 (2004) 157.

- [26] K. Rida, S. Bouraoui, S. Hadnine. *Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite*. J Applied Clay Science 83–84 (2013) 99–105.
- [27] Sh. Sohrabnezhad, A. Pourahmad. *Comparison absorption of new methylene blue dye in zeolite and nanocrystal zeolite*. Desalination, 256 (2010) 84–89.
- [28] L. Wang, J. Zhang, A. Wang. *Fast removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto chitosan-g-poly (acrylic acid)/attapulgitite composite*. Desalination, 266 (2011) 33–39.
- [29] F. Boudrahem, F. Aissani-Benissad, A. Soualah. *Kinetic and Equilibrium Study of the Sorption of Lead (II) Ions from Aqueous Phase by Activated Carbon*. J Arab Sci Eng, 38 (2013)1939-1949.
- [30] K. Vasanth Kumar, A. Kumaran. *Removal of methylene blue by mango seed kernel powder*. J Bioch Eng, 27 (2005) 83-93.
- [31] A.E. Ofomaja. *Kinetic study and sorption mechanism of methylene blue and methyl violet onto mansonia (Mansonia altissima) wood sawdust*. J Chem. Eng, 143 (2008) 85-95.
- [32] M. Chabania, A. Amrane, A. Bensmaili. *Kinetic modelling of the adsorption of nitrates by ion exchange resin*. J Chem. Eng, 125 (2006) 111-117.
- [33] V.K. Gupta, A. Rastogi. *Biosorption of hexavalent chromium by raw and acid-treated green alga Oedogonium hatei from aqueous solutions*. J.Haz. Mat. 163 (2009) 396-402.
- [34] C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson. *A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm*. J Colloid Interface Sci, 47 (1974) 755.
- [35] Mudyawabikwa B, Mungondori HH, Tichagwa L, Katwire DM. *Methylene blue removal using a low-cost activated carbon adsorbent from tobacco stems: kinetic and equilibrium studies*. Water Sci Technol. 2017; 75(10):2390-2402.
- [36] Roosta M, Ghaedi M, Daneshfar A, Sahraei R, Asghari A. *Optimization of the ultrasonic assisted removal of methylene blue by gold nanoparticles loaded on activated carbon using experimental design methodology*. Ultrason Sonochem. 2014; 21(1):242-52.
- [37] EL Alouani M, Alehyen S, EL Achouri M, Taibi M. *Removal of Cationic Dye – Methylene Blue- from Aqueous Solution by Adsorption on Fly Ash-based Geopolymer*. J Mater Environ Sci. 2018; 9(1):32-46

[38] Sen TK, Afroze S, Ang H. Equilibrium, kinetics and mechanism of removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pine cone biomass of *Pinus radiata*. *Water Air Soil Pollut.* 2011; 218:499–515.

[39] Şahin Ö, Kaya M, Saka C. Plasma-surface modification on bentonite clay to improve the performance of adsorption of methylene blue. *Applied Clay Science.* 2015; 116–117:46–53.

[40] Sarma GK, SenGupta S, Bhattacharyya KG. Methylene Blue Adsorption on Natural and Modified Clays. *Separation Science and Technology.* 2011; 46:1602-1614.

Chapitre IV : Adsorption du mésosulfuron-méthyle par des zéolithes à larges pores hiérarchisées

L'étude de l'élimination par adsorption de l'herbicide mésosulfuron-méthyle (en tant que modèle d'une molécule organique volumineuse) par différentes zéolithes avant et après modification post-synthèse a été présentée dans ce chapitre. Une étude cinétique du processus d'adsorption ainsi qu'une étude d'équilibre d'adsorption sont effectuées avec une comparaison des capacités d'adsorption des différents matériaux utilisés.

INTRODUCTION

Le mésosulfuron-méthyle est un composé organique appartenant à la famille des sulfonilurées appelée également sulfamides hypoglycémiant. Ce sont les antidiabétiques les plus utilisés dans le traitement du diabète sucré de type 2. Ils agissent par accroissement de la libération d'insuline par les cellules bêta du pancréas [1]. En plus de leur propriété antidiabétique, les sulfonilurées ont une action herbicide, sont utilisés en agriculture comme produits phytosanitaires pour désherber les cultures des monocotylédones (des végétaux dont la plantule typique ne présente qu'un seul cotylédon sur l'embryon évoluant en une préfeuille) et des dicotylédones. Leur action dans ces plantes sensibles consiste à inhiber l'enzyme responsable de la biosynthèse d'acides aminés essentiels pour la croissance végétale ; l'acétolactate synthétase (A.L.S) [2]. L'inhibition de cette enzyme entraîne, un blocage de la croissance des plantes adventices et supprime toute compétition vis-à-vis des cultures. Mais en réalité ces produits chimiques présentent des risques potentiels pour les organismes non ciblés et les micro-organismes du sol. Ils sont aussi hautement phytotoxiques pour certaines plantes à seulement 1% ou même moins de la quantité initialement appliquée, entraînant des inhibitions de croissance de certaines cultures ou arbres fruitiers [3]. Ces produits peuvent également être très dangereux pour les êtres humains après ingestion et accumulation dans l'organisme. L'un de leurs effets est l'augmentation de la réponse de la cellule bêta entraînant une plus grande sécrétion insulinaire provoquant ainsi une hypoglycémie qui est souvent grave car, elle peut être durable. Ce qui entraîne par la suite des sensations de faim, sueurs profuses, tremblement, confusion et troubles visuels et sa peut même provoquer une prise de poids. D'autres effets sont provoqués par les sulfonilurées comme des réactions dermatologiques et hématologiques ainsi que des troubles gastro-intestinaux [4, 5].

Les sulfonilurées, sont des acides faibles très persistants dans les milieux neutres et faiblement acides [6], difficiles à éliminer en solution aqueuse pour leur caractère lipophile et par les adsorbants microporeux en raison de leur grande taille. Pour l'adsorption du mésosulfuron-méthyle, les zéolithes à large pores modifiées par des traitements post-synthèse ont été choisies. L'objectif de leur modification post-synthèse est la création d'un réseau mésoporeux auxiliaire interconnecté au réseau microporeux existant avec préservation de la cristallinité de la charpente zéolitique tout en augmentant leur capacité d'adsorption. Une description détaillée du traitement post-synthèse des zéolithes est présentée dans ce chapitre ainsi que l'effet de structure, l'effet de l'acidité de Bronsted et de Lewis sur l'élimination du mésosulfuron-méthyle par les zéolithes mères et leurs dérivées.

I. Elimination du mésosulfuron-méthyle par la zéolithe HY

I.1. Modification poste synthèse des zéolithes HY

Les zéolithes commerciales HY utilisées ont été achetées chez Zeolyst International. Elles sont protoniques avec un rapport molaire Si/Al de 2,9, 16,6 et 30. L'agent de dessilication, hydroxyde de sodium et de désalumination, l'acide chlorhydrique ont été achetés chez Sigma-Aldrich et utilisé sans purification. La zéolithe HY(2,9) à rapport molaire Si/Al de 2,9 est utilisée son modification avec son faible rapport Si/Al elle risque de s'effondrer au contact d'une solution acide ou alcaline (Chapitre I). L'intérêt de HY(2,9) dans ce travail est son importante quantité de sites acides de Lewis qui nous permettront de comparer leur effet sur l'adsorption du mésosulfuro-méthyle avec les zéolithes ayant moins d'acidité de Lewis. Il est bien connu que plus le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est élevé, Plus stable sera la structure de la zéolite. Donc pour les différents traitements alcalins nous avons utilisé la zéolithe HY(30).

I.1.1. Modification par traitement alcalin

Le silicium sera sélectivement éliminé de la structure zéolitique par le traitement alcalin. Les traitements alcalins sont effectués sous reflux et sous agitation à des températures de 65 et 40°C pendant 30 min en utilisant une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à des concentrations de 0,2 et 0,05 M et avec un rapport solution alcaline/zéolithe de 30 mL g⁻¹. Le solide est récupéré après un refroidissement immédiat dans un bain de glace par centrifugation (600 tr/min pendant 10 minutes), lavé avec de l'eau ultrapure jusqu'à pH=7 et séché dans une étuve à 100 °C pendant 24 h.

L'acidité des zéolithes est régénérée par trois échanges ioniques consécutifs avec une solution aqueuse de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) à une concentration d'1 M ($V/m = 50 \text{ mL g}^{-1}$) et sous agitation pendant 3 h à une température de 80 °C. La suspension est ensuite filtrée, lavée avec de l'eau ultrapure et séchée dans une étuve à 100 °C pendant 24 h pour chaque échange. La forme acide des zéolithes est obtenue après calcination sous un flux d'air sec, avec un débit de 100 ml.min⁻¹, à 550 °C pendant 5 h. Les échantillons résultants du traitement alcalin sont désignés par HY(30)_B_0,2_65_30, HY(30)_B_0,05_65_30 et HY(30)_B_0,05_40_30 (zéolithe_ concentration de la base_ température_ temps)

I.1.2. Modification par traitement acide

La désalumination des zéolithes s'effectue sous leur forme protonique. Les échantillons sont modifiés en utilisant une solution d'HCl 1M. Après chauffage de la solution à 65°C on rajoute la zéolithe avec un rapport masse /volume d'1 g/30 mL de solution d'acide chlorhydrique et on laisse la suspension sous agitation à 240 tr/min pendant 30 mn. Après le traitement, la suspension de zéolithe est centrifugée, lavée avec une grande quantité d'eau ultrapure jusqu'à pH 7 et séchée à l'étuve à 100 °C pendant 24 h. Les échantillons de départ sont désignés par HY(16,6) et HY(30). Les échantillons désaluminés résultants sont désignés par HY(16,6)_A et HY(30)_A.

I.2. Caractérisation des adsorbants

Le rapport global Si/Al des matériaux a été déterminé par fluorescence X. Les caractéristiques de texture des adsorbants ont été déterminées par adsorption d'azote à 77 K en utilisant Micromeritics ASAP-2000 à injection automatique d'azote. La surface spécifique (S_{BET}) des matériaux est déterminée par l'équation de BET. Le volume total (V_{total}) des pores est calculé à la pression relative de 0,97, la méthode t-plot est utilisée pour déterminer la surface externe (S_{ext}) et le volume microporeux (V_{micro}). Le volume mésoporeux (V_{meso}) est calculé par la différence entre V_{total} et V_{micro} et la distribution moyenne des pores est estimée par la méthode BJH. La structure cristalline des échantillons a été analysée par un diffractomètre à rayons X PANalytical (X'Pert Pro) en utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$. Les diffractogrammes ont été enregistrés de 0° à 80° (2θ) avec un pas de 0,01°. L'acidité des différentes zéolithes est déterminée par chimisorption de la pyridine suivi d'une analyse infrarouge en utilisant FT-IR NEXUS Thermo–Nicollet sous vide secondaire.

I.2.1. Adsorption-désorption du diazote à 77 K

Les propriétés physicochimiques (surface BET, surface externe, volume micro et mésoporeux...) des zéolithes HY sont indiquées dans le Tableau 1. Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote de la zéolithe mère HY(30) et ces dérivées sont représentées dans la Figure 1-a et la zéolithe HY(16,6) et sa dérivée sont représentées dans la Figure 1-b, l'isotherme de la HY(2,9) est représenté dans la Figure 8 du chapitre III. Selon la classification de l'IUPAC la HY(30), HY(30)_A, HY(30)_B_0,05_40_30, HY(16,6),

HY(16,6)_A et HY(2,9) présentent une isotherme de type I indiquant que ces matériaux sont en grande partie microporeux et présentent de petites surfaces externes. En effet d'après le Tableau 1, la surface externe de ces zéolithes est négligeable devant leur surface total (S_{BET}) ce qui signifie que leur surface interne est très grande et cela leur procure des propriétés adsorptives très intéressantes. Les isothermes des zéolithes mères HY(30) et HY(16,6) présentent une petite boucle d'hystérésis à haute pression relative formée par l'agglomération de cristaux de zéolite [7]. Après traitement acide l'ouverture de la boucle d'hystérésis augmente légèrement sur les isothermes de la HY(30)_A et HY(16,6)_A (Figure 1-a et 1-b) ce qui a conduit à une augmentation du volume poreux. Le volume poreux total a augmenté de 0,39 à 0,49 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ pour la HY(30) et de 0,35 à 0,46 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ pour la HY(16,6), le volume microporeux des zéolithes HY(30) et HY(16,6) a augmenté également de 0,27 à 0,33 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ et de 0,24 à 0,32 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ respectivement. Le volume de N_2 adsorbée à des pressions relatives élevées à augmenter également indiquant une formation d'une mésoporosité limitée puisque le volume mésoporeux n'augmente pas significativement (Tableau 1). D'après le Tableau 1, les surfaces spécifiques sont relativement importantes pour les zéolithes modifiées par traitement acide. Elles ont augmentées de 691 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ à 853 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ pour la zéolithe HY(30) et de 631 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ à 806 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ pour la HY(16,6). Ces résultats signifient que la désalumination a eu lieu et que les pores bloqués par les aluminiums extra-réseaux sont libérés. Selon la Figure 1, on remarque que la désilication de la zéolithe HY(30) à différentes concentrations d'hydroxyde de sodium à provoquer une diminution du volume adsorbé à des pressions relatives $P/P_0 < 0,35$ ce qui signifie une diminution de la surface spécifique. En effet d'après le Tableau 1, on constate que la surface BET a diminué de 47% dans le cas de la HY(30)_B_0,05_65_30 et de 29% dans le cas de la zéolithe HY(30)_B_0,05_40_30. Par contre, l'impact de la désilication est plus prononcé avec le traitement alcalin le plus sévère (0,2M d'hydroxyde de sodium), cela a provoqué une perte de 93% de la surface totale (S_{BET}) de la zéolithe dérivée HY(30)_B_0,2_65_30 et une perte de 87% du volume total adsorbé ce qui signifie que la zéolithe c'est effondrée.

Après le traitement alcalin avec une solution d'hydroxyde de sodium de 0,05M, les isothermes résultantes sont de type IV indiquant que certains défauts ont été créés dans la structure des zéolithes traitées. Ces défauts signifient que des mésopores internes ont été créés. La boucle d'hystérésis formée est plus importante dans le cas de la zéolithe HY(30)_B_0,05_65_30 qui est traduite par la présence d'un grand volume mésoporeux (0,22 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$), qui a automatiquement conduit à l'augmentation de la surface externe ($S_{ext} = 152 \text{m}^2$

g⁻¹). Les distributions moyennes de mésopores calculées à partir des branches de désorption des isothermes par la méthode BJH sont reportées sur les Figures 2 a et b. Comme le montrent ces Figures et le Tableau 1, les échantillons traités alcalinement ont une large distribution de tailles de mésopores centrée sur 12nm pour la zéolithe HY(30)_B_0,05_40_30 et 15nm dans le cas de la HY(30)_B_0,05_65_30, malgré la sévérité du traitement cela n'induit pas à la formation de gros mésopores. Les échantillons traités par l'acide chlorhydrique (Figures 2 a et b) ont des mésopores dont La taille n'a pas beaucoup évolué mais leur volume a augmenté indiquant que les pores bouchés par les EFAL ont été libérés. Le traitement alcalin a conduit à la formation de mésopores, en augmentant leur volume il permettrait aux molécules du mésosulfuron-méthyle d'accéder facilement aux sites de d'adsorption et de réduire le temps nécessaire pour atteindre les sites internes ce qui permettrait de réduire le temps d'équilibre. La réduction des contraintes diffusionnelles ne suffit pas seule à augmenter la quantité adsorbée du moment que la surface spécifique a beaucoup diminuée, pour le reste de travail (adsorption du MM) nous avons choisi les échantillons traités avec l'acide chlorhydrique (HY(30)_A et HY(16,6)_A) puisque leurs surfaces spécifiques et leurs volumes poreux ont augmentés les échantillons traités à la soude ne seront pas testés en adsorption.

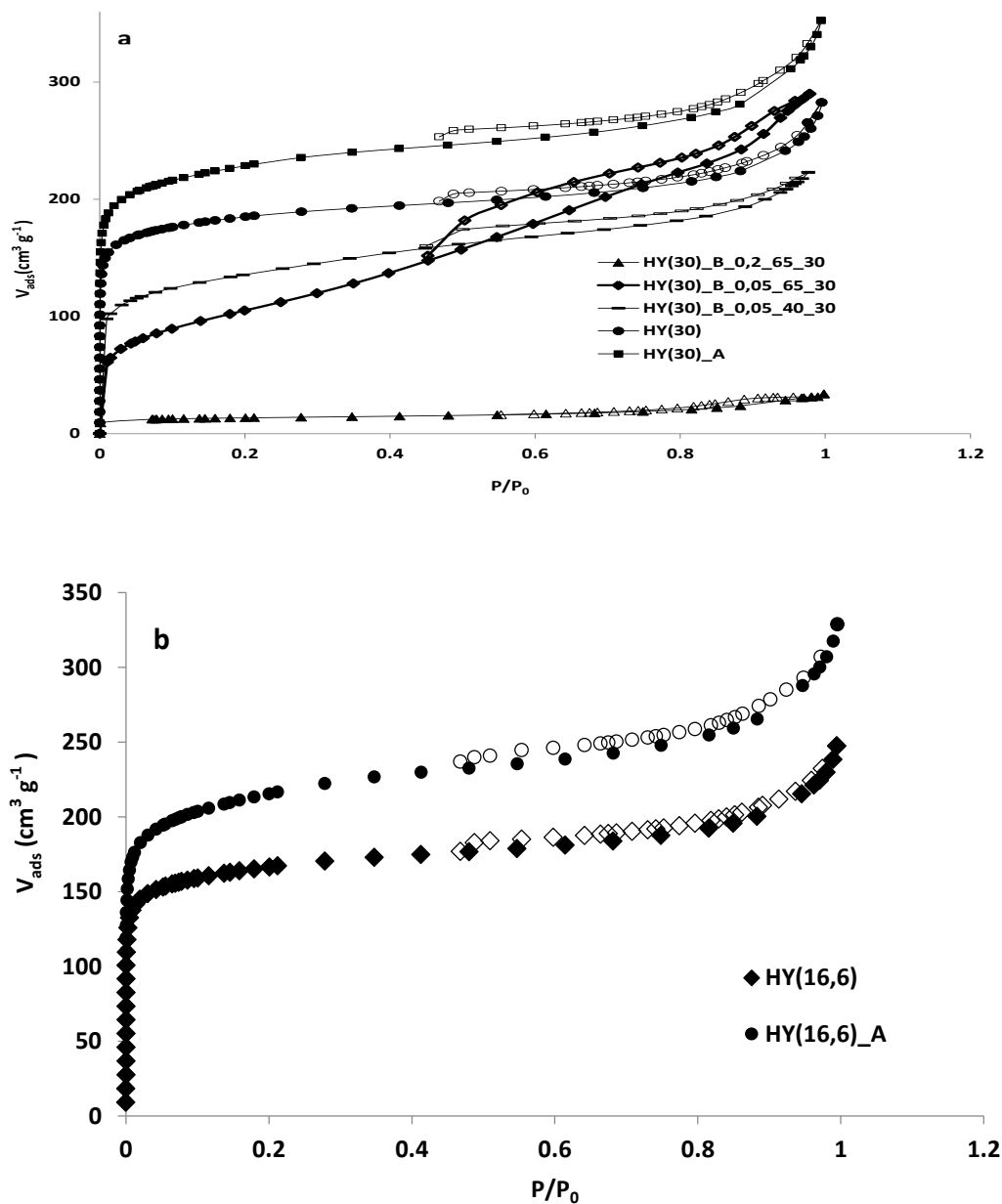


Figure 1. Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et de désorption (symboles ouverts) d'azote à 77 K des zéolithes mères et modifiées HY(30) (a) et HY(16,6) (b).

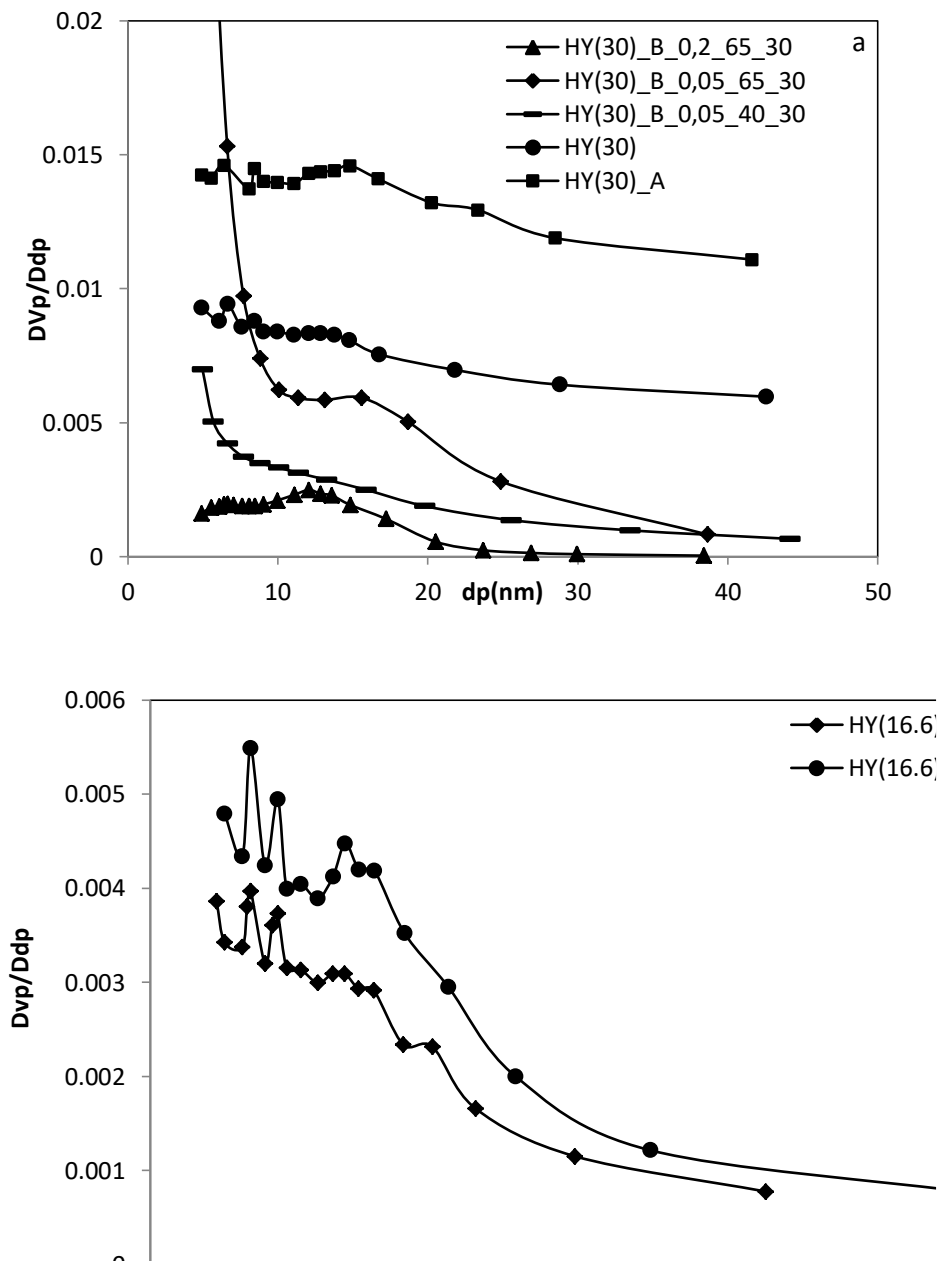


Figure 2. Distribution de la taille des mésopores (BJH) des zéolites mères et modifiées HY(30) (a) et HY(16,6) (b) (les distributions sont décalées de + 0,005 pour la HY(30)).

Tableau 1. Propriétés texturales des zéolithes HY.

Echantillon	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$S_{\text{ext}}^{\text{b}}$ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$S_{\text{int}}^{\text{c}}$ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{total}}^{\text{d}}$ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{micro}}^{\text{e}}$ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{meso}}^{\text{f}}$ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
HY(2,9)	659	77	582	0.36	0.24	0,12
HY(16,6)	631	71	560	0.35	0.24	0.11
HY(16,6)_A	806	101	705	0.46	0.32	0.14
HY(30,0)	691	83	608	0.39	0.27	0.12
HY(30)_A	853	112	741	0.49	0.33	0.16
HY(30)_B_0,2_65_30	49	25	24	0,047	0,01	0,037
HY(30)_B_0,05_65_30	370	152	218	0,45	0,23	0,22
HY(30)_B_0,05_40_30	493	80	413	0,34	0,22	0,12

^a Surface spécifique mesurée par BET.

^b Surface externe déterminé par la méthode t-plot.

^c Surface interne = $S_{\text{BET}} - S_{\text{ext}}$.

^d Volume poreux totale déterminé à partir du volume adsorbé à $P/P_0 = 0.97$.

^e Volume microporeux déterminé par la méthode t-plot.

^f Volume mesoporeux = $V_{\text{total}} - V_{\text{micro}}$.

I.2.2. Caractérisation par diffraction des rayons X

Afin de vérifier si les divers traitements acides et alcalins n'ont pas endommagé la structure microcristalline des échantillons nous les avons analysés par DRX.

Les diffractogrammes des différents adsorbants présentés dans la Figure 3, montrent que le traitement acide conserve la structure cristalline de la Faujasite du moment que les diffractogrammes de la zéolithe modifiée et de la zéolithe mère sont identiques. Par contre, la désilication provoque une disparition de la cristallinité et donc une amorphisation total des zéolithes modifiées par traitement alcalin. Le traitement le plus sévère utilisé est avec une solution d'NaOH à 0,2 M et malgré la diminution de la concentration jusqu'à 0,05M la cristallinité est toujours détruite.

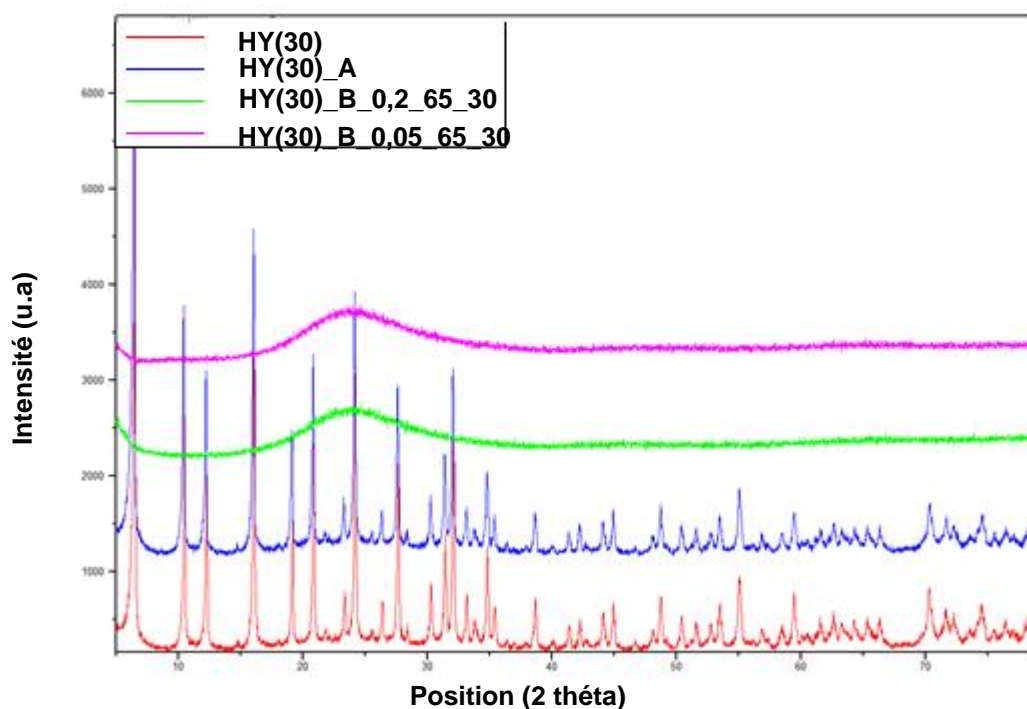


Figure 3. Diffractogrammes de la zéolithe HY(30) et ses dérivées.

I.2.3. Caractérisation de l'acidité

Les spectres infrarouges des échantillons HY avant et après adsorption de la pyridine sont présentés dans la Figure 4. Les spectres infrarouges des zéolithes HY mères et leurs dérivées présentent une bande d'absorption bien distincte à 3739 cm^{-1} correspondant aux vibrations des groupes silanols, SiOH et deux autres bandes IR à 3629 et 3564 cm^{-1} correspondant aux hydroxyles pontés responsable de l'acidité de Bronsted, Al(OH)Si des supercages et des prismes hexagonaux respectivement [8, 9]. Le traitement acide a conduit à une augmentation de l'intensité de la bande d'absorption du silanol sur les spectres des zéolithes HY(30)_A et HY(16.6)_A. Cette augmentation peut s'expliquer par la création de défauts structuraux tels que les nids de silanols. En outre, Les teneurs en Si et Al de chaque zéolithe sont mesurées par Fluorescence X, ce qui nous a permis d'avoir le rapport Si/Al global. Le rapport Si/Al de la charpente est déterminé en utilisant l'infrarouge à transformée

de Fourier (IRTF), en exploitant le domaine de vibration de la charpente zéolithique, vibration des bandes T-O-T entre 1080 et 1200 cm^{-1} par la relation suivante :

$$\left(\frac{\text{Si}}{\text{Al}}\right) F = \frac{250.7}{1086.7 - \nu_1} - 1 \quad [10]. \quad (1)$$

Où ν_1 est la bande TOT à 1080–1200 cm^{-1} .

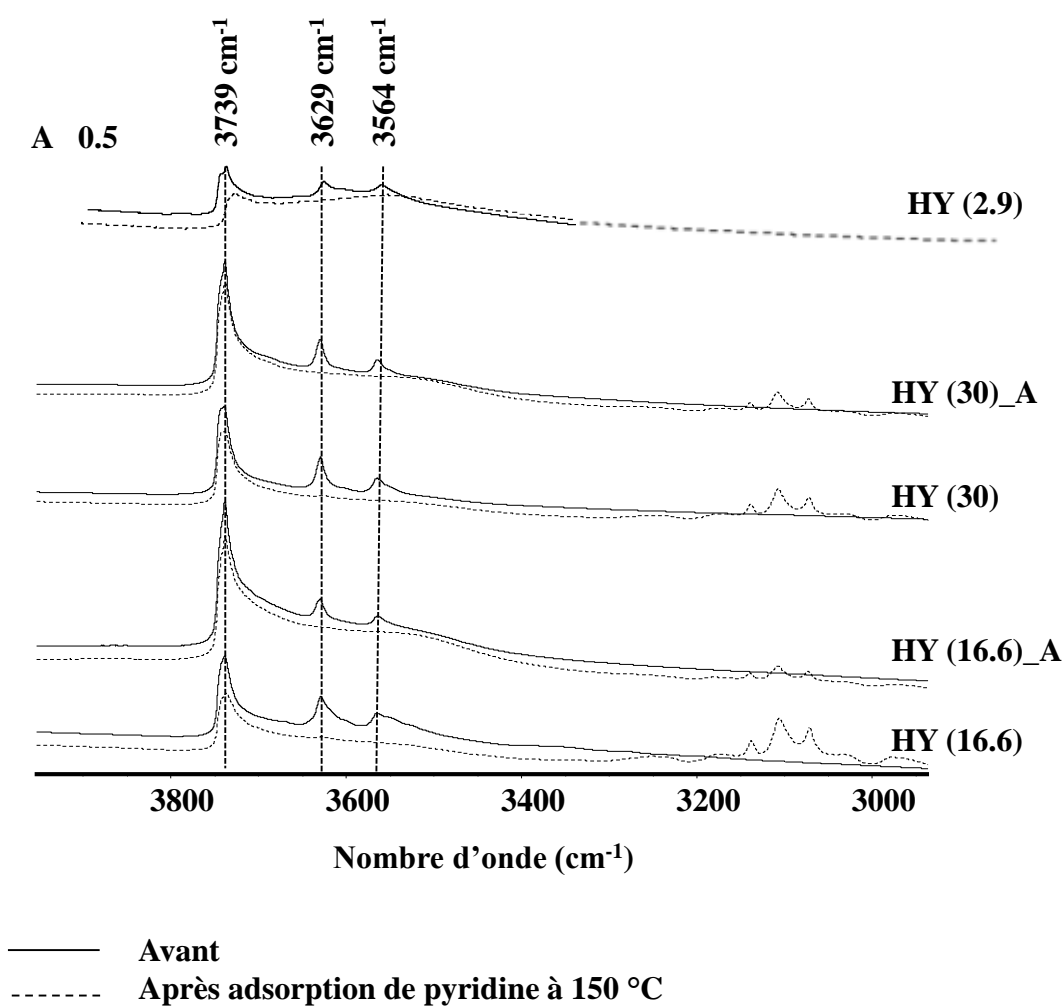


Figure 4. Spectres infrarouges des zéolithes HY avant (ligne continue) et après (ligne discontinue) adsorption de la pyridine à 150 °C.

Le nombre d'Aluminium extra-réseau est déterminé après avoir calculé l'aluminium de la charpente en utilisant la formule de la maille élémentaire ($\text{H}_x\text{Al}_x\text{Si}_{192-x}\text{O}_{384}$). L'aluminium de la charpente ainsi que l'acidité théorique sont calculé en déterminant la

valeur de 'X' dans la formule de la maille élémentaire en utilisant le rapport Si/Al de la charpente. Les sites acides de Brønsted et de Lewis ont été quantifiés par adsorption de pyridine à 150 °C en intégrant les bandes d'absorption à 1545 et 1454 cm^{-1} respectivement. Les valeurs calculées sont mentionnées dans le Tableau 2. D'après les résultats on remarque que les rapports Si/Al globaux des zéolithes obtenues par analyse chimique sont très faibles par rapport aux rapports Si/Al de la charpente tétraédrique ($\text{Si/Al}_{\text{charpente}}$) calculés à partir des bandes TOT. Ces résultats indiquent une présence d'une fraction d'espèces d'aluminium extra-réseau (EFAL) qui est en accord avec la présence d'acidité de Lewis (Tableau 2). Pour les différents rapports Si/Al des zéolithes, le nombre réel de sites protoniques est inférieur au nombre théorique des sites acides de Brønsted, en raison d'un échange protonique incomplet des cations alcalins, lorsque la zéolite est transformée à sa forme protonique et à cause des phénomènes de déshydroxylation voire de désalumination lors de l'activation de la zéolite à haute température (500-550 °C) [10].

Selon le Tableau 2, la zéolite HY(2,9) a le plus grand nombre de sites acide de Brønsted calculés théoriquement (883 $\mu\text{mol g}^{-1}$) par rapport à HY(16,6) et HY(30,0) qui ont les acidités de Brønsted théoriques de 651 et 518 $\mu\text{mol g}^{-1}$, respectivement. Ces résultats théoriques sont cohérents car le nombre de sites acides de Brønsted diminue à mesure que le rapport Si/Al augmente. Le nombre de sites acides de Brønsted de la zéolite HY(2,9) (192 $\mu\text{mol g}^{-1}$) capables de retenir la pyridine à 150 °C est inférieur à HY(16,6) (443 $\mu\text{mol g}^{-1}$) et HY (30,0) (312 $\mu\text{mol g}^{-1}$). Ces résultats suggèrent que le taux d'échange des cations alcalins de HY(2,9) est très faible. En effet, pour avoir un échange complet des cations alcalins par des protons (taux d'échange proche de 100%), l'opération doit être répétée plusieurs fois. Dans le cas de HY(2,9) (zéolite fortement aluminée), la structure risque de s'effondrer lors de l'étape de calcination. La méthode simple qui est l'échange direct (traitement par une solution acide) des cations alcalins des zéolithes par des protons est limitée aux zéolithes à rapport Si/Al élevé. Lorsque le rapport Si/Al des zéolithes est inférieur à 10 (zéolite HY fortement aluminée (2,9)), l'échange direct des cations alcalins provoque souvent l'effondrement de leur structure [10].

Le traitement acide des zéolithes HY a fait diminué le nombre de sites acides de Lewis de 74 à 25 $\mu\text{mol g}^{-1}$ et de 135 à 31 $\mu\text{mol g}^{-1}$ pour la HY(30) et HY(16,6) respectivement. Ce qui indique que le traitement acide élimine la majorité des aluminiums

extra-réseaux et très peu d'aluminiums de la charpente puisque le rapport Si/Al de la charpente n'a pas changé significativement après le traitement acide (Tableau 2).

Tableau 2. Propriétés Acides des zéolithes HY.

	unités	FAU(2.9)	FAU(30)	FAU(30)_A	FAU(16.6)	FAU(16.6)_A
Si/Al _{globale} ^a	molaire	2.9	30	–	16.6	–
Si/Al _{charpente} ^b	molaire	17.85	31.14	31.55	24.58	25.11
[H ⁺] _{theorique} ^c	μmol g ⁻¹	883	518	512	651	638
EFAL ^d	atome/mail	52.52	0.23	–	3.61	–
[PyH ⁺] ^e	μmol g ⁻¹	192	312	183	443	141
[PyL] ^e	μmol g ⁻¹	209	74	25	135	31
Py _{Acc} ^f	%	100	100	100	100	100

^a Mesuré par FRX.

^b A partir des bandes TOT entre 1080–1200 cm⁻¹.

^c Calculé à partir des Al de la charpente.

^d Al Extra-réseau calculé à partir de a et b.

^e Mesuré par adsorption de pyridine.

^f Déduite de la soustraction des spectres IR de la bande des OH avant et après adsorption de la pyridine.

I.3. Adsorption du mésosulfuron-méthyle

L'adsorbant mesosulfuron-methyl (C₁₇H₂₁N₅O₉S₂) est acheté chez PESTANAL, SIGMA ALDRICH et utilisé sans purification. Toutes les expériences d'adsorption, quel que soit le paramètre étudié, ont été réalisées en système batch à 24 °C et à pression atmosphérique. Chaque expérience d'adsorption consiste à mettre 20 mL de solution de MM dans un erlenmeyer à la concentration initiale souhaitée qui est préparée à partir de la solution mère avec de l'eau ultrapure ensuite, une quantité m = 40 mg d'adsorbant est ajouté à la solution du MM à la concentration désirée et on place le tout dans un agitateur secoueur pendant une période déterminée. La concentration résiduelle du MM est déterminée à partir d'une HPLC de marque Instrument (Varian Prostar) couplée avec une colonne à phase inversée (pesticides ChromSpher) et d'un détecteur UV (λ = 241 nm) avec un débit d'écoulement de la phase mobile (méthanol / eau, 70 mL/30 mL) de 1 mL mn⁻¹.

La quantité du MM adsorbée est calculée par l'équation 2:

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

et le taux d'adsorption (%) est calculé par l'équation 3 :

$$\% ads = 100 \frac{C_i - C_t}{C_i} \quad (3)$$

Où

q_t est la quantité adsorbée en (mg g^{-1}), C_i la concentration initiale du MM (mg L^{-1}), C_t est la concentration résiduelles (mg L^{-1}), V est le volume de la solution en (mL) et m est la masse de l'adsorbant en (g).

I.3.1. Effet de la masse de l'adsorbant

Afin d'optimiser la masse d'adsorbant nous avons fait varier sa concentration de 0,5 à 4 g L^{-1} . Dans un volume de 20 mL la masse du solide varie de 10 à 80 mg, pour une concentration en mésosulfuron-méthyle de 20 mg L^{-1} . La Figure 5 montre l'effet de la dose d'adsorbant sur le rendement du processus d'adsorption du MM.

Les résultats obtenus confirment que l'élimination du MM dépend de la dose d'adsorbant, on remarque que le taux d'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse d'adsorbant jusqu'à l'atteinte d'un plateau à partir de 2 g L^{-1} , ceci s'explique par une augmentation de la surface d'adsorbant qui implique un plus grand nombre de sites actifs [11].

D'après ces résultats le rapport m/V optimal est de 2 g L^{-1} , donc pour le reste des manipulations on travaillera avec 40 mg du solide dans 20 mL de solution.

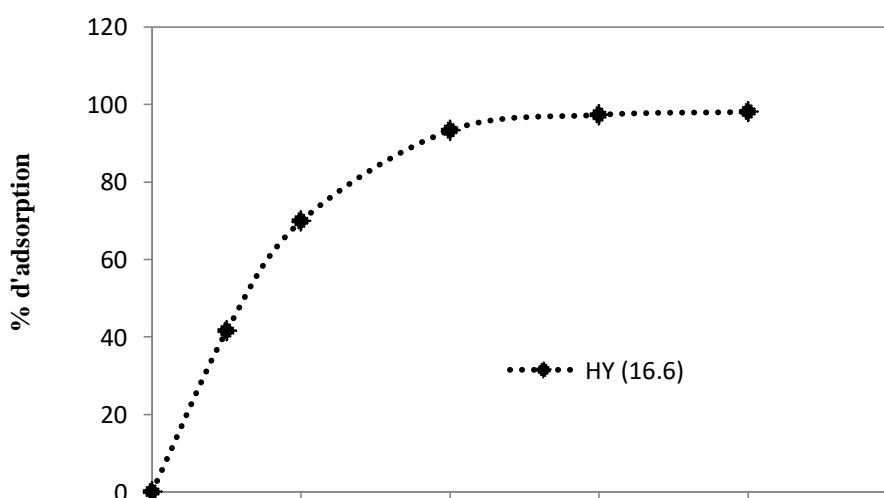


Figure 5. Effet de masse de l'adsorbant sur le taux d'adsorption du MM (pH = 6, tps = 24 h) par la zéolithe HY(16.6).

I.3.2. Effet du pH sur la déprotonation de la zéolithe HY

L'une des particularités essentielles des zéolithes est leur propriété acide qui est définie par deux sortes de sites : Les sites acides de Bronsted (H^+) et les sites acides de Lewis (accepteur d'un doublet d'électrons). Les sites les plus actifs sont, les sites protoniques qui proviennent des hydroxyles pontés ($Al(OH)Si$) et l'augmentation de la force acide du proton est liée à l'interaction forte entre l'oxygène et l'aluminium qui affaiblit la liaison OH (Figure 6) [12]. Afin de déterminer le comportement de la zéolithe à différents pH, nous avons préparé plusieurs solutions acides et basiques à différents pH initiaux (pH_i) en utilisant l'acide chlorhydrique et l'hydroxyde de sodium. 80 mg de zéolithe ont été ajoutés à 40 mL d'eau ultrapure avec un pH fixe. Ensuite, le pH final (pH_f) est mesuré après 2 heures d'agitation de la suspension à 240 tr/min et à 24 °C. La Figure 6 montre la capacité des zéolithes à libérer leurs protons en fonction du pH_i . On peut voir clairement que les zéolithes ne libèrent pas leurs protons à un pH_i inférieur à 4. La forte concentration de la solution en hydronium H_3O^+ fait en sorte que les protons restent en forte interaction avec la charpente de la zéolithe.

Du pH 4 à 9, les protons des zéolithes sont de plus en plus solvatés ce qui provoque une diminution du pH de la suspension. Dans cette gamme de pH, la charge négative du réseau de la zéolithe est neutralisée par les protons solvatés sous forme d'ions hydronium et qui ne sont plus en interaction directe avec le réseau zéolitique. Pour un pH supérieur à 9; on remarque que les zéolithes ne parviennent pas à libérer plus de protons, ce qui signifie que tous les sites acides accessibles sont déprotonés et que la concentration en ions OH^- augmente au fur et à mesure que le pH augmente. Comme prévu, la déprotonation totale du réseau se produit plus tôt dans le cas de la zéolithe HY (30) qui a moins de site acide que la zéolithe HY (16.6)

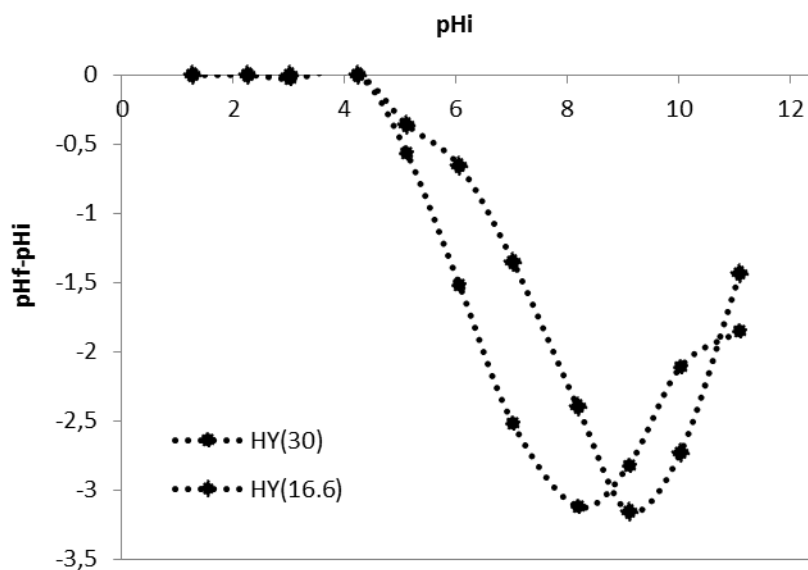


Figure 6. Effet du pH sur la déprotonation des zéolithes HY

I.3.3. Effet du pH de la solution sur l'adsorption du mésosulfuron-méthyle

Le comportement des polluants organiques dans les solutions aqueuses dépend de plusieurs paramètres ; tels que leur solubilité dans l'eau, leur hydrophobicité et leur ionisation, tous ces paramètres sont influencés par le pH de la solution. Lorsque le pH est inférieur ou supérieur au pKa du polluant organique celui-ci peut se trouver sous sa forme neutre ou déprotonée ce qui influence donc les forces de répulsions et d'attractions entre l'adsorbant et l'adsorbat. Par conséquent, le pH de la solution peut jouer un rôle clé dans l'adsorption ; surtout que les zéolithes peuvent également être protonées ou déprotonées dans des conditions de pH acides ou basiques [13-15].

Afin de déterminer l'effet du pH sur l'adsorption du MM, différentes solutions du pesticide ont été préparées dans la gamme de pH allant de 3 à 11. La concentration initiale de pesticide utilisée est de 20 mg L^{-1} et la dose de l'adsorbant est de 2 g L^{-1} , les différentes suspensions préparées ont été agitées à 240 tr/min pendant 24 h à $24 \text{ }^{\circ}\text{C}$. La Figure 7 montre l'effet du pH de la solution sur l'adsorption du MM par la HY(16,6) et la HY(30).

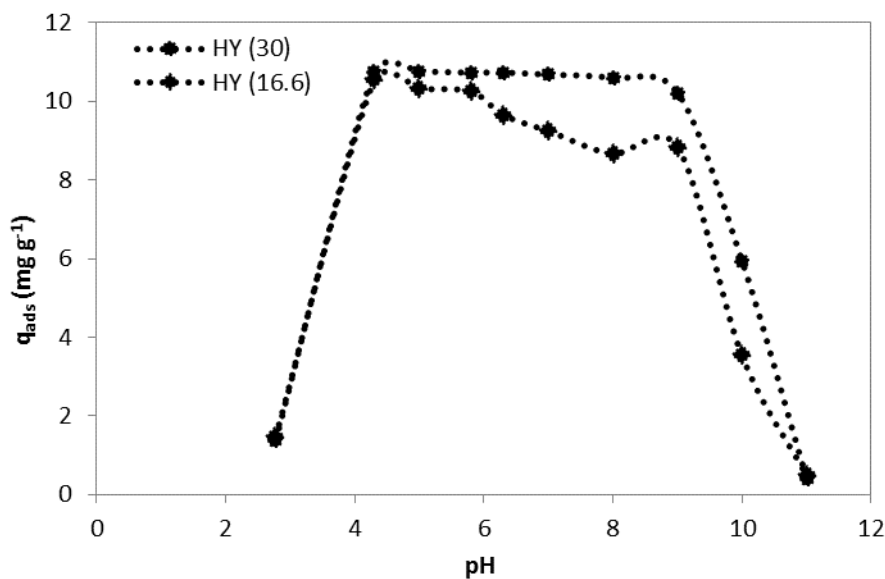


Figure 7. Effet du pH sur l'adsorption du Mésosulfuron-méthyle par les zéolithes HY.

Le mésosulfuron-méthyle est un acide faible avec un pKa de 4,35. Pour des valeurs de pH inférieur au pKa il se trouve sous sa forme acide neutre donc il pourrait facilement interagir avec les atomes d'oxygène pontés de la zéolithe HY [16]. D'après la Figure 7, on remarque une faible adsorption à des pH inférieurs à 4. Cette faible adsorption peut s'expliquer d'une part par le fait que la zéolithe HY ne libère pas ces protons à ces valeurs de pH (Figure 6), qui restent en interaction avec le réseau de la zéolithe, d'autre part, à la forte compétition entre les ions hydronium H_3O^+ et les molécules de MM sur les sites actifs d'adsorption de la zéolithe HY.

Lorsque le pH augmente de 4 à 9, les valeurs les plus élevées de la quantité adsorbée sont obtenues. L'augmentation de la quantité adsorbée peut s'expliquer par le fait que les sites acides de la zéolithe deviennent de plus en plus déprotonés. La zéolithe devient chargée négativement et l'adsorption du mésosulfuron-méthyle se produit sur les atomes d'oxygène pontés par liaison hydrogène (Figure 8). Dans cette gamme de pH (4 à 9), la spéciation MM consiste en un mélange entre les formes neutres et les formes basiques chargées négativement puisque le pH est supérieur à au pKa du MM. Cependant, seule la forme neutre MM est adsorbée déplaçant l'équilibre acido-basique MM en faveur de sa formation.

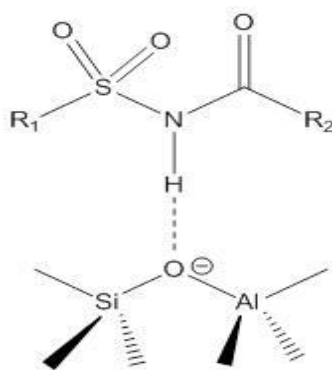


Figure 8. Liaison hydrogène entre Mésosulfuron-méthyle et sites acides de Brønsted des zéolites

En effet, le MM n'est pas très soluble dans l'eau, notamment à des pH faibles, sa solubilité passe de 483 à 7,24 mg L⁻¹ du pH=7 à pH=5. C'est pour cette raison que ces valeurs d'adsorption élevées sont atteintes dans les pH faible. L'adsorption des molécules organiques a souvent été significative dans la gamme de pH ou leur solubilité est faible [17, 18]. Lorsque les valeurs de pH augmentent, la fraction des espèces de MM chargées négativement augmente. La surface des zéolites étant chargée négativement, l'adsorption devient défavorable en raison de la forte répulsion entre l'adsorbant et l'adsorbat [19], ce qui est expliqué par la diminution des quantités adsorbées. Des résultats similaires ont été observés dans le cas de l'adsorption des herbicides monosulfuron, triasulfuron et sulfonyleurée sur les sols [20-22].

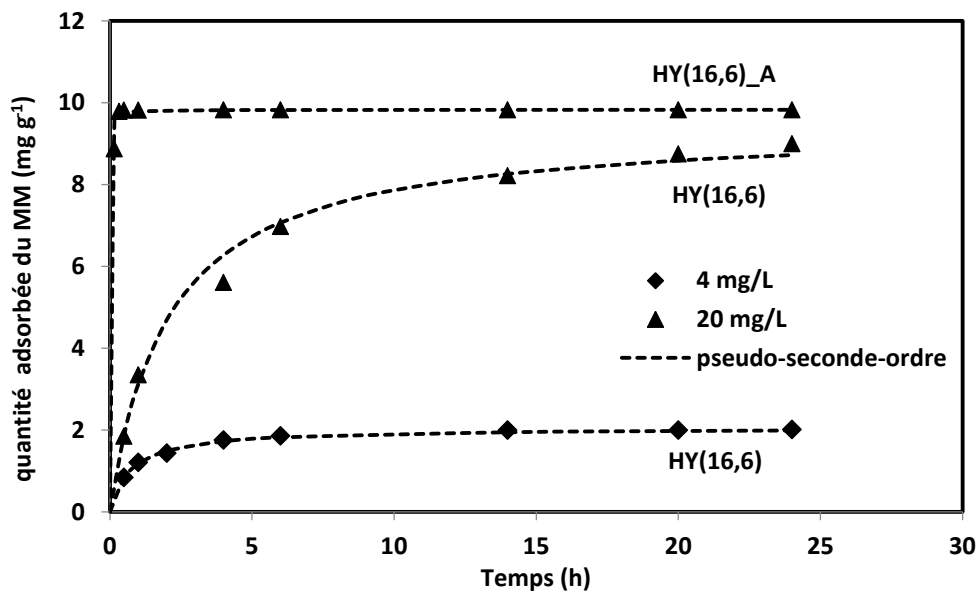
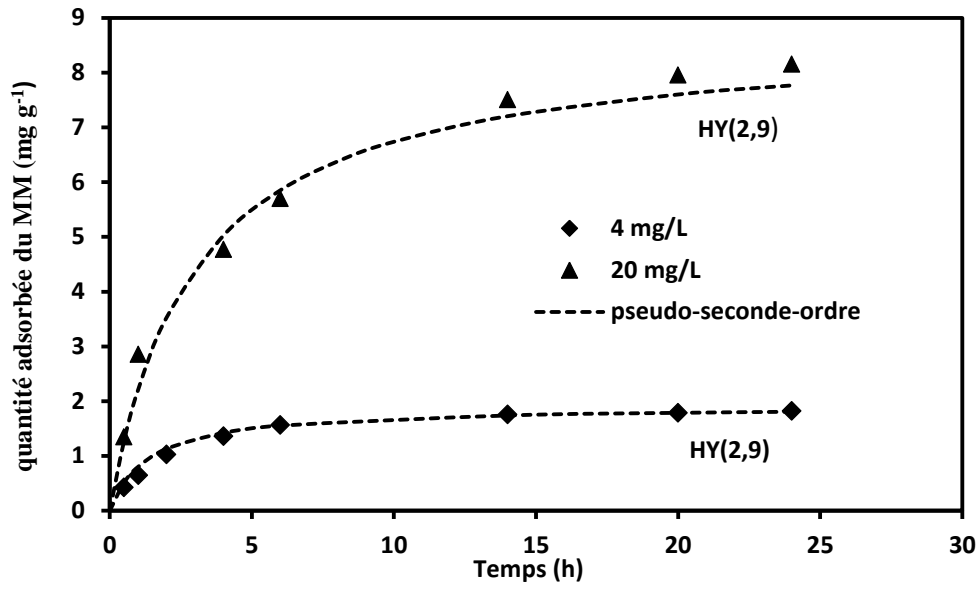
Dans le cas de HY (30), la quantité adsorbée atteint son maximum entre pH 4 et 9, ce qui correspond à 99% du taux d'abattement. Pour HY (16,6), l'adsorption maximum est atteinte entre pH 4 et 5,8 seulement, pour cette raison, nous avons choisi de travailler à pH = 5,8 pour le reste du travail afin de pouvoir comparer les résultats.

I.3.4. Effet du temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption du MM

L'étude de la cinétique d'adsorption a été réalisée pour les zéolites mères (HY) et leurs dérivés à 24°C, pour une concentration initiale en MM de 4 et 20 mg L⁻¹. La quantité d'adsorption de MM sur les zéolites mères augmente progressivement avec l'augmentation du temps de contact et atteint un plateau par la suite (Figure 9). Pour la concentration de 4mg L⁻¹, l'équilibre est atteint après 2 heures d'agitation pour la HY(30), 4 heures d'agitation pour la HY(16,6) et 6 heures d'agitation pour la HY(2,9). Lorsque la concentration initiale en MM

augmente (20 mg L^{-1}), le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre augmente [23]. L'équilibre est atteint après 15 heures pour la HY(30) et 20 heures d'agitation pour la HY(16,6) et HY(2,9). Dans le cas des zéolithes modifiées par désaluminisation, le temps d'équilibre a été réduit de 15 h à 10 mn pour la HY(30)_A et de 20 h à 20 mn pour la HY(16,6)_A pour une concentration initiale de 20 mg L^{-1} (Figure 9). L'étude cinétique a été réalisée à $\text{pH} = 5,8$ pour éviter les problèmes de solubilité du MM et de désaluminisation des zéolithes dans des milieux trop acides. A cette valeur de pH , les groupes OH sur la surface des adsorbants sont déprotonés puisque les sites acides de Brønsted ont libéré leurs protons dans la solution, ce qui rend la surface chargée négativement et conduit à une adsorption rapide de la forme acide des molécules MM car leur lipophilie est plus élevée à pH faible et l'adsorption des molécules organiques est souvent inversement corrélée à leur solubilité dans l'eau [18, 24]. D'après la Figure 9, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre dans le cas des zéolithes mères est important, ce qui signifie que les molécules du MM ont des difficultés pour diffuser vers la surface des zéolithes. Cette difficulté de diffusion ne peut s'expliquer que par le fait que la forme acide neutre des molécules MM, qui sont connues par leur grande lipophilie, est en compétition avec les molécules d'eau qui forment un film autour de la surface des zéolithes. Les molécules d'eau sont attirées par la surface des zéolites pour leur caractère hydrophile qui augmente avec l'augmentation de l'aluminium extra-réseau (EFAL) dans le réseau de la zéolite. La zéolite HY(16,6) et HY(2,9) ayant plus d'EFAL (3,61 et 52.52 atomes/cellule respectivement) que la HY(30) (0,23 atome/cellule) ont le plus long temps d'équilibre.

Pour les zéolithes modifiées HY(30)_A et HY(16,6)_A le temps d'équilibre est remarquablement réduit (Figure 9), cette amélioration importante de la diffusion est attribuée d'une part au fait que le traitement acide élimine facilement les Al extra-réseau. Les EFAL sont responsables de l'acidité de Lewis, d'après le Tableau 2, l'acidité de Lewis diminue après le traitement à l'acide. D'autre part, le traitement acide libère les pores bloqués par les EFAL, ce qui a augmenté le volume des pores des zéolithes (Tableau 1) et a facilité l'accessibilité des molécules de MM à leur surface interne.



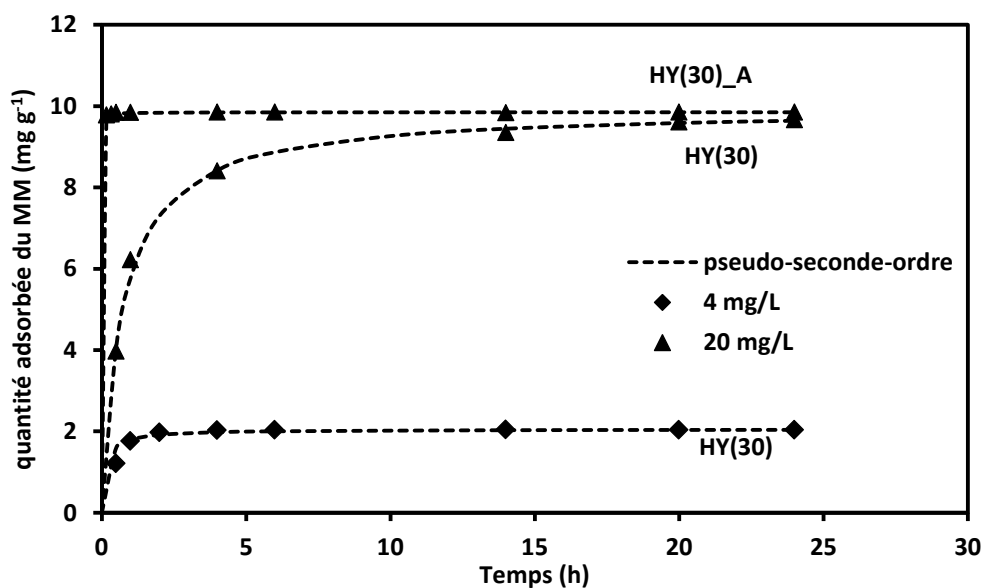


Figure 9. Effet du temps de contact et de la concentration initiale du MM

Les résultats expérimentaux ont été modélisés en utilisant le modèle du pseudo-seconde- ordre (Equation 4),

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{4}$$

Où q_t est la quantité adsorbée à l'instant t (mg g^{-1}), q_e est la quantité d'adsorbant adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1}), K_2 est la constante de vitesse du model pseudo-seconde-ordre ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$) et t est le temps de contact (h).

La vitesse d'adsorption initiale h ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$) et le facteur d'équilibre R_w avec t_{exp} de 24 h dans notre étude ont également été calculés par les équations (5) et (6) respectivement :

$$h = K_2 q_e^2 \tag{5}$$

$$R_w = \frac{1}{1 + K_2 q_e t_{exp}} \tag{6}$$

Les résultats expérimentaux de tous les matériaux étudiés sont mentionnés dans le Tableau 3. La bonne linéarisation de t/q_t en fonction de t selon l'équation (4) donne des valeurs très élevées des coefficients de corrélation R^2 (proches de 0,999) indiquant que la cinétique d'adsorption de la gamme de concentration étudiée est bien décrite par le modèle pseudo-seconde-ordre [25]. Les valeurs expérimentales des quantités adsorbées sont proches de celles obtenues par le modèle PSO pour tous les échantillons (Tableau 3).

Tableau 3. Les constantes cinétiques de l'adsorption du MM par les zéolithes HY.

Adsorbants	Capacité à l'équilibre		Model Pseudo-seconde-ordre				
	C_0 (mg L ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	K_2 (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	R_w	R^2
HY(2,9)	4	1.85	1,91	0.38	1.3	0.05442	0.998
HY(2,9)	20	8.16	8.72	0,04	2.6	0.10914	0.998
HY(16,6)	4	2.02	2.07	0.64	2.7	0.03122	0.999
HY(16,6)	20	8.99	9.46	0.05	4.6	0.08183	0.999
HY(16,6)_A	20	9.83	9.83	25.85	2497.8	0.00016	1
HY(30)	4	2.04	2.05	3.44	14.4	0.00590	0.999
H (30)	20	9.66	9.93	0.14	13.8	0.02988	0.999
HY(30)_A	20	9.85	9.85	51.51	4997.6	0.00008	1

Selon le Tableau 3, les constantes de vitesse de PSO (K_2) calculées pour les zéolithes non modifiées sont très faibles. Cela nous a permis de déduire le comportement des molécules du pesticides MM sur la surface des zéolithes. Les faibles valeurs de K_2 indiquent une adsorption difficile, donc une diffusion difficile des molécules MM à travers la couche limite vers la surface de la zéolithe [26]. Lorsque la concentration initiale de MM augmente, les valeurs des constantes de vitesse du model PSO diminuent et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre augmente. Ces résultats sont cohérents selon Plazinski et al [27] dans une review qui traite les modèles théoriques de la cinétique d'adsorption. Les valeurs de K_2 les plus petites sont obtenues avec les zéolithes HY(16,6) et HY(2,9), ces deux zéolithes ont un nombre important de sites acides de Lewis 135 et 209 $\mu\text{mol g}^{-1}$ respectivement. Les valeurs calculées de K_2 ont significativement augmenté pour les zéolithes traitées à l'acide. Elles ont augmentées de 0,05 à 25,85 $\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$ pour la HY(16,6)_A et de 0.14 à 51,51 $\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$ pour la zéolithe HY(30)_A pour une concentration initiale de MM de 20 mg L^{-1} . Cette augmentation des constantes de vitesse d'adsorption indique que les molécules MM n'ont pas de difficulté à se déplacer de la couche limite vers la surface du solide et que l'adsorption se produit facilement.

Les constantes de vitesse (K_2) sont représentées sur la Figure 10 en fonction du nombre de sites acides de Lewis (PyL). D'après la Figure 10, on remarque que les constantes de vitesse d'adsorption s'approchent de zéro lorsque le nombre de sites acides de Lewis est très élevé et augmente lorsqu'il diminue. Après le traitement acide le nombre de sites acides de Lewis a diminué de 74 à 25 $\mu\text{mol g}^{-1}$ pour HY(30)_A et de 135 à 31 $\mu\text{mol g}^{-1}$ pour

HY(16,6)_A, la constante de vitesse d'adsorption K_2 a augmenté rapidement et la plus grandes valeurs est obtenue avec la zéolithe HY(30)_A ayant le plus petit nombre de sites acides. Ces résultats indiquent que la diminution de l'acidité de Lewis diminue l'effet écran des molécules d'eau qui entourent la surface des zéolithes ce qui a facilité la migration des molécules de MM de la couche limite vers la surface du solide et a augmenté l'affinité adsorbant-adsorbat. La zéolithe HY(30)_A a le rapport Si/Al le plus élevé ($(Si/Al)_F = 31,55$) et le plus petit nombre de sites acides de Lewis ($25 \mu\text{mol g}^{-1}$), Ces deux caractéristiques sont responsables de l'augmentation de l'hydrophobicité de la zéolithe [28]. Cependant, les constantes de vitesses d'adsorption K_2 augmentent lorsque l'hydrophobicité de la zéolithe augmente. Lorsque le caractère hydrophobe de la zéolithe augmente la forme acide neutre du MM ayant un caractère lipophile s'adsorbe facilement sur les sites de la zéolithe.

Les valeurs des constantes de vitesses d'adsorption initiales (h) sont obtenues lorsque le temps t tend vers 0 [29].

D'après le Tableau 3, les valeurs de la constante h sont passées de $4,6$ à $2497,8 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ pour la zéolithe HY(16,6)_A et de $13,8 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ à $4997,6 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ pour la zéolithe HY(30)_A pour une concentration initiale de MM de 20 mg L^{-1} . Ces résultats démontrent que le traitement acide favorise l'adsorption de MM sur les zéolithes HY.

Pour mieux comprendre l'équilibre de notre système d'adsorption et bien définir les caractéristiques des courbes cinétiques établies, un facteur d'équilibre R_w déduit du modèle PSO a été calculé en utilisant l'équation 6. Selon Wu et al. [26], les valeurs du facteur R_w fournissent des informations sur l'efficacité du système d'adsorption. Lorsque $R_w = 1$, l'équilibre ne peut pas être atteint et le système d'adsorption n'est pas efficace. Lorsque les valeurs de R_w sont comprises entre 1 et 0,1, le système d'adsorption se rapproche de l'équilibre. Si R_w est compris entre 0,1 et 0,01, le système d'adsorption se rapproche du pseudo-équilibre. Finalement, quand $R_w < 0,01$ le système d'adsorption se rapproche drastiquement de l'équilibre [26].

D'après le Tableau 3, les valeurs obtenues du facteur R_w de l'adsorption des molécules MM sur les zéolithes non modifiées sont entre 0,1 et 0,01 dans le cas des zéolithes HY(16,6) et HY(2,9) (0,03122 pour la HY(16,6) et 0,05442 pour la HY(2,9)) pour une concentration initiale en MM de 4 mg L^{-1} . Le système d'adsorption pour ces deux zéolithes se rapproche du pseudo-équilibre. Pour la HY(30), R_w est inférieur à 0,01 ($R_w = 0,00590$) pour

une concentration initiale en MM de 4 mg L^{-1} , dans ce cas le système d'adsorption se rapproche drastiquement de l'équilibre. Les valeurs du facteur d'équilibre augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale en MM (20 mg L^{-1}). Pour toutes les zéolithes non modifiées les valeurs du facteur R_w sont comprises entre 0,1 et 0,01 (Tableau 3) pour une concentration initiale en MM de 20 mg L^{-1} , le système d'adsorption pour cette concentration se rapproche du pseudo-équilibre.

Dans le cas des zéolithes traitées à l'acide la valeur du facteur d'équilibre R_w est inférieur à 0,01 pour une concentration initiale en MM de 20 mg L^{-1} tandis que pour les zéolithes mères R_w est compris entre 0,1 et 0,01. La diminution du facteur R_w indique que l'équilibre est atteint plus rapidement dans le cas des zéolithes désaluminées. Les valeurs de R_w obtenues sont 0,00008 pour HY(30)_A et 0,00016 pour la HY(16,6)_A. Ces valeurs indiquent que l'équilibre est rapproché drastiquement et que les courbes cinétiques d'adsorption sont pseudo-rectangulaires. D'après la Figure 9 les courbes cinétiques des zéolithes modifiées sont superposées à l'axe des ordonnées ce qui signifie que l'équilibre est instantané.

Les valeurs R_w calculées sont représentées sur la Figure 10 en fonction des sites acides de Lewis (PyL). D'après la Figure 10, la valeur R_w augmente lorsque le nombre de sites acides de Lewis augmente. Le système d'adsorption se rapproche drastiquement de l'équilibre lorsque l'acidité de Lewis de la zéolithe diminue. Ainsi, plus le nombre de sites acides de Lewis est élevé, plus l'augmentation de la valeur de R_w est importante et le système d'adsorption se rapproche plus difficilement de l'équilibre. R_w dépend non seulement de la concentration initiale en MM, mais aussi des propriétés acides de la zéolithe HY. A partir de ces résultats, le temps d'équilibre choisi pour les isothermes d'adsorption est de 24 h pour les faibles concentrations de MM ($\leq 20 \text{ mg L}^{-1}$) et 48 h pour les fortes concentrations ($> 20 \text{ mg L}^{-1}$) pour être sûr que l'équilibre est atteint.

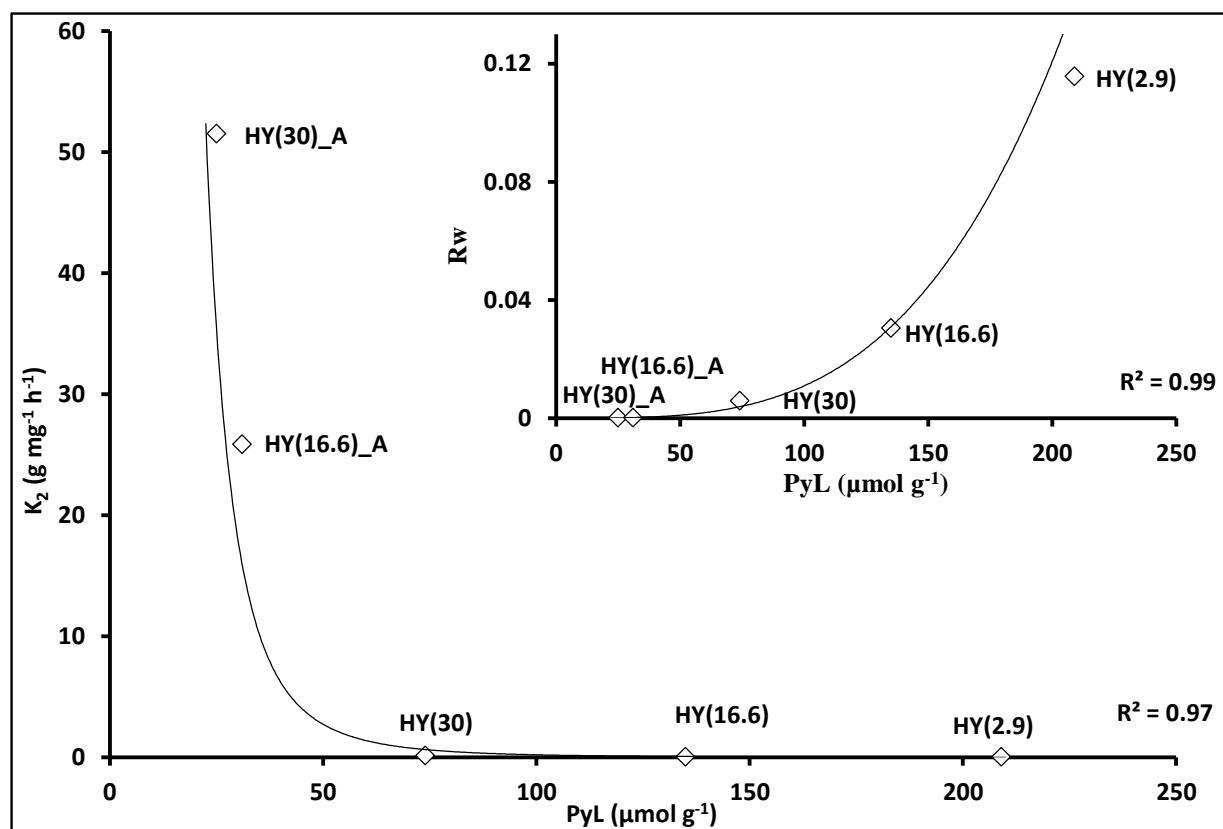


Figure 10. Effet de l'acidité de Lewis sur la constante de vitesse K_2 et le facteur d'équilibre R_w

I.4. Equilibre d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées en faisant varier les concentrations initiales du MM de 4 à 100 mg L^{-1} pour un rapport solide liquide de 2 g/L . La forme des isothermes d'adsorptions peut être utilisée pour d'écrire le mécanisme d'adsorption. Les isothermes d'adsorption pour tous les échantillons sont de type S (Figure 11) selon la classification de Giles.

Ces courbes indiquent une orientation verticale ou perpendiculaire des molécules du MM adsorbées sur la surface des zéolithes HY et chaque molécule du soluté est plus stable si elle s'adsorbe sur un site adjacent à d'autres molécules déjà adsorbées ce qui signifie que les interactions adsorbat-adsorbat sont relativement fortes [30].

D'après la Figure 11, les isothermes d'adsorption à faibles concentration initiales du MM (de 4 à 20 mg L^{-1}) sont concaves à l'axe des ordonnées signifiant que l'interaction adsorbat-adsorbant est très faible. Par conséquent, les pentes des isothermes à n'importe quel point peuvent être considérées comme une mesure de la difficulté avec laquelle les molécules

de soluté MM peuvent atteindre les sites vacants à la surface de la zéolithe HY. Ainsi, les molécules MM sont en forte compétition avec les molécules d'eau pour les sites d'adsorption de liaison hydrogène. Les courbes d'adsorption augmentent régulièrement lorsque la concentration initiale en MM augmente (Figure 11) et ne forment pas de plateau, ce qui signifie que la couche formée par les molécules déjà adsorbées a une forte attraction pour les molécules de soluté. Par conséquent, le mécanisme d'adsorption est coopératif, ce qui implique une association entre les molécules adsorbées ce qui les aide à se fixer sur la surface du solide. Après le point d'inflexion (concentration initiale $> 20 \text{ mg L}^{-1}$), les pentes changent de signe et l'allure des isothermes d'adsorption devient convexe à l'axe des ordonnées signifiant que l'adsorption devient plus facile. D'après la Figure 11, les isothermes d'adsorption évoluent vers un type L sur les zéolithes traitées à l'acide (HY(30)_A et HY(16,6)_A), ce qui signifie que l'affinité adsorbat-adsorbant augmente et que la compétition avec les molécules d'eau diminue.

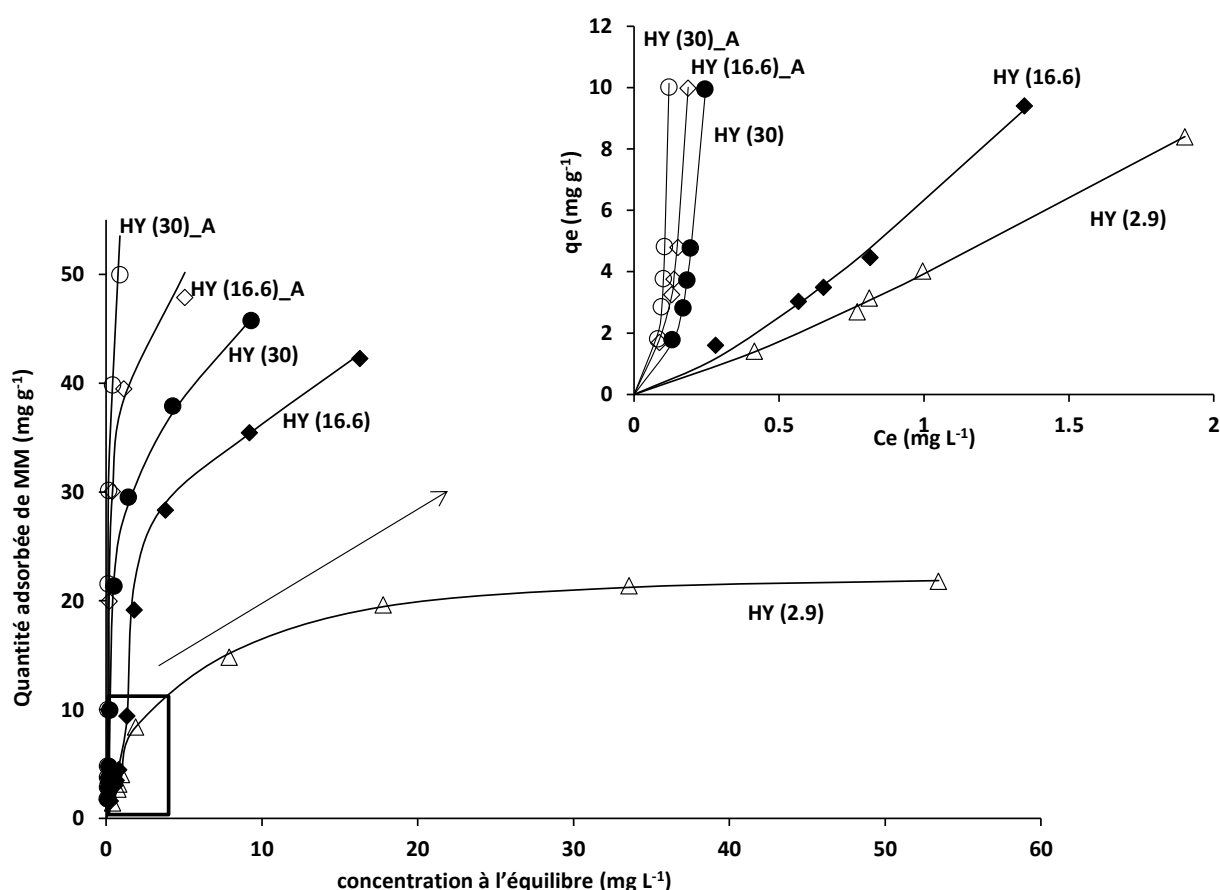


Figure 11. Isothermes d'adsorption du MM sur les zéolithes HY. Model de Freundlich en trait plein

Pour une bonne description des résultats expérimentaux nous avons utilisé l'équation empirique de Freundlich (Equation 7) fondée sur la distribution de l'équilibre du soluté entre la surface du solide et la phase aqueuse [31].

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (7)$$

Où C_e est la concentration à l'équilibre (mg L^{-1}), q_e la quantité de molécule MM adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1}), K_F ($\text{L}^n \text{mg}^{1-n} \text{g}^{-1}$) et $1/n$ sont les constantes de Freundlich reliées à la capacité et l'intensité de l'adsorption respectivement [31-32]. Les constantes de Freundlich sont déterminées à partir de la forme linéaire du model de Freundlich (Equation 8) en traçant $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$. Les constantes de Freundlich et le coefficient de corrélation sont représentées dans le Tableau 4.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (8)$$

Les valeurs élevées des coefficients de corrélation R^2 (supérieurs à 0,9) indiquent que le modèle de Freundlich décrit bien les isothermes d'adsorption. Les résultats théoriques du model de Freundlich sont représentées en trait plein sur la Figure 11.

Tableau 4. Valeurs des constantes de Freundlich des zéolithes HY.

zéolithe	C0 = 4 - 20 (mg L^{-1})				C0 > 20 mg L^{-1} (mg L^{-1})			
	K_F ($\text{L}^n \text{mg}^{1-n} \text{g}^{-1}$)	1/n	n	R^2	K_F ($\text{L}^n \text{mg}^{1-n} \text{g}^{-1}$)	1/n	n	R^2
HY (2.9)	3.928	1.184	0.844	0.996	06.425	0.307	3.257	0.893
HY (16.6)	6.262	1.323	0.755	0.979	17.033	0.329	3.039	0.972
HY (16.6)_A	55.955	1.024	0.976	0.948	34.216	0.236	4.237	0.900
HY (30)	45.872	1.102	0.907	0.933	26.309	0.249	4.016	0.994
HY (30)_A	84.376	1.021	0.979	0.990	54.998	0.229	4.366	0.935

D'après le Tableau 4, les valeurs du coefficient de Freundlich K_F reliée à la quantité adsorbée du pesticide MM augmente après traitement acide des zéolithes. Cette amélioration s'explique d'une part par l'augmentation du caractère hydrophobe des zéolithes, d'autre part, par la libération de pores bloqués par les EFAL. Le traitement acide augmente donc l'interaction adsorbat-adsorbant et augmente l'accessibilité au site acide de Bronsted.

À partir de la Figure 12 qui représente les valeurs de la constante K_F et de la quantité maximale du pesticide adsorbée par les différentes zéolithes en fonction du nombre de sites acides de Lewis, on remarque une relation linéaire entre K_F et l'acidité de Lewis également entre les q_{max} et les sites acides de Lewis. Les valeurs de la constante K_F et les quantités adsorbées du MM augmentent dans le sens de la diminution de l'acidité de Lewis (Figure 12).

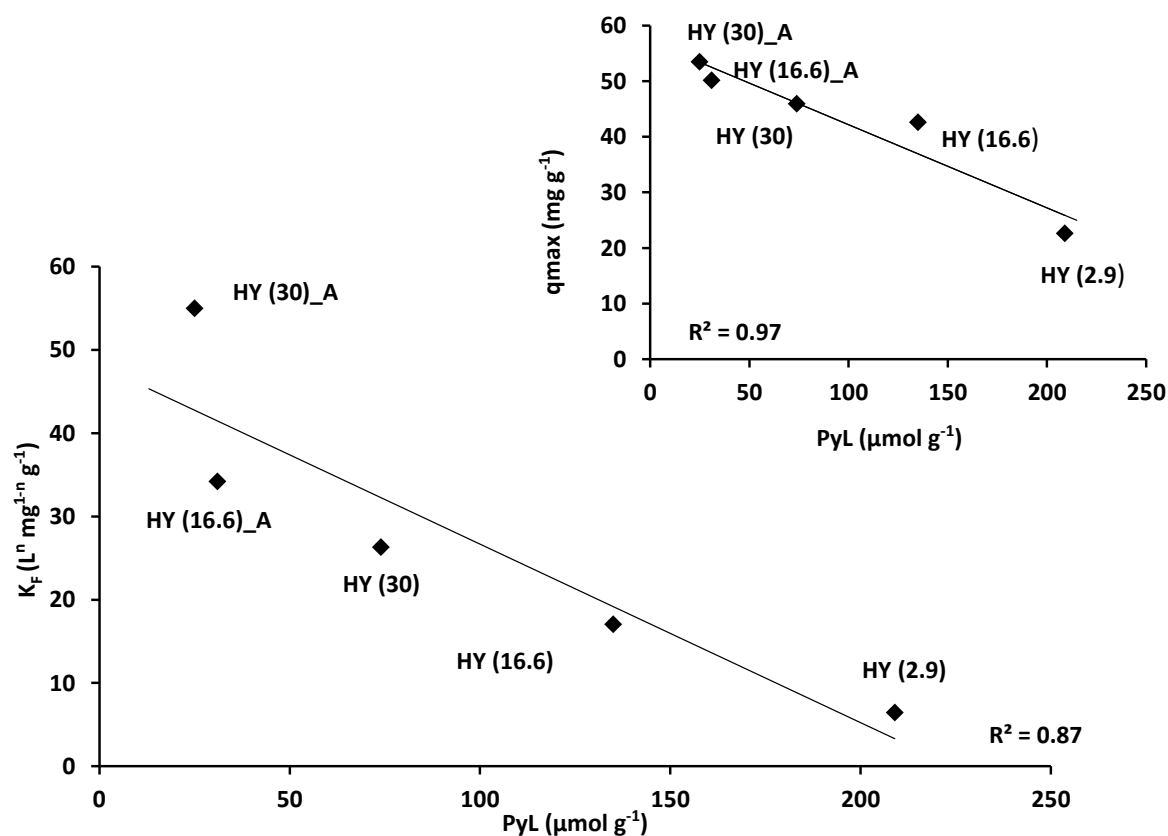


Figure 12. Corrélation entre la constante de Freundlich K_F , la quantité adsorbée et l'acidité de Lewis des zéolithes HY.

D'après le Tableau 4, Les valeurs calculées de la constante de Freundlich $1/n$ ne sont pas du même ordre pour les isothermes d'adsorption à faible concentration initiale de MM (de 4 à 20 mg L^{-1}) et à des concentrations élevées (concentration initiale $> 20 \text{ mg L}^{-1}$). Ces résultats signifient que le processus d'adsorption ne se déroule pas de la même manière pour les deux domaines d'isothermes d'adsorption (avant et après le point d'inflexion). La valeur de la constante $1/n$ donne des informations sur la force d'adsorption dans le processus

d'adsorption. Si la valeur de $1/n < 1$, l'adsorption est favorable et si la valeur de $1/n > 1$, l'adsorption est coopérative donc, l'adsorption est difficile ou défavorable [33].

Selon le Tableau 4, toutes les valeurs de $1/n$ pour tous les échantillons dans la gamme des faibles concentrations sont supérieures à 1. Ceci résulte de la partie convexe des isothermes d'adsorption indiquant un processus d'adsorption coopératif. Les valeurs $1/n$ pour les HY(16,6)_A et HY(30)_A sont les plus basses, ce qui indique que l'adsorption est plus favorable après le traitement acide.

Lorsque l'adsorption est coopérative cela signifie une possibilité d'interaction entre les molécules adsorbées, afin de déterminer l'énergie des interactions latérales, l'équation de Fowler-Guggenheim a été utilisée. Cette équation basée sur la thermodynamique statistique nous permet de déterminer si les interactions entre les molécules adsorbées ne sont pas négligeables [34].

$$\text{L'équation s'écrit [35] : } KC = \frac{\theta}{1-\theta} \exp \frac{2\theta W}{RT} \quad (9)$$

$$\text{Sa forme linéaire est [35] : } \ln \left(\frac{c(1-\theta)}{\theta} \right) = -\ln K + \frac{2\theta W}{RT} \quad (10)$$

Où 'K' est la constante d'équilibre pour l'adsorption d'un adsorbé sur un site actif (L/mol), 'C' est la concentration à l'équilibre (exprimée en mol/L), 'W' est l'énergie d'interaction entre deux molécules adsorbées sur les sites voisins les plus proches (exprimée en J/mol), 'R' est la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), 'T' est la température (en Kelvin) et 'θ' est le taux de recouvrement de la surface ($\theta = q/q_m$). En portant $\ln C (1 - \theta) / \theta = f(\theta)$, on obtient une droite, qui nous permet de déterminer la valeur de K et de W. Les résultats obtenus sont sur le Tableau 5. D'après les résultats on remarque que l'énergie d'interaction W est négative ce qui signifie l'existence des interactions latérales entre les molécules adsorbées. Et la valeur de la constante d'équilibre K augmente en fonction de la diminution de l'acidité de Lewis (Tableaux 2 et 5) ce qui signifie que sa valeur augmente lorsque l'adsorption devient plus facile.

Tableau 5. Valeurs des constantes de Fowler-Guggenheim des zéolithes HY.

zéolithe	$C_0 = 4 - 100 \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	
	K (mol L ⁻¹)	W(J L ⁻¹)
HY (2.9)	149.02	-3731
HY (16.6)	227.35	-3522
HY (16.6)_A	539.90	-3731
HY (30)	405.08	-3731
HY (30)_A	622.03	-3986

II. Elimination du MM par des zéolithes de type Mordenite

II.1. Modification post-synthèse des zéolithes

La zéolithe MOR (Si/Al = 10) utilisée est fournie par la société Clariant (ex Chemie Sud). Pour les traitements, alcalin, acide et échange ionique, l'hydroxyde de sodium, l'acide chlorhydrique et le nitrate d'ammonium, respectivement, ont été achetés auprès de Sigma-Aldrich et utilisés sans purification.

La hiérarchisation des zéolithes est réalisée à reflux dans un ballon tricol placé dans un récipient adapté sur une plaque chauffante à agitation magnétique (240 tr/min). Les traitements alcalins sont effectués à une température de 85 pendant 120 min en utilisant une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à des concentrations de 0,2 et 0,5 M. La procédure consiste à mettre en contact 1 g de zéolithe mère, avec 30 ml d'une solution de soude. Une fois la réaction terminée, le ballon est mis dans un bain de glace pour un refroidissement immédiat et arrêt de la réaction. Le solide est récupéré par centrifugation (600 tr/min pendant 10 minutes), est ensuite lavé avec de l'eau ultrapure jusqu'à pH=7 et séché dans une étuve à 100 °C pendant 24 h. Les sites acides des zéolithes sont régénérés par trois échanges ionique consécutifs avec une solution aqueuse de nitrate d'ammonium (NH₄NO₃) à une concentration d'1 M (V/m = 50 mL g⁻¹) et sous agitation pendant 3 h à une température de 80 °C. La suspension est ensuite filtrée pour récupérer le solide, ce dernier est lavé avec de l'eau ultrapure et séché dans une étuve à 100 °C pendant 24 h pour chaque échange. La forme acide des zéolithes est obtenue après calcination sous un flux d'air sec, avec un débit de 100 ml min⁻¹, à 100 °C pendant 2h puis à 550 °C pendant 5h avec un pas d'1°C/min.

La désalumination des échantillons est réalisée en utilisant une solution d'HCl 1M. Une masse d'1g de solide est rajouté à 30 mL de la solution acide à 65°C sous agitation à 240 tr/min pendant 30mn. Après refroidissement immédiat dans un bain de glace on récupère l'échantillon par centrifugation puis lavage avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre et enfin le solide récupéré est séché dans une étuve à 100°C pendant 24h. Les échantillons résultants sont désignés par : MOR_A, MOR_B_0,2, MOR_B_0,2_A, MOR_A_B_0,2_A, MOR_B_0,5, MOR_B_0,5_A.

II.2. Caractérisations des adsorbants

II.2.1. Adsorption-désorption du diazote à 77 K

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote de la zéolithe mère MOR et ses dérivées sont présentées dans la Figure 13. Les distributions moyennes de mésopores calculées à partir des branches de désorption des isothermes par la méthode BJH sont reportées sur la Figure 14. La zéolithe mère MOR et sa dérivée désaluminée MOR_A présentent une isotherme de type I, on remarque aucune boucle d'hystérésis ce qui indique que ces deux matériaux sont en grande partie microporeux et présentent de petites surfaces externes [36]. En effet selon le Tableau 6, la surface interne de la MOR mère est de 485 m²g⁻¹ alors que sa surface externe n'est que de 29 m²g⁻¹ et dans le cas de la MOR_A, sa surface interne est de 423 m²g⁻¹ et sa surface externe est de 55 m²g⁻¹. Ces deux matériaux possèdent un volume mésoporeux négligeable (Tableau 6). Cependant, le traitement par désilication sous des conditions moyennes (0,2 M NaOH et 85°C pendant 120mn) a créé une petite boucle d'hystérésis (échantillon MOR_B_0,2) signifiant, la création d'un petit volume mésoporeux ($V_{\text{meso}} = 0,11 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) des résultats similaires ont été trouvé par Paixao et al. [8]. Selon la Figure 14, la taille des mésopores créés est de 3,42nm. L'échantillon MOR_B_0,2_A traité à la soude suivi d'une désalumination n'a pas apporté de grand changement à la hiérarchisation, on remarque une légère augmentation dans la taille des mésopores qui est de 4,17 nm (Tableau 6) et aucun changement significatif dans le volume des mésopores ($V_{\text{meso}} = 0,12 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Dans l'échantillon MOR_A_B_0,2_A créé par désalumination suivi d'une désilication et d'une désalumination, le volume mésoporeux a augmenté jusqu'à 0,15 cm³g⁻¹ mais la taille des mésopores n'a pas vraiment évoluée elle n'est que de 4,20 nm (Figure 14 et Tableau 6). Par contre, une augmentation de la concentration de la soude jusqu'à 0,5 M (échantillon MOR_A_B_0,5) a généré une hystérèse à faible P/P₀ (> 0,4). Cette boucle d'hystérésis a légèrement augmentée après le traitement acide

(échantillon MOR_A_B_0,5_A). Les mésopores créés ont un volume de $0,22 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ qui, automatiquement a conduit à l'augmentation de la surface externe de $29 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ dans la zéolithe mère à $140 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ dans la zéolithe MOR_A_B_0,5_A. Le volume mésoporeux à augmenter durant le traitement alcalin sévère mais la taille des mésopores n'a pas évoluée, elle n'est que de $4,20 \text{ nm}$ (Figure 14 et Tableau 6).

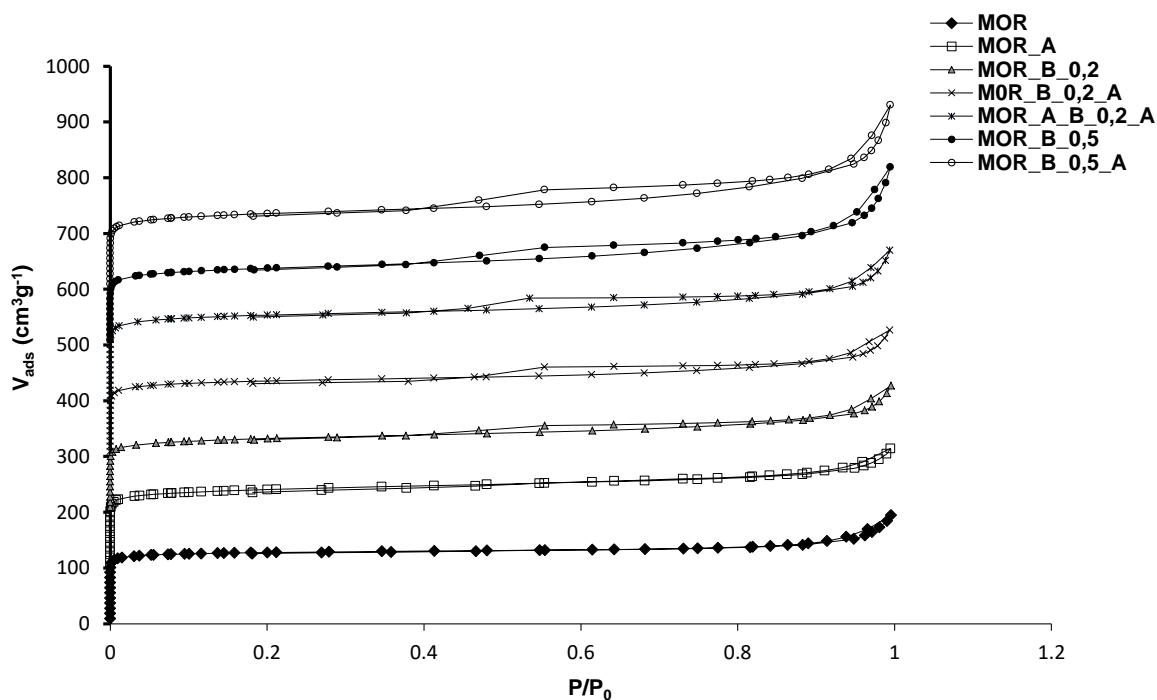


Figure 13. Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K des zéolithes mères et modifiées de type Mordenites (les isothermes sont décalés de + 100).

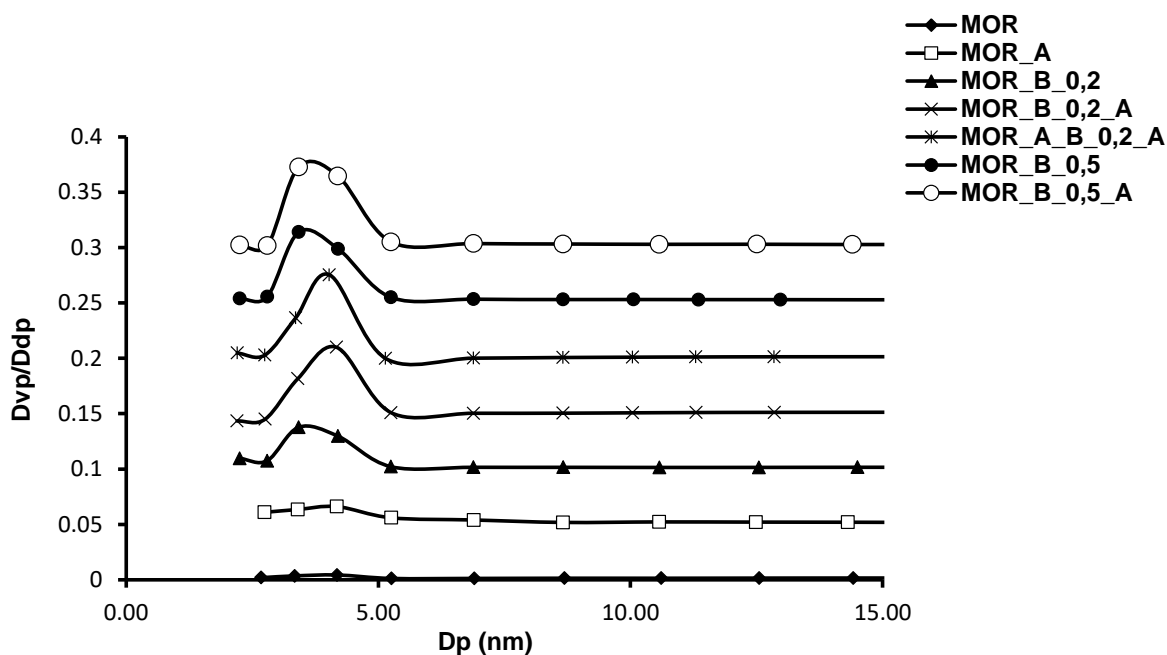


Figure 14. Distribution de la taille des mésopores (BJH) des zéolithes Mordenites (les distributions sont décalées de + 0,05).

Tableau 6. Propriétés texturales des zéolithes Mordenites.

Echantillon	S _{BET} m ² g ⁻¹	S _{ext} m ² g ⁻¹	S _{int} m ² g ⁻¹	V _{total} cm ³ g ⁻¹	V _{micro} cm ³ g ⁻¹	V _{meso} cm ³ g ⁻¹	D _p (BJH) nm
MOR	512	29	485	0,25	0,19	0,06	-
MOR_A	544	55	489	0,29	0,21	0,08	-
MOR_B_0,2	506	83	423	0,29	0,18	0,11	3,42
MOR_B_0,2_A	524	84	440	0,30	0,18	0,12	4,17
MOR_A_B_0,2_A	588	83	505	0,36	0,21	0,15	4,20
MOR_B_0,5	506	145	361	0,38	0,17	0,21	4,19
MOR_B_0,5_A	518	140	378	0,40	0,18	0,22	4,20

II.2.2. Caractérisation par diffraction X

Les diffractogrammes de la zéolithe mère et ses dérivées sont présentés dans la Figure 15. On remarque que la cristallinité des différentes zéolithes est conservée quel que soit le traitement utilisé. Cependant, le traitement alcalin (désilication) a fait diminuer légèrement l'intensité du pic enregistré à l'angle $2\theta = 10$ d'environ 20% en comparaison avec la zéolithe

mère. Ces résultats démontrent que la structure Mordenite est plus rigide que la structure Faujasite.

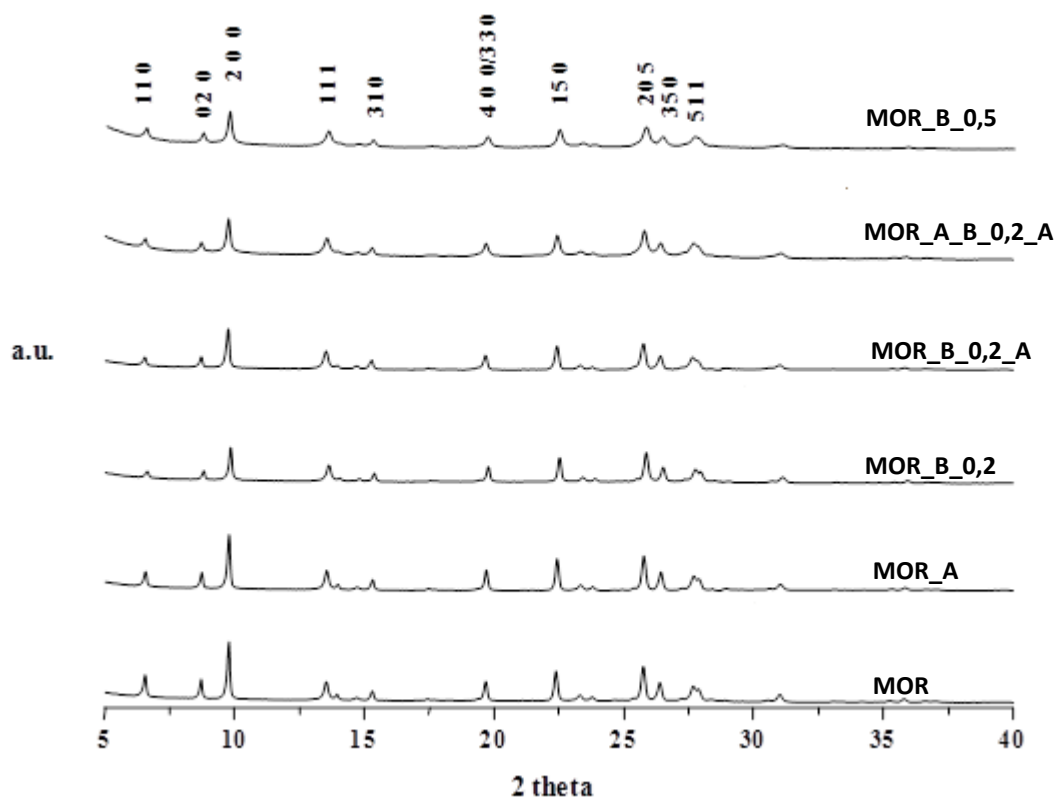


Figure 15. Diffractogrammes de la zéolithe MOR et ses dérivées.

II.2.3. Caractérisation de l'acidité

Le rapport Si/Al global de chaque zéolithe est mesuré par Fluorescence X. Le rapport Si/Al de la charpente est déterminé en utilisant l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), en exploitant le domaine des bandes T-O-T entre 1080 et 1200 cm^{-1} par la relation suivante : $\nu (\text{cm}^{-1}) = 20,2 N_{\text{Si}} + 193,0$ [8]. Où ν_1 est la bande TOT à 1080–1200 cm^{-1} et N_{Si} est le nombre de silicium de la charpente zéolithique. Le nombre d'Aluminium extra-réseau est déterminé après avoir calculé l'aluminium de la charpente en utilisant la formule de la maille élémentaire ($\text{H}_x\text{Al}_x\text{Si}_{48-x}\text{O}_{96}$). L'aluminium de la charpente ainsi que l'acidité théorique sont calculés en déterminant la valeur de 'X' dans la formule de la maille élémentaire en utilisant le rapport Si/Al de la charpente. Les sites acides de Brønsted et de Lewis ont été quantifiés par

adsorption de pyridine à 150 °C en intégrant les bandes d'absorption à 1545 et 1454 cm^{-1} respectivement. Les valeurs obtenues sont mentionnées dans le Tableau 7.

Tableau 7. Propriétés Acides des zéolithes Mordenites.

	Si/Al _{globale}	Si/Al _{charpente}	[H ⁺] _{theorique}	EFAL	[PyH ⁺]	[PyL]
Echantillon	molaires	molaires	$\mu\text{mol g}^{-1}$	atome /maille	$\mu\text{mol g}^{-1}$	$\mu\text{mol g}^{-1}$
MOR	10,1	11,7	1313	0,59	858	32
MOR_A	10,5	11,8	1302	0,55	960	29
MOR_B_0,2	8,3	11,5	1333	1,48	550	113
MOR_B_0,2_A	8,9	11,7	1313	0,59	669	39
MOR_A_B_0,2_A	9,3	11,9	1291	1,04	760	36
MOR_B_0,5	8,0	9,9	1527	1,05	337	130
MOR_B_0,5_A	9,5	10,7	1423	0,52	578	26

D'après les résultats on remarque que, le rapport Si/Al global diminue après le traitement alcalin indiquant l'extraction partielle du silicium de la charpente. Il augmente de nouveau après le traitement acide qui induit la dissolution sélective des espèces aluminiques extra-réseau (EFAL). Les rapports Si/Al molaires de la charpente sont similaires (≈ 12) quel que soit le traitement effectué sauf pour le traitement alcalin sévère (0,5 M d'NaOH à 85°C pendant 120mn) indiquant que la quantité du silicium extrait de la charpente n'est pas très significative, ceci est lié au faible rapport Si/Al de la zéolithe mère (Si/Al_{globale} =10). En effet, d'après la littérature pour une zéolithe ZSM-5, lorsque le rapport Si/Al augmente de 17 à 50 la quantité du silicium extraite est 7 fois plus grande et pour une zéolithe Mordenite traité avec les mêmes conditions que notre étude (0,2 M d'NaOH à 85°C pendant 120mn), un rapport Si/Al de 45 diminue jusqu'à 24 [8]. Pour le traitement alcalin sévère (0,5 M d'NaOH à 85°C pendant 120mn) la valeur du rapport Si/Al est de 9,9 indiquant une concentration plus élevée des espèces aluminiques amorphes dans la charpente formée durant la désilication.

Les valeurs des concentrations théoriques des sites acides de Brønsted sont largement supérieures aux concentrations déterminées par adsorption de la pyridine, cette différence peut s'expliquer par la faible accessibilité aux sites acides internes (Figure 16) et également par la capacité des sites acides de Brønsted à retenir la pyridine à 150 °C (faible force acide) [7, 37]. La présence d'EFAL dans la zéolithe mère est très faible, leur valeur est de 0,59 atomes par maille. Le traitement acide n'a pas éliminé une grande quantité d'EFAL (0,55

atomes par maille) ce qui indique que la majorité de ces espèces se trouve à la surface interne de la zéolithe et sont inaccessibles. Le traitement alcalin a provoqué une augmentation du nombre d'EFAL jusqu'à 1,48 atomes par maille tandis que le traitement acide après désilication a fait dissoudre ces espèces extra-réseau jusqu'à 0,52 atomes par maille (Tableau 7) ce qui indique que l'accessibilité à la surface interne est améliorée.

Les spectres infrarouges des échantillons avant et après adsorption de la pyridine sont représentés dans la Figure 16. On observe une bande intense vers 3609 cm^{-1} , attribuée aux groupements hydroxyles pontés responsables de l'acidité de Brønsted et une autre bande vers 3744 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'élongation des groupements silanols (SiOH) [38]. Après traitement alcalin on remarque que la bande des hydroxyles pontés (3609 cm^{-1}) diminue sur tous les spectres des échantillons modifiés, La diminution peut être liée en partie à la diminution de la cristallinité provoquée par le traitement alcalin, par contre, les différents traitements conduisent à une augmentation de l'intensité de la bande d'absorption des silanols (3744 cm^{-1}). Cette augmentation peut s'expliquer par la création de défauts structuraux tels que les nids de silanols. Sur les spectres des échantillons modifiés on remarque l'apparition d'une nouvelle bande vers 3662 cm^{-1} qui est assignée aux EFAL. L'intensité de cette bande diminue sur les spectres des échantillons traités avec une solution acide après désilication mais ne disparaît pas totalement ce qui indique que le nombre de d'EFAL diminue après traitement acide. En effet d'après le Tableau 7 on remarque que les EFAL ainsi que les sites acides de Lewis diminuent après traitement acide. Par ailleurs, les acidités de Brønsted et de Lewis ont été quantifiées par adsorption de la pyridine à $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ en intégrant les bandes d'absorption à 1545 et 1454 cm^{-1} respectivement. L'acidité de Brønsted diminue considérablement (Tableau 7) après traitement alcalin, ce qui confirme la génération des débris de silice qui bloquent l'accès de la pyridine aux sites acides à l'intérieur de la porosité. Le traitement acide après désilication ne permet pas l'accès total de la pyridine à tous les sites acides de Brønsted puisque les échantillons MOR_B_0,2_A, MOR_A_B_0,2_A et MOR_B_0,5_A ont toujours une quantité de sites acides de Brønsted inférieure à la zéolithe mère MOR.

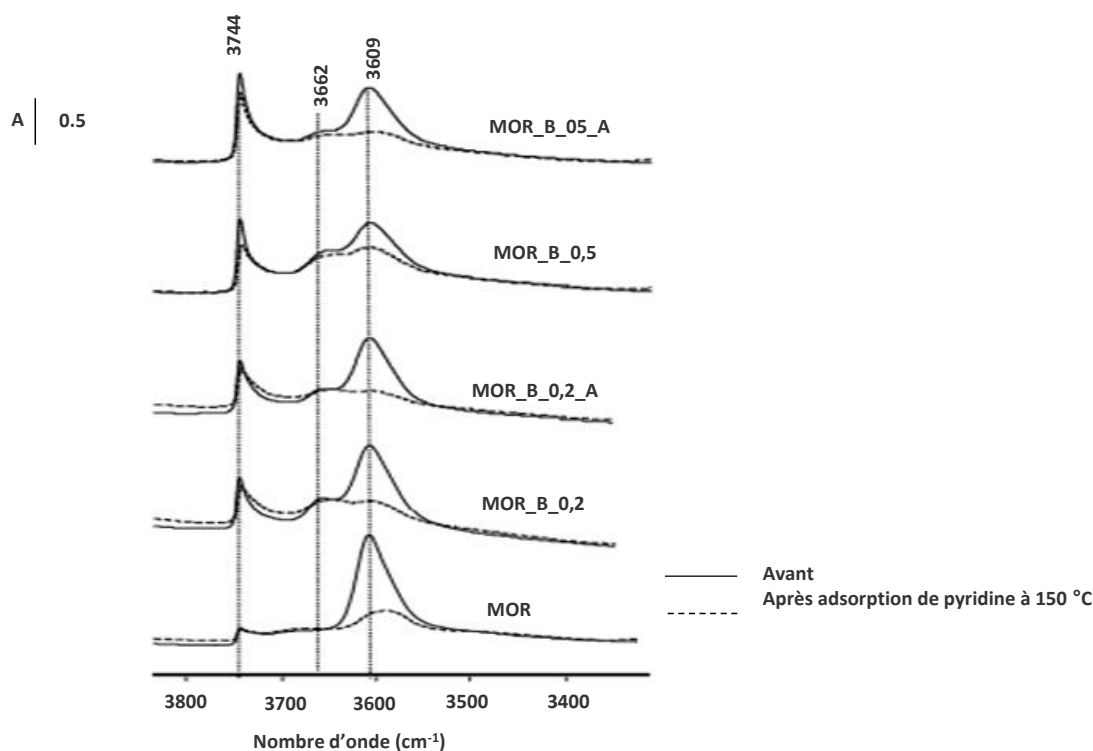


Figure 16. Spectres infrarouges de la zéolithe Mordenite et ses dérivées.

II.3. Adsorption du mésosulfuron-méthyle par les zéolithes Mordenites

Toutes les expériences d'adsorption, ont été réalisées en système batch à 24 °C et à pression atmosphérique avec la même méthode décrite pour la zéolithe HY. L'effet de la masse de l'adsorbant et du pH n'ont pas été étudiés dans cette partie car la zéolithe mère MOR n'adsorbe pas le mésosulfuron-méthyle seule l'étude cinétique et d'équilibre d'adsorption sont réalisés sur les zéolithes modifiées.

II.3.1. Effet du temps de contact et modélisation de la cinétique d'adsorption du MM

L'étude de la cinétique d'adsorption a été réalisée pour les zéolithes modifiées à 24°C et pH= 5,8 pour une concentration initiale en MM de 20 mg L⁻¹ et un rapport solide liquide de 2 mg/mL. La zéolithe mère MOR n'adsorbe pas les molécules du pesticide MM puisqu'elle est considérée comme étant une zéolithe monodimensionnelle. La zéolithe Mordenite est composée de deux systèmes poreux monodimensionnels, le premier, est sous forme de canaux avec des ouvertures à 12 atomes (7,0 x 6,5 Å) et le second, est un réseau de canaux monodimensionnels aussi avec des ouvertures à 8 atomes (2,6 x 5,7 Å), qui sont adjacents aux canaux à 12 atomes. Les ouvertures à 8 atomes sont trop étroites pour la plupart des

molécules organiques cependant, la diffusion peut se faire uniquement suivant les canaux avec les ouvertures à 12 atomes. La diffusion suivant une seule dimension est intrinsèquement plus lente qu'une diffusion tridimensionnelle, elle est encore plus lente lorsque la taille des molécules est voisine de celle des ouvertures des pores. Les molécules volumineuses comme le MM se déplacent comme une chaîne ordonnée de particules qui ne peuvent pas se croiser ce qui implique que, seulement une petite fraction du volume poreux est accessible aux molécules. Plus encore, un système poreux unidimensionnel est très sensible aux effets d'encrassement ou de blocage des pores. En effet, un canal bloqué à proximité de l'ouverture du pore devient totalement inaccessible [39]. C'est pour cette raison que la Mordenite mère n'adsorbe pas les molécules du pesticide MM. Après traitement acide la surface externe de la zéolithe mère MOR a augmentée de 22 à 55 m² g⁻¹ et le nombre d'EFAL a diminué de 0,59 à 0,55 atomes par maille (Tableau 6 et 7) ce qui a permis aux molécules du MM de s'adsorber mais le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est supérieur à 20h (Figure 17) est la quantité adsorbée est très faible par rapport aux autres zéolithes modifiées malgré que la MOR_A possède une densité de sites acides très élevée (960 μmol g⁻¹, Tableau 7). Ceci indique que l'accessibilité aux sites internes est toujours réduite et la diffusion des molécules du MM est limitée. Pour les échantillons MOR_B_0,2 et MOR_B_0,5 traité à la soude, le temps d'équilibre est réduit jusqu'à 14h et la quantité adsorbée est plus importante dans la zéolithe MOR_B_0,5 que dans la zéolithe MOR_B_0,2 (Figure 17). Cette différence est dû au volume mésoporeux qui est plus important dans la zéolithe MOR_B_0,5, sa valeur est de 0,21 cm³ g⁻¹ alors que dans la zéolithe MOR_B_0,2 il n'est que de 0,11 cm³ g⁻¹. La création de la mésoporosité a permis de raccourcir la longueur du trajet de diffusion mais le temps d'équilibre est toujours important et la quantité adsorbée n'est pas très importante ce qui est dû au blocage de certains pores par les EFAL et les débris de silice générés lors de la désilication. Le traitement acide après désilication a permis de réduire le temps d'équilibre jusqu'à 4h pour l'échantillon MOR_B_0,5_A, jusqu'à 2h pour l'échantillon MOR_B_0,2_A et jusqu'à 1h pour la zéolithe MOR_A_B_0,2_A traitée à l'acide suivi d'une désilication et d'une désalumination. Dans le cas de la zéolithe MOR_B_0,5_A, le volume mésoporeux est très important, sa valeur est de 0,22cm³ g⁻¹ mais la quantité de sites acides de Bronsted a beaucoup diminuée (578 μmol g⁻¹) ce qui a induit la faible quantité adsorbée par rapport au deux autres échantillons, MOR_B_0,2_A et MOR_A_B_0,2_A. Le traitement acide suivi d'une désilication et d'une désalumination a donné de meilleurs résultats pour l'élimination du MM, il a permis de générer une

mésoporosité de $0,15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ce qui a réduit le chemin de diffusion en améliorant l'accessibilité vers les sites d'adsorption tout en gardant une bonne densité de sites acides de Bronsted ($760 \mu\text{mol g}^{-1}$) ce qui a permis d'avoir la plus grande quantité adsorbée.

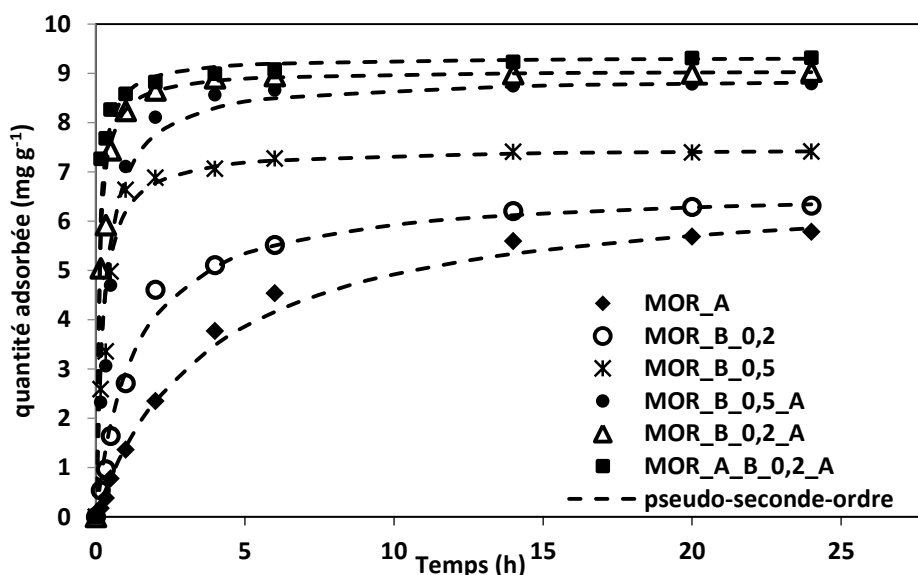


Figure 17. Effet du temps de contact sur l'adsorption du MM par les zéolithes Mordenites modifiées.

Les résultats expérimentaux ont été modélisés en utilisant le modèle du pseudo-seconde-ordre (Equation 4), la vitesse d'adsorption initiale h ($\text{mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$) et le facteur d'équilibre R_w ont également été calculés par les équations (5) et (6) respectivement. Les résultats obtenus sont mentionnés dans le Tableau 8. D'après les résultats, on remarque que les coefficients de corrélation R^2 sont très élevées (≈ 1) et les valeurs expérimentales des quantités adsorbées sont proches de celles obtenues par le modèle PSO indiquant que le processus d'adsorption étudié est bien décrit par ce modèle. Selon le Tableau 8, la valeur de la constante de vitesse de PSO (K_2) la plus faible ($0.04 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$) est obtenue pour la zéolithe MOR_A indiquant une adsorption difficile et donc une diffusion difficile des molécules MM à travers la couche limite vers la surface interne de la zéolithe [26]. Ce qui confirme le blocage des pores à cause de la diffusion unidimensionnelle. Après traitement par désilication suivi d'une désalumination la valeur du coefficient K_2 a significativement augmenté jusqu'à 1.14 et $1.22 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ pour les échantillons traités à l'acide après désilication, MOR_B_0,2_A et MOR_A_B_0,2_A respectivement. Cette augmentation indique que les contraintes diffusionnelles sont très réduites ce qui facilite la diffusion des

molécules MM vers la surface interne du solide. La vitesse d'adsorption initiale (h) a aussi augmentée (Tableau 8) de 20,81 à 51,00 $\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$ pour la zéolithe MOR_B_0,5_A et de 5,22 à 93,49 pour la MOR_B_0,2_A et jusqu'à 106,37 dans le cas de la zéolithe MOR_A_B_0,2_A. Ces résultats démontrent que le traitement acide après désilication favorise l'adsorption de MM sur les zéolithes Mordenites. Pour mieux comprendre l'équilibre de notre système d'adsorption le facteur d'équilibre R_w déduit du modèle PSO a été calculé en utilisant l'équation 6. D'après les résultats obtenus (Tableau 8) la valeur du R_w est entre 1 et 0,1 ($R_w = 0.1560$) pour la zéolithe MOR_A ce qui signifie que le système d'adsorption se rapproche de l'équilibre [26]. Pour les zéolithes modifiées par désilication, MOR_B_0,2 et MOR_B_0,5 R_w est compris entre 0,1 et 0,01 indiquant que le système d'adsorption se rapproche du pseudo-équilibre [26]. Dans le cas des zéolithes modifiées par désilication suivi d'une désalumination, MOR_B_0,2_A et MOR_B_0,5_A le facteur d'équilibre est $< 0,01$ ce qui signifie que le système d'adsorption se rapproche drastiquement de l'équilibre [26]. La valeur la plus faible du facteur R_w est obtenue pour l'échantillon modifié par désalumination suivi d'une désilication et d'une désalumination, MOR_A_B_0,2_A (0.0036) ce qui signifie que l'adsorption est plus favorable pour cet échantillon et que l'équilibre est atteint plus rapidement. Le traitement acide avant et après désilication améliore nettement les propriétés adsorptives de la zéolithe Mordenite.

Tableau 8. Les constantes cinétiques de l'adsorption du MM par les zéolithes Mordenites

Adsorbants	Capacité à l'équilibre		Model Pseudo-seconde-ordre				
	C_0 (mg L^{-1})	q_e (mg g^{-1})	q_e (mg g^{-1})	K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$)	h ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	R_w	R^2
MOR_A	20	5,78	6.78	0,04	1.79	0.1560	0.997
MOR_B_0,2	20	6.31	6.68	0.12	5.22	0.0534	0.996
MOR_B_0,2_A	20	9.03	9.06	1.14	93.49	0.0040	1
MOR_A_B_0,2_A	20	9.31	9.33	1.22	106.37	0.0036	1
MOR_B_0,5	20	7.41	7.48	0.37	20.81	0.0149	0.999
MOR_B_0,5_A	20	8.79	8.92	0.64	51.00	0.0073	1

II.3.2. Equilibre d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées à 24 °C et à pression atmosphérique en faisant varier les concentrations initiales du MM de 4 à 100 mg L^{-1} pour un rapport solide liquide de 2 g/L. La concentration résiduelle du MM est déterminée par HPLC ($\lambda = 241 \text{ nm}$)

avec un débit d'écoulement de la phase mobile (méthanol / eau, 70 mL/30 mL) de 1 mL mn⁻¹. La quantité adsorbée est calculée par l'équation 2. Les isothermes d'adsorption pour tous les échantillons sont représentées dans la Figure 18. D'après le tracé des résultats on remarque que la forme des isothermes d'adsorptions pour tous les échantillons est de type S selon la classification de Giles. Ce type d'isothermes est obtenue lorsque l'adsorption est coopérative indiquent une forte interaction adsorbat-adsorbat [30]. Dans ce type d'isothermes les molécules sont adsorbées verticalement, cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption, ou lorsque l'affinité adsorbant-adsorbat est faible [40].

Les isothermes d'adsorption à faibles concentrations initiales du MM (de 4 à 20 mg L⁻¹) sont concaves à l'axe des ordonnées signifiant que l'interaction adsorbat-adsorbant est très faible. Ainsi, les molécules MM sont en forte compétition avec les molécules d'eau pour les sites d'adsorption. Les quantités adsorbées augmentent lorsque la concentration initiale en MM augmente (Figure 18) et ne forment pas de plateau, ce qui signifie que la couche formée par les molécules déjà adsorbées a une forte attraction pour les molécules de soluté. Ce qui implique une association entre les molécules adsorbées. Après le point d'inflexion (concentration initiale > 20 mg L⁻¹), l'allure des isothermes d'adsorption devient convexe à l'axe des ordonnées signifiant que l'adsorption devient plus facile. D'après la Figure 18, les quantités adsorbées sont plus importantes pour les zéolithes traitées par désilication suivi d'une désalumination ce qui est dû à l'augmentation de l'accessibilité aux sites d'adsorption.

Les résultats expérimentaux ont été modélisés en utilisant l'équation empirique de Freundlich (équation 7 et 8) fondée sur la distribution de l'équilibre du soluté entre la surface du solide et la phase aqueuse [31] et l'équation de Fowler-Guggenheim (équation 9 et 10) basée sur les interactions entre les molécules adsorbées [34]. Les résultats obtenus sont représentés sur les Tableau 9 et 10 respectivement.

Les valeurs élevées des coefficients de corrélation R² pour la gamme des concentrations étudiées indiquent que le modèle de Freundlich décrit bien le processus d'adsorption à faibles et à fortes concentrations (Tableau 9). D'après le Tableau 9 on remarque que, les valeurs du coefficient de Freundlich K_F augmentent après augmentation de la concentration pour tous les échantillons indiquant les fortes interactions entre les molécules du soluté. Les valeurs les plus élevées du K_F sont obtenus avec les échantillons traités par désilication et désalumination, 10.514 Lⁿ mg¹⁻ⁿ g⁻¹ pour la zéolithe MOR_A_B_0,2_A et 10.411 Lⁿ mg¹⁻ⁿ g⁻¹ pour la zéolithe MOR_B_0,2_A. Ce résultat s'explique d'une part par

l'élargissement des pores suite aux défauts de structure créés par désilication d'autre part, par la libération des pores bloqués par les EFAL.

Selon le Tableau 9, les valeurs de la constante de Freundlich $1/n$ pour tous les échantillons dans la gamme des faibles concentrations sont supérieures à 1, indiquant que l'adsorption est difficile ou défavorable [33]. Lorsque la concentration initiale du MM augmente les valeurs de $1/n$ diminuent ce qui indique que l'adsorption devient plus favorable [33]. Afin de déterminer l'énergie des interactions latérales, l'équation de Fowler-Guggenheim a été utilisée (équations 9 et 10). Les résultats obtenus sont sur le Tableau 10. D'après les résultats on remarque que l'énergie d'interaction W pour tous les échantillons est négative ce qui signifie l'existence des interactions latérales entre les molécules adsorbées et sa valeur augmente en fonction de l'augmentation de l'accessibilité aux sites d'adsorption des zéolithes. La valeur la plus élevée est obtenue dans le cas de l'échantillon MOR_A_B_0,2_A. La constante d'équilibre K est plus importante dans le cas des zéolithes traitées par désilication et désalumination indiquant que l'équilibre est atteint plus rapidement dans ces échantillons.

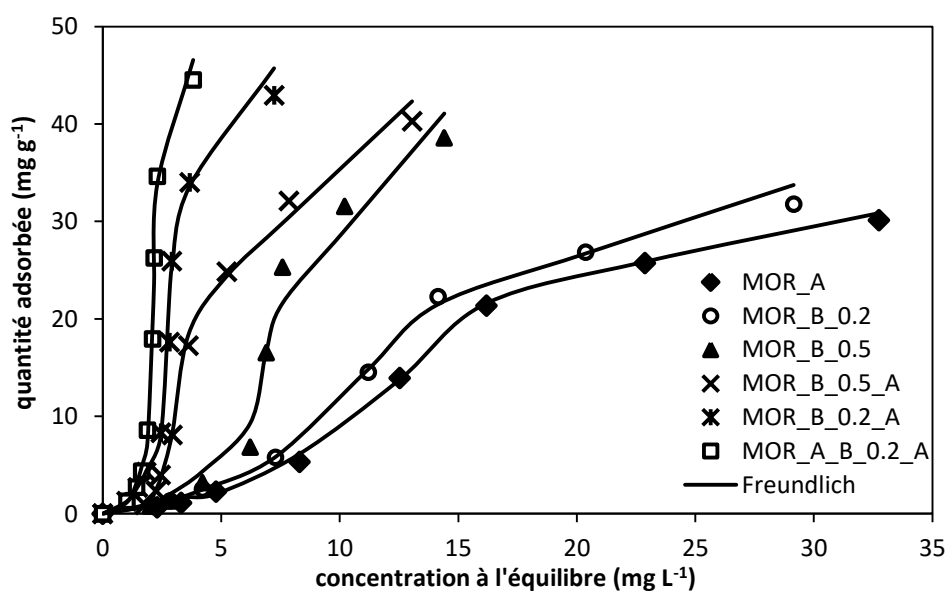


Figure 18. Isothermes d'adsorption du MM sur les zéolithes Mordenites

Tableau 9. Valeurs des constantes de Freundlich des zéolithes Mordenites.

zéolithe	C0 = 4 - 20 (mg L ⁻¹)				C0 > 20 mg L ⁻¹ (mg L ⁻¹)			
	K _F (L ⁿ mg ¹⁻ⁿ g ⁻¹)	1/n	n	R ²	K _F (L ⁿ mg ¹⁻ⁿ g ⁻¹)	1/n	n	R ²
MOR_A	0.068	3.555	0.281	0.99	2.608	1.118	0.894	0.89
MOR_B_0,2	0.265	4.555	0.219	0.99	2.608	1.001	0.999	0.89
MOR_B_0,2_A	1.165	2.095	0.477	0.99	10.411	0.743	1.346	0.97
MOR_A_B_0,2_A	1.229	2.980	0.335	0.96	10.514	0.649	1.541	0.85
MOR_B_0,5	0.191	4.495	0.222	0.99	2.844	0.759	1.317	0.93
MOR_B_0,5_A	1.103	2.945	0.339	0.93	7.983	0.759	1.317	0.97

Tableau 10. Valeurs des constantes de Fowler-Guggenheim des zéolithes Mordenites.

zéolithe	C0 = 4 - 100 (mg L ⁻¹)	
	K (mol L ⁻¹)	W(J L ⁻¹)
MOR_A	11.16	-4391
MOR_B_0,2	13.91	-4601
MOR_B_0,2_A	34.99	-5632
MOR_A_B_0,2_A	35.85	-6170
MOR_B_0,5	12.45	-5233
MOR_B_0,5_A	23.10	-5481

III. Elimination du MM par la zéolithe beta

III.1. Modification post-synthèse des zéolithes beta

La zéolithe beta (Si/Al = 13.4) utilisée est fournie sous forme NH₄-beta par la société Zeolyst International. Elle a été calcinée pour la rendre sous forme protonique en utilisant un flux d'air sec, avec un débit de 100 ml min⁻¹, à 100 °C pendant 2h puis à 550 °C pendant 5h avec un pas d'1°C/min. Pour les traitements, alcalin, acide et échange ionique, l'hydroxyde de sodium, l'acide chlorhydrique et le nitrate d'ammonium, respectivement, ont été achetés auprès de Sigma-Aldrich et utilisés sans purification.

Les zéolithes sont hiérarchisées à reflux dans un ballon tricol placé dans un récipient adapté sur une plaque chauffante à agitation magnétique (240 tr/min). Le traitement alcalin est effectué à une température de 65°C pendant 30 min en utilisant une solution d'hydroxyde

de sodium (NaOH) à une concentration de 0,1M. La procédure consiste à mettre en contact 1 g de zéolithe mère, avec 30 ml d'une solution de soude. Une fois la réaction terminée, le ballon est mis dans un bain de glace pour un refroidissement immédiat et arrêt de la réaction. Le solide est récupéré par centrifugation (600 tr/min pendant 10 minutes), est ensuite lavé avec de l'eau ultrapure jusqu'à pH=7 et séché dans une étuve à 100 °C pendant 24 h. Les sites acides de la zéolithe sont régénérés par trois échanges ionique consécutifs avec une solution aqueuse de nitrate d'ammonium (NH₄NO₃) à une concentration d'1 M (V/m = 50 mL g⁻¹) et sous agitation pendant 3 h à une température de 80 °C. La suspension est ensuite filtrée pour récupérer le solide, ce dernier est lavé avec de l'eau ultrapure et séché dans une étuve à 100 °C pendant 24 h pour chaque échange. La forme protonique de la zéolithe est obtenue après calcination sous un flux d'air sec, avec un débit de 100 ml min⁻¹, à 100 °C pendant 2h puis à 550 °C pendant 5h avec un pas d'1°C/min.

La désalumination des échantillons est réalisée en utilisant une solution d'HCl 1M. Une masse d'1g de solide est rajouté à 30 mL de la solution acide à 65°C sous agitation à 240 tr/min pendant 30mn. Après refroidissement immédiat dans un bain de glace on récupère l'échantillon par centrifugation puis lavage avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre et enfin le solide récupéré est séché dans une étuve à 100°C pendant 24h. Les échantillons résultants des différentes modifications sont désignés par : beta, beta_B, beta_A et beta_B_A.

III.2. Caractérisations des adsorbants

III.2.1. Adsorption-désorption du diazote à 77 K

Les propriétés physicochimiques (surface BET, surface externe, volume micro et mésoporeux...) des zéolites beta sont indiquées dans le Tableau 11. Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote de la zéolithe mère beta et ces dérivées sont représentées dans la Figure 19. Les distributions moyennes de mésopores calculées à partir des branches de désorption des isothermes par la méthode BJH sont reportées sur la Figure 20. Quelles que soient les conditions du traitement post-synthèse toutes les isothermes sont de type IV caractérisant les matériaux mésoporeux avec une hystérèse (aux pressions relatives élevées >0,5) qui correspond au remplissage capillaire des mésopores. D'après la Figure 19, on remarque que l'ouverture de la boucle d'hystérèse est plus importante dans la zéolithe beta_B_A (traité par désilication et désalumination). En effet d'après la Figure 20 et le Tableau 12, le diamètre des mésopores de cette zéolithe est de 14,09 nm c'est le plus grand

diamètre généré par les modifications mais sa surface totale a diminué de 640 à 596 m² g⁻¹ ce qui a conduit à un volume mésoporeux pas très différent de celui de la zéolithe mère. Le volume mésoporeux de la beta_B_A est de 0,60 cm³ g⁻¹ alors que celui de la zéolithe mère beta est de 0,61 cm³ g⁻¹. Le traitement acide de la zéolithe beta a fait augmenter la surface totale jusqu'à 702 m² g⁻¹ et le volume mésoporeux jusqu'à 0.87 cm³ g⁻¹ et cela procure à cette échantillons des propriétés adsorptives très intéressantes en limitant les contraintes diffusionnelles. Le traitement par désilication n'a pas beaucoup réduit la surface totale (631 m² g⁻¹) mais le volume mésoporeux généré est inférieur à celui de la zéolithe mère (0,54 cm³ g⁻¹) cela est dû au blocage des pores par les débris de silice qui bloquent l'accès de diazote à l'intérieur de la porosité. Le traitement acide après désilication a fait libérer les pores bloqués et on remarque bien sur la Figure 20 que le diamètre des pores générés est plus important sur la zéolithe beta_B_A.

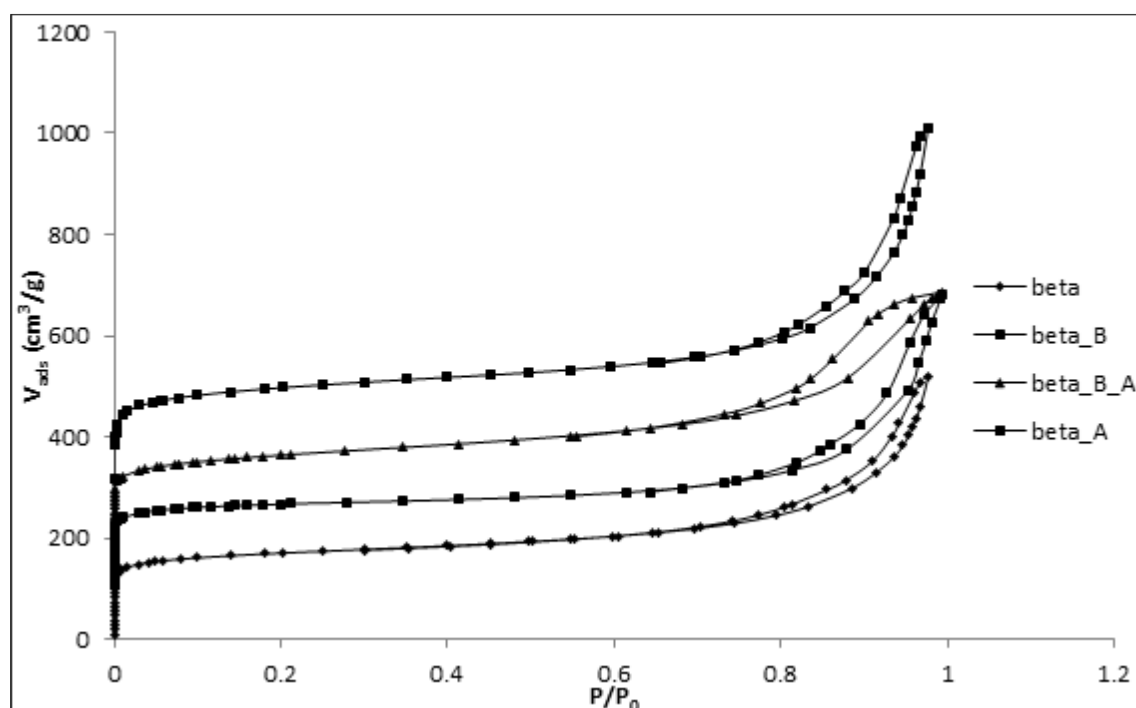
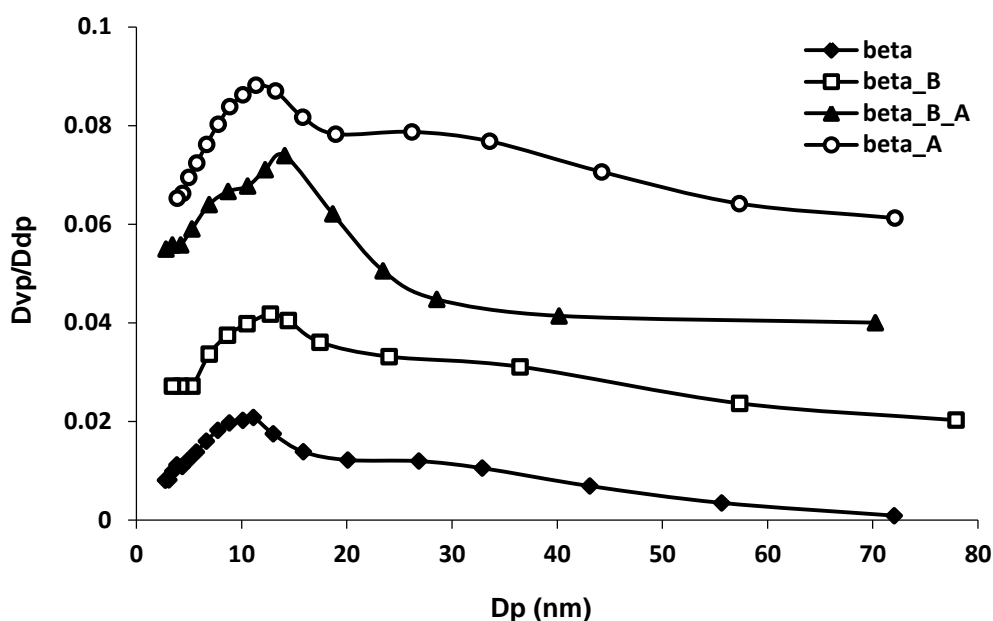


Figure 19. Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K des zéolithes mères et modifiées beta.

Tableau 11. Propriétés texturales des zéolithes beta.

Echantillon	S_{BET} $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	S_{ext} $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	S_{int} $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	V_{total} $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	V_{micro} $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	V_{meso} $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	D_p (BJH) nm
beta	640	248	392	0,80	0,19	0,61	11,12
beta_B	631	155	476	0,75	0,21	0,54	12,72
beta_B_A	596	363	233	0,74	0,14	0,60	14,09
beta_A	702	291	411	1.09	0.22	0.87	11,36

**Figure 20.** Distribution de la taille des mésopores (BJH) des zéolithes beta (les distributions sont décalées de + 0,02).

III.2.2. Caractérisation de l'acidité

Le rapport Si/Al global de chaque zéolithe est mesuré par Fluorescence X. Le rapport Si/Al de la charpente est déterminé en utilisant l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), en exploitant le domaine des bandes T-O-T entre 1080 et 1200 cm^{-1} . Les spectres infrarouges ont été effectués à l'aide d'un appareil à transformée de Fourier NICOLET MAGMA (spectromètre 750). Le porte échantillon est installé dans une cellule de mesure en verre. Le solide est mis sous forme de pastille de 10 à 20 mg de surface de 2 cm^2 (la mesure se fait sur l'échantillon dilué 5% dans KBr), puis introduit dans la cellule de mesure. Le nombre d'Al

par maille élémentaire N_{Al} et le rapport Si/Al de la charpente de la zéolithe beta sont calculés par les équations 11 et 12.

$$N_{Al} = \frac{(1099.1 - \nu)}{3.3369} \quad (11)$$

$$Si/Al_{charpente} = \frac{(64 - N_{Al})}{N_{Al}} \quad (12)$$

Avec :

N_{Al} : est le nombre d'Al par maille élémentaire,

ν : est le nombre d'onde (cm^{-1}) proche de 1090 cm^{-1}

Le nombre d'Aluminium extra-réseau est déterminé après avoir calculé l'aluminium de la charpente en utilisant la formule de la maille élémentaire ($H_xAl_xSi_{64-x}O_{128}$). L'aluminium de la charpente ainsi que l'acidité théorique sont calculés en déterminant la valeur de 'X' dans la formule de la maille élémentaire en utilisant le rapport Si/Al de la charpente. Les sites acides de Brønsted et de Lewis ont été quantifiés par adsorption de pyridine à $150 \text{ }^\circ\text{C}$ en intégrant les bandes d'absorption à 1545 et 1454 cm^{-1} respectivement. Les valeurs obtenues sont mentionnées dans le Tableau 12.

Tableau 12. Propriétés Acides des zéolithes beta.

	Si/Al _{globale}	Si/Al _{charpente}	[H ⁺] theorique	EFAL	[PyH ⁺]	[PyL]
Echantillon	molaire	molaire	$\mu\text{mol g}^{-1}$	atome /maille	$\mu\text{mol g}^{-1}$	$\mu\text{mol g}^{-1}$
Beta	13,41	40,07	406	3,09	392	301
beta_B	8,75	27,41	586	4,80	103	490
beta_B_A	22,58	37,13	437	1,08	197	113
beta_A	28,08	37,83	429	0,57	207	55

D'après les résultats (Tableau12) on remarque que pour la zéolithe mère beta, le rapport Si/Al de la charpente (40,07) est plus important que le rapport Si/Al global (13,41). Cette différence peut s'expliquer par la présence d'aluminium extra-réseau. En effet, d'après le Tableau 12, la quantité des sites acide de Lewis est importante ($301 \mu\text{mol g}^{-1}$) et le nombre d'atomes d'EFAL par maille est de 3,09. Après traitement alcalin de la zéolithe mère

(beta_B), les rapports molaires Si/Al global et de la charpente diminuent jusqu'à 8,75 et 27,41 respectivement indiquant une extraction partielle du silicium de la charpente. La forte diminution du rapport molaire de la charpente indique que la quantité du silicium extraite de la charpente est très significative. Les rapports Si/Al augmentent de nouveau après le traitement acide ce qui peut s'expliquer par la dissolution des espèces aluminiques extra-réseau (EFAL). En effet, on remarque que, le nombre d'EFAL a diminué jusqu'à 1,08 atome /maille et l'acidité de Lewis jusqu'à 113 $\mu\text{mol g}^{-1}$. Pour l'échantillon beta_A modifié uniquement par désaluminisation, le nombre d'EFAL a diminué jusqu'à 0,57 atome /maille et l'acidité de Lewis jusqu'à 55 $\mu\text{mol g}^{-1}$. Le nombre d'EFAL éliminé par traitement acide est plus important que celui éliminé par traitement acide en aval du traitement basique. Cette différence s'explique par le fait que les débris de silice générés par désilication bloquent l'accès aux pores internes et gênent l'élimination des EFAL.

III.3. Adsorption du mésosulfuron-méthyle par les zéolithes beta

III.3.1. Effet du temps de contact et modélisation de la cinétique d'adsorption du MM

L'étude de la cinétique d'adsorption a été réalisée à 24°C et à pH= 5,8 pour une concentration initiale en MM de 20 mg L⁻¹ et un rapport solide liquide de 2 g/L. D'après la Figure 21, la quantité du pesticide MM adsorbée par la zéolithe mère beta et ses dérivées augmente progressivement avec l'augmentation du temps de contact et atteint un plateau par la suite. On remarque que l'adsorption se déroule lentement (l'équilibre est atteint après 14 h) pour la zéolithe mère beta et la quantité adsorbée est très faible. Ceci signifie que les molécules du MM ont des difficultés à diffuser vers la surface interne de la zéolithe mère. En effet, la présence d'EFAL en grande quantité (3,09 atome/maille) bloque l'accès aux molécules du pesticide d'une part et augmente le caractère hydrophile de la zéolithe d'une autre part, ce qui attire les molécules d'eau vers la surface de la zéolithe mère qui forment un film autour de cette dernière. Le fait que la forme acide neutre des molécules MM a une grande lipophilie, ceci la met en compétition avec les molécules d'eau et l'empêche de s'adsorber en grande quantité. Pour la zéolithe modifiée par désilication beta_B le temps d'équilibre est de 6h. Cette réduction du temps d'équilibre est dû à l'augmentation du diamètre des mésopores de 11,12 à 12,72 nm ce qui a réduit les contraintes diffusionnelles pour les molécules MM. Après traitement acide des échantillons, le temps d'équilibre est réduit jusqu'à 4h pour les échantillons beta_B_A et beta_A. Dans le cas de l'échantillon

beta_B_A le diamètre des mésopores a augmenté jusqu'à 14,09 nm (Tableau 11) ce qui a réduit le chemin de diffusion et a permis aux molécules du MM de s'adsorbées plus rapidement. Pour l'échantillon beta_A le diamètre des pores n'est pas très différent de celui de la zéolithe mère par contre la surface totale a augmentée de 640 à 702 m² g⁻¹ et le volume mésoporeux a augmenté de 0,61 à 0,87 cm³ g⁻¹. Cette augmentation de la surface et du volume des mésopores est dû à l'élimination d'une grande quantité d'aluminium extra-réseaux. En effet d'après le Tableau 11, le nombre d'EFAL a diminué de 3,09 à 0,57 atome/maille. Le traitement acide a libéré les pores bloqués par les EFAL, ce qui a augmenté le volume des pores des zéolithes et a réduit leur caractère hydrophile ceci a provoqué une réduction de la compétition avec les molécules d'eau et a facilité l'accessibilité des molécules de MM à la surface interne des zéolithes.

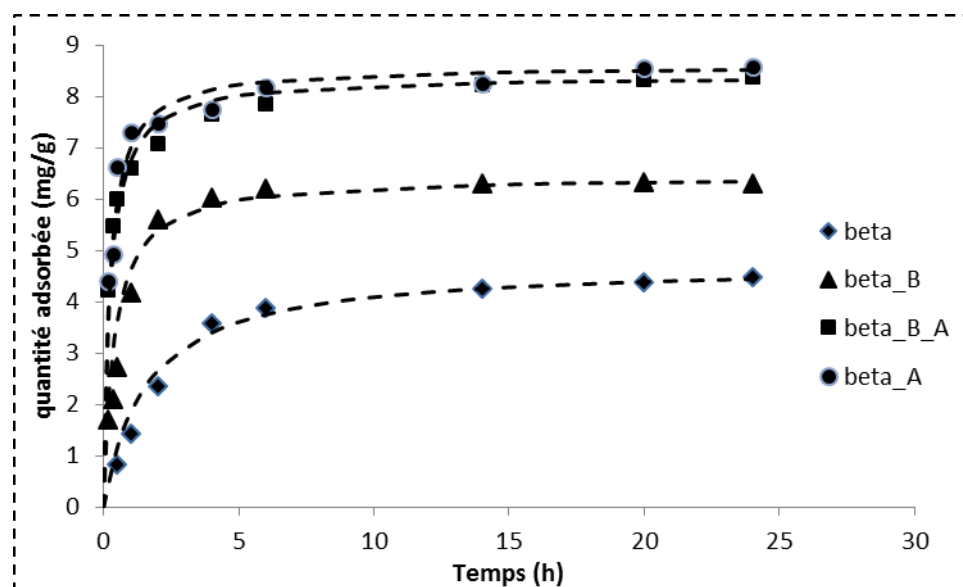


Figure 21. Effet du temps de contact sur l'élimination du MM par les zéolithes beta

Les résultats expérimentaux ont été modélisés en utilisant le modèle du pseudo-seconde-ordre (Equation 4), la vitesse d'adsorption initiale h (mg g⁻¹ h⁻¹) et le facteur d'équilibre R_w ont également été calculés par les équations (5) et (6) respectivement. Les résultats obtenus sont mentionnés dans le Tableau 13. D'après les résultats, on remarque que les coefficients de corrélation R^2 sont très élevées (≈ 1) et les valeurs expérimentales des quantités adsorbées sont proches de celles obtenues par le modèle PSO indiquant que le processus d'adsorption étudié est bien décrit par ce modèle. Selon les résultats (Tableau 13), la valeur de la constante de vitesse de PSO (K_2) la plus faible (0.134 g mg⁻¹ h⁻¹) est obtenue

pour la zéolithe mère beta indiquant que les molécules du pesticide MM diffusent difficilement à travers la couche limite vers la surface interne de la zéolithe [26]. Ce qui est dû à la forte compétition entre les molécules d'eau et les molécules du MM à cause de la forte quantité d'EFAL (3,09 atome/maille) présente dans la charpente de la zéolithe mère. Après traitement par désilication, la valeur du coefficient K_2 a augmenté jusqu'à $0.390 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Ces valeurs indiquent que la diffusion des molécules du polluant c'est améliorée. D'après le Tableau 12 le nombre d'EFAL a augmenté dans la charpente de la zéolithe beta_B (4,80 atome/maille) ce qui aura du rendre la diffusion encore plus difficile mais l'augmentation du diamètre des pores (de 11,12 à 12,72 nm) a permis aux molécules de s'adsorbées plus rapidement ce qui est confirmé par l'augmentation de la valeur de la vitesse initiale d'adsorption (h) de 3,01 à 16,17 $\text{mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (Tableau13). D'après le Tableau 13, on remarque que la valeur du facteur d'équilibre R_w est passée de 0.0650 à 0.0166, ces valeurs sont comprises entre 0,1 et 0,01 indiquant que le système d'adsorption se rapproche d'un pseudo-équilibre [26]. Dans le cas des zéolithes modifiées par désalumination, beta_A et par désilication suivi d'une désalumination, beta_B_A le facteur d'équilibre R_w est $\leq 0,01$ ce qui signifie que le système d'adsorption se rapproche drastiquement de l'équilibre [26]. D'après le Tableau 13 la vitesse initiale à aussi augmentée jusqu'à $34.02 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ pour la zéolithe beta_B_A et jusqu'à $37.19 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ dans le cas de la zéolithe beta_A. La valeur du coefficient K_2 a aussi augmenté jusqu'à 0.481 et $0.504 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ pour les zéolithes beta_B_A et beta_A respectivement. Le traitement par désaluminacion a amélioré la diffusion des molécules du MM vers la surface interne des zéolithes modifiées car il a réduit le nombre d'EFAL et a augmenté le diamètre des pores (Tableaux 11 et 12). En réduisant le nombre d'EFAL le caractère hydrophile des zéolithes est réduit ce qui a diminué la compétition avec les molécules d'eau et l'augmentation du diamètre des pores réduit les contraintes diffusionnelles des molécules du MM et le blocage des pores à l'entrée.

Tableau 13. Les constantes cinétiques de l'adsorption du MM par les zéolithes beta

Adsorbants	Capacité à l'équilibre		Model Pseudo-seconde-ordre				
	C_0 (mg L^{-1})	q_e (mg g^{-1})	q_e (mg g^{-1})	K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	h ($\text{mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	R_w	R^2
beta	20	4.47	4.74	0.134	3.01	0.0650	0.994
beta_B	20	6.32	6.44	0.390	16.17	0.0166	0.999
beta_B_A	20	8.37	8.41	0.481	34.02	0.0100	0.999
beta_A	20	8.56	8.59	0.504	37.19	0.0095	0.999

III.3.2. Equilibre d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées à 24 °C et à pression atmosphérique en faisant varier les concentrations initiales du MM de 4 à 100 mg L⁻¹ pour un rapport solide liquide de 2 g/L. La concentration résiduelle du MM est déterminée par HPLC ($\lambda = 241$ nm) avec un débit d'écoulement de la phase mobile (méthanol / eau, 70 mL/30 mL) de 1 mL mn⁻¹ et la quantité adsorbée est ensuite calculée en utilisant l'équation 2. Les isothermes d'adsorption pour tous les échantillons sont représentées dans la Figure 22. D'après la Figure 22, on remarque que la forme des isothermes d'adsorptions pour tous les échantillons est de type S selon la classification de Giles ce qui signifie que l'adsorption est coopérative et donc une forte interaction adsorbat-adsorbat [30]. Dans ce type d'isothermes les molécules sont adsorbées verticalement, cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption, ou lorsque l'affinité adsorbant-adsorbat est faible [40]. À faibles concentrations initiales du MM (de 4 à 20 mg L⁻¹) l'interaction adsorbat-adsorbant est très faible ce qui signifie que les molécules MM sont en forte compétition avec les molécules d'eau pour l'occupation des sites d'adsorption. Dans le cas de la zéolithe mère et de la zéolithe beta_b les interactions adsorbant-adsorbat sont très faibles par rapport aux échantillons modifiés par désalumination. La présence d'EFAL augmente le caractère hydrophile des zéolithes ce qui fait augmenter leur affinité avec les molécules d'eau et empêche les molécules du polluant de s'adsorber à cause de la grande lipophilie de leur forme acide. Les quantités adsorbées augmentent lorsque la concentration initiale en MM augmente (Figure 22) et ne forment pas de plateau, ce qui signifie que la couche formée par les molécules déjà adsorbées a une forte attraction pour les molécules du soluté. Ce qui implique une association entre les molécules adsorbées. Après le point d'inflexion (concentration initiale > 20 mg L⁻¹), l'allure des isothermes d'adsorption devient convexe à l'axe des ordonnées signifiant que l'adsorption devient plus facile. D'après la Figure 22, les quantités adsorbées sont plus importantes pour les zéolithes traitées par désalumination (beta_A) et par désilication suivi d'une désalumination (beta_B_A) ce qui est dû à l'augmentation de l'accessibilité aux sites d'adsorption après augmentation du diamètre des pores d'une part et à l'augmentation de l'affinité adsorbat-adsorbant après élimination des EFAL d'une autre part. Les résultats expérimentaux ont été modélisés en utilisant l'équation empirique de Freundlich (équation 7 et 8) fondée sur la distribution de l'équilibre du soluté entre la surface du solide et la phase aqueuse [31] et l'équation de Fowler-Guggenheim

(équation 9 et 10) basée sur les interactions entre les molécules adsorbées [34]. Les résultats obtenus sont représentés sur les Tableau 14 et 15 respectivement.

Les valeurs élevées des coefficients de corrélation R^2 pour la gamme des concentrations étudiées indiquent que le modèle de Freundlich décrit bien le processus d'adsorption à faibles et à fortes concentrations (Tableau 14). D'après le Tableau 14 on remarque que, les valeurs du coefficient de Freundlich K_F sont plus importantes dans le cas des échantillons traités par un acide pour les faibles et les fortes concentrations. Les valeurs les plus élevées du K_F sont obtenus avec l'échantillon traité par désilication suivi d'une désalumination, beta_B_A (Tableau14). Cette augmentation du coefficient de Freundlich s'explique d'une part par l'élargissement des pores suite aux défauts de structure créés par désilication d'autre part, par la libération des pores bloqués par les EFAL. Selon le Tableau 14, les valeurs de la constante de Freundlich $1/n$ pour tous les échantillons dans la gamme des faibles concentrations sont supérieures à 1 sauf pour l'échantillon beta_B_A, indiquant que l'adsorption est difficile ou défavorable [33]. Lorsque la concentration initiale du MM augmente les valeurs de $1/n$ diminuent ce qui indique que l'adsorption devient plus favorable [33]. Afin de déterminer l'énergie des interactions latérales, l'équation de Fowler-Guggenheim a été utilisée (équations 9 et 10). Les résultats obtenus sont sur le Tableau 15. D'après les résultats on remarque que l'énergie d'interaction W pour tous les échantillons est négative ce qui signifie l'existence des interactions latérales entre les molécules adsorbées et sa valeur augmente en fonction de l'augmentation de l'accessibilité aux sites d'adsorption des zéolithes. Les valeurs les plus élevée de l'énergie d'interaction W (-3749 J L^{-1}) et de La constante d'équilibre K (55.86 mol L^{-1}), sont obtenues dans le cas de l'échantillon beta_B_A, indiquant que l'équilibre est atteint plus rapidement dans ces échantillons.

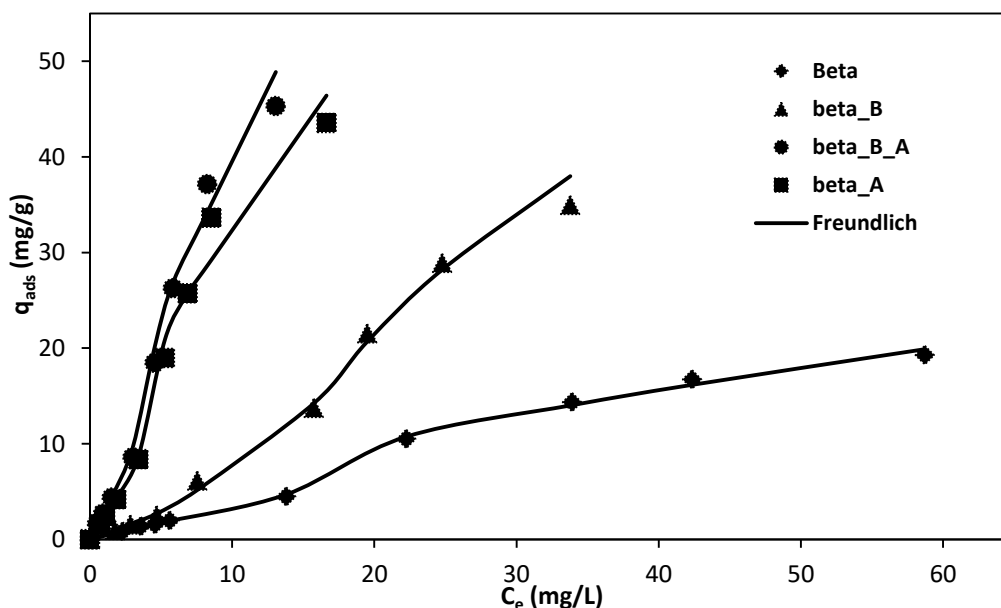


Figure 22. Isothermes d'adsorption du MM sur les différentes zéolithes beta

Tableau 14. Valeurs des constantes de Freundlich des zéolithes beta.

zéolithe	$C_0 = 4 - 20 \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$				$C_0 > 20 \text{ mg L}^{-1} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$			
	$K_F \text{ (L}^n \text{ mg}^{1-n} \text{ g}^{-1}\text{)}$	$1/n$	n	R^2	$K_F \text{ (L}^n \text{ mg}^{1-n} \text{ g}^{-1}\text{)}$	$1/n$	n	R^2
beta	0.378	1.943	0.514	0.99	0.563	1.196	0.836	0.98
beta_B	0.453	1.222	0.818	0.97	1.499	0.839	1.192	0.93
beta_B_A	3.002	0.926	1.079	0.99	6.610	0.635	1.575	0.94
beta_A	2.212	1.083	0.923	0.99	5.655	0.693	1.443	0.91

Tableau 15. Valeurs des constantes de Fowler-Guggenheim des zéolithes beta.

zéolithe	$C_0 = 4 - 100 \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	
	$K \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$W \text{ (J L}^{-1}\text{)}$
beta	15.58	-3001
beta_B	14.37	-3204
beta_B_A	55.86	-3749
beta_A	44.79	-3374

IV. Comparaison des résultats

Les caractéristiques texturales et acides des différentes zéolithes utilisées pour l'adsorption de l'herbicide mésosulfuron-méthyle sont représentées dans le Tableau 16. Les capacités d'adsorption maximales (Taux d'abattement) des différents adsorbants sont comparées dans la Figure 23.

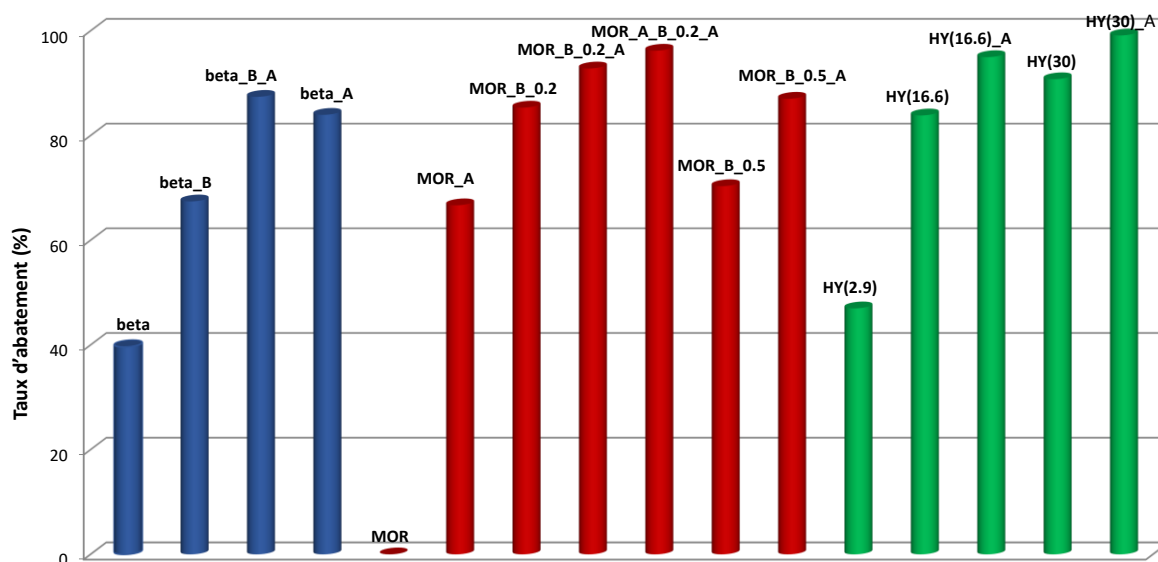


Figure 23. Comparaison des taux d'adsorption (abattement) des zéolithes

D'après la Figure 23, on remarque que la zéolithe HY(30)_A a le plus grand taux d'adsorption (>99%). Les zéolithes MOR_A_B_0,2_A, HY(16.6)_A, MOR_B_0,2_A, bta_B_A et HY(30) ont des taux d'adsorption supérieurs à 90%. On constate que pour la zéolithe HY le traitement acide a fait augmenter la surface totale (S_{BET}) des deux zéolithes traitées (Tableau 16) mais la quantité des sites acides de Bronsted est plus élevée dans la zéolithe HY(30)_A, ce qui a induit un taux d'abattement plus élevé. Dans le cas de la zéolithe mordenite le traitement basique suivi d'un traitement acide a libéré les pores (Tableau 16) en gardant la quantité des sites acides de Bronsted élevée ($669-760 \mu\text{mol g}^{-1}$) ce qui a conduit à des taux d'adsorption supérieurs à 90%. Pour la zéolithe beta le traitement basique suivi du traitement acide a également conduit à un taux d'adsorption supérieurs à 90%. D'après la Figure 23 et le Tableau 16, on constate que pour les zéolithes de type faujasite le traitement acide est préférable au traitement basique, puisque ce dernier provoque un effondrement partielle de la charpente zéolitique parconce pour les zéolithes de type mordenite et beta le

traitement basique permet de créer des mesopores et le traitement acide permet de libérer l'accessibilité à la surface interne de ces zéolithes.

Tableau 16. Propriétés texturales et acides des zéolithes utilisées.

Echantillon	Si/Al _{globale}	EFAL	[PyH ⁺]	S _{BET}	V _{total}	V _{micro}	V _{meso}
	molaire	atome /maille	μmol g ⁻¹	m ² g ⁻¹	cm ³ g ⁻¹	cm ³ g ⁻¹	cm ³ g ⁻¹
beta	13,41	3,09	392	640	0,80	0,19	0,61
beta_B	8,75	4,80	103	631	0,75	0,21	0,54
beta_B_A	22,58	1,08	197	596	0,74	0,14	0,60
beta_A	28,08	0,57	207	702	1,09	0,22	0,87
MOR	10,1	0,59	858	512	0,25	0,19	0,06
MOR_A	10,5	0,55	960	544	0,29	0,21	0,08
MOR_B_0,2	8,3	1,48	550	506	0,29	0,18	0,11
MOR_B_0,2_A	8,9	0,59	669	524	0,30	0,18	0,12
MOR_A_B_0,2_A	9,3	1,04	760	588	0,36	0,21	0,15
MOR_B_0,5	8,0	1,05	337	506	0,38	0,17	0,21
MOR_B_0,5_A	9,5	0,52	578	518	0,40	0,18	0,22
FAU(2.9)	2.9	52,52	192	659	0,36	0,24	0,12
FAU(30)	30	0,23	312	691	0,39	0,27	0,12
FAU(30)_A	–	–	183	853	0,49	0,33	0,16
FAU(16.6)	16.6	3,61	443	631	0,35	0,24	0,11
FAU(16.6)_A	–	–	141	806	0,46	0,32	0,14

V. Conclusion

Le mésosulfuron-méthyle est un pesticide appartenant à la famille des sulfonilurées, qui sont des acides faibles très persistants dans les milieux neutres et faiblement acides. Difficiles à éliminer en solution aqueuse pour leur caractère lipophile et par les adsorbants microporeux en raison de leur grande taille. La modification post-synthèse de la zéolithe HY par le traitement alcalin le moins sévère a provoqué une perte de la surface BET de 29% et le traitement le plus sévère a provoqué une perte de 93% de la surface totale (S_{BET}) et une perte de 87% du volume total adsorbé ce qui signifie que la zéolithe c'est effondrée. Parcontre la désalumination (HCl 1M, 65°C et, 30 min) a entraîné une extraction des aluminiums extra-réseau (EFAL) avec préservation à la fois de la cristallinité et de la microporosité. La diminution des EFAL a induit une diminution des sites acides de Lewis ainsi une diminution de la forte compétition entre les ions hydronium H_3O^+ et les molécules de MM sur les sites d'adsorption de la zéolithe HY. L'adsorption du mésosulfuron-méthyle a été améliorée avec succès après les traitements acides des zéolithes HY. Les échantillons désaluminés résultants diminuent le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de 15 h à 10 mn pour le HY (30) _A et de 20 h à 20 mn pour le HY (16,6) _A pour une concentration initiale de 20 mg L⁻¹. La cinétique d'adsorption de la gamme des concentrations étudiée est bien décrite par le modèle pseudo-seconde-ordre. Les constantes de vitesse de PSO (K_2) calculées pour les zéolithes non modifiées sont très faibles indiquant une adsorption difficile, donc une diffusion difficile des molécules MM à travers la couche limite vers la surface de la zéolithe. Les valeurs calculées de K_2 ont significativement augmenté pour les zéolithes modifiées par désalumination. Elles ont augmentées de 0,05 à 25,85 g mg⁻¹ h⁻¹ pour la HY(16,6)_A et de 0,14 à 51,51 g mg⁻¹ h⁻¹ pour la zéolithe HY(30)_A pour une concentration initiale de MM de 20 mg L⁻¹. Cette augmentation des constantes de vitesse d'adsorption indique que les molécules MM n'ont pas de difficulté à se déplacer de la couche limite vers la surface du solide et que l'adsorption se produit facilement. En effet la valeur du facteur d'équilibre R_w calculé pour les zéolithes modifiées est inférieur à 0,01 pour une concentration initiale en MM de 20 mg L⁻¹ tandis que pour les zéolithes mères, R_w est compris entre 0,1 et 0,01. Ce qui indique que l'équilibre est atteint plus rapidement dans le cas des zéolithes désaluminées. Les isothermes d'adsorption de tous les échantillons sont de type S, ce qui signifie que les interactions adsorbat-adsorbant sont très faibles, par conséquent, le mécanisme d'adsorption est coopératif. Néanmoins, la forme des zéolithes désaluminées évolue vers un type L, ce qui signifie que l'affinité adsorbat-adsorbant augmente et que la compétition avec les molécules d'eau diminue. Le taux

d'adsorption a augmenté de 83 à 99% après le traitement acide. Ce qui s'explique d'une part par l'augmentation du caractère hydrophobe des zéolithes et d'autre part, par la libération des pores bloqués par les EFAL.

La modification post-synthèse par traitement alcalin des zéolithes mordenite et beta a créé un réseau mésoporeux auxiliaire interconnecté au réseau microporeux existant avec préservation de la cristallinité de la charpente zéolitique. L'extraction partielle du silicium de la charpente induit la création de défauts structurels tels que les nids de silanols qui bloquent l'accès à la surface interne des zéolithes. Le traitement acide après désilication induit la dissolution sélective des espèces aluminiques extra-réseau (EFAL) et libère les pores boqués par les nids de silanols. La capacité d'adsorption des zéolithes est améliorée après traitement post-synthèse. La capacité d'adsorption la plus élevée pour la zéolithe mordenite est de 95%, obtenu avec l'échantillon MOR_A_B_0,2_A et la plus élevée pour la zéolithe beta est de 91%, obtenu avec l'échantillon beta_B_A. Le traitement acide après désilication améliore nettement les propriétés adsorptives des zéolithes Mordenite et beta.

Références

- [1] Milan Remko. *Theoretical study of molecular structure, pKa, lipophilicity, solubility, absorption, and polar surface area of some hypoglycemic agents*. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. 897 (2009) 73–82
- [2] Hugh M. Brown. *Mode of action, crop selectivity, and soil relations of the sulfonylurea herbicides*. Pesticide Science. 29 (1990) 263–281
- [3] Z. Tang, W. Zhang, Y. Chen. *Adsorption and desorption characteristics of monosulfuron in Chinese soils*. Journal of Hazardous Materials. 166 (2009) 1351–1356.
- [4] HE. Lebovitz. *Therapy for diabetes mellitus and related disorders*, 3rd ed. Alexandria (Virginia): American Diabetes Association. (1998)160–70.
- [5] G. Tchobrousky, G. Slama, R. Assan, et al. *Traité de diabétologie*. Paris : Ed. Pradel. (1990),713-26.
- [6] L. Caceres, M. Escudey, E. Fuentes, M. E. Baez. *Modeling the sorption kinetic of metsulfuron-methyl on Andisols and Ultisols volcanic ash-derived soils: Kinetics parameters and solute transport mechanisms*. Journal of Hazardous Materials. 179 (2010) 795–803.
- [7] V. Paixao, 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. 402 (2011) 59-68.
- [8] V. Paixao, A.P. Carvalho, J. Rocha, A. Fernandes, A. Martins. *Modification of MOR by desilication treatments: Structural, textural and acidic characterization*. Microporous Mesoporous Mater. 131 (2010) 350-357.
- [9] F. Thibault-starzyk, B. Gil, S. Aiello, T. Chevreau, J-P. Gilson. *In situ thermogravimetry in an infrared spectrometer : an answer to quantitative spectroscopy of adsorbed species on heterogeneous catalysts*. Microporous Mesoporous Mater. 67 (2004) 107-112
- [10] M. Guisnet, F. Ramôa Ribeiro. *Les zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse*. Édition EDP Sciences, 2006, p. 5, 6, 10, 29-56, 89, 90, 101.
- [11] A. Kuleyin. *removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite*. Journal of Hazardous Materials. 144 (2007) 307–315.
- [12] D.P. Serrano, R.A. Garcia, M. Linares, B. Gil. *Influence of the calcination treatment on the catalytic properties of hierarchical ZSM-5*.Catalysis Today. 179 (2012) 91– 101.

- [13] S. Ahmed, M.G. Rasul, R. Brown, M.A. Hashib. *Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review*. Journal of Environmental Management. 92 (2011) 311-330.
- [14] A.Tor, Y. Cengeloglu, M. Ersoz. *Increasing the phenol adsorption capacity of neutralized red mud by application of acid activation procedure*. Desalination. 242 (2009) 19–28.
- [15] R.I. Yousef, B. El-Eswed. *The effect of pH on the adsorption of phenol and chlorophenols onto natural zeolite*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 334 (2009) 92–99.
- [16] S.O. Ganiyu, C. Bispo, N. Bion, P. Ferreira, I. Batonneau-Gener. *Periodic Mesoporous Organosilicas as adsorbents for the organic pollutants removal in aqueous phase*. Microporous and Mesoporous Materials. 200 (2014) 117–123.
- [17] W. Mrozik, J. Stefanska, *Adsorption and biodegradation of antidiabetic pharmaceuticals in soils*. Chemosphere. 95 (2014) 281–288.
- [18] B. Koubaissy, G. Joly, I. Batonneau-Gener, P. Magnoux. *Adsorptive Removal of Aromatic Compounds Present in Wastewater by Using Dealuminated Faujasite Zeolite*. Ind. Eng. Chem. Res. 50 (2011) 5705–5713.
- [19] N. Chaouati, A. Soualah, M. Chater, *Adsorption of phenol from aqueous solution onto zeolites Y modified by silylation*. C. R. Chimie. 16 (2013) 222-228.
- [20] Z. Tanga, W. Zhang, Y. Chen, *Adsorption and desorption characteristics of monosulfuron in Chinese soils*. Journal of Hazardous Materials. 166 (2009) 1351–1356.
- [21] A. Pusino, M.G. Fiori, I. Braschi, C. Gessa, *Adsorption and Desorption of Triasulfuron by Soil*. J. Agric. Food Chem. 51(2003) 5350-5354.
- [22] J.V. Hay, *Chemistry of Sulfonylurea Herbicides*. Pestic. Sci. 29 (1990) 247–261
- [23] M. Shirmardi, A.H. Mahvi, B. Hashemzadeh, A. Naeimabadi, G. Hassani, M. Vosoughi Niri. *The adsorption of malachite green (MG) as a cationic dye onto functionalized multi walled carbon nanotubes*. Korean J. Chem. Eng. 30(2013) 1603-1608.
- [24] A. Lazartigues, M. Thomas, D. Banas, J. Brun-Bellut, C. Cren-Olivé, C. Feidt *Accumulation and half-lives of 13 pesticides in muscle tissue of freshwater fishes through food exposure*. Chemosphere. 91 (2013) 530–535.

- [25] M. Dogan, M. Alkan, A. Türkyilmaz, Y. Özdemir. *Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite*. Journal of Hazardous Materials. B 109 (2004) 141–148.
- [26] F.C. Wu, R.L. Tseng, S.C. Huang, R.S. Juang. *Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: A mini-review*. Chemical Engineering Journal. 151 (2009) 1–9.
- [27] W. Plazinski, W. Rudzinski, A. Plazinska. *Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review*. Advances in Colloid and Interface Science. 152 (2009) 2–13.
- [28] I. Batonneau-gener, A. Yonli, S. Hazael-pascal, J. P. Marques, J. M. Lopes, M. Guisnet, F. R. Ribeiro, S. Mignard. *Influence of steaming and acid-leaching treatments on the hydrophobicity of HBEA zeolite determined under static conditions*. Microporous and Mesoporous Materials 110 (2008) 480–487.
- [29] Chih-Huang Weng, Yi-Fong Pan. *Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay*. Journal of Hazardous Materials 144 (2007) 355–362
- [30] C. H. Giles, D. Smith, A. Huitson. *A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm*. I. Theoretical. J. Colloid Interface Science. 47 (1974) 755-765.
- [31] Xiaoying Jin, Bing Yu, Zuliang Chen, Joselito M. Arocena, Ronald W. Thring. *Adsorption of Orange II dye in aqueous solution onto surfactant-coated zeolite: Characterization, kinetic and thermodynamic studies*. Journal of Colloid and Interface Science. 435 (2014) 15–20
- [32] Lain-Chuen Juang, Cheng-Cai Wang, Chung-Kung Lee. *Adsorption of basic dyes onto MCM-41*. Chemosphere. 64 (2006) 1920–1928
- [33] A.O. Dada, A.P. Olalekan, A.M. Olatunya, O. Dada. *Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn^{2+} Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk*. IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC). Dec. 3 (2012) 38-45
- [34] M. Zarrouki. *Etude de l'adsorption dans un système liquide-solide : solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif*. Thèse de l'Ecole Nat. Sup. des Mines de St Etienne (1990) n° d'ordre 49 CD.
- [35] B. Koubaissy, G. Joly, P. Magnoux. *Adsorption and Competitive Adsorption on Zeolites of Nitrophenol Compounds Present in Wastewater*. Ind. Eng. Chem. Res. 47 (2008) 9558–9565.

- [36] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemienińska. *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603
- [37] K. Góra-Marek, K. Tarach, J. Tekla, Z. Olejniczak, P. Kuśtrowski, L. Liu, J. Martinez-Triguero, F. Rey. *Hierarchical Mordenite Dedicated to the Fluid Catalytic Cracking Process: Catalytic Performance Regarding Textural and Acidic Properties*. *J. Phys. Chem. C*, 118 (2014) 28043–28054.
- [38] S. Abello, A. Bonilla, J. Pérez-Ramirez. *Mesoporous ZSM-5 zeolite catalysts prepared by desilication with organic hydroxides and comparison with NaOH leaching*. *Appl. Catal. A*, 364 (2009) 191–198.
- [39] R. F. Lobo. *Introduction to the Structural Chemistry of Zeolites*. In “Handbook of Zeolite Science and Technology”, S. Auerbach, K. A. Carrado, P. Dutta (Eds.), Marcel Dekker, New York, 2003.
- [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) 249–275.

Conclusion générale et perspectives

L'élimination des polluants organiques par adsorption reste la méthode la moins coûteuse et la plus simple à élaborer, les zéolithes sont très prometteuses comme adsorbants car elles offrent plusieurs possibilités en termes de surface spécifique, de taille de pores, de rapport Si/Al, d'acidité et de stabilité thermique élevée. L'efficacité des zéolithes est liée à leurs surfaces spécifiques et au diamètre de leurs pores. Pour les adsorbats à petite taille la diffusion à travers les micropores des zéolithes ne pose pas de problème mais le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre dépend du réseau de la charpente zéolithique. Un réseau tridimensionnel permet d'avoir une accessibilité à la majorité des sites d'adsorption et offre la possibilité d'atteindre la capacité d'adsorption maximale en très peu de temps. Parmi les zéolithes à large pores, la zéolithe Faujasite HY offre cette possibilité grâce à son réseau tridimensionnel et ces ouvertures de pores. Dans le cas de cette zéolithe l'adsorbat n'est pas confronté à des contraintes diffusionnelles mais plutôt à la valeur des sites acide de Bronsted. Pour les polluants cationiques chaque site acide de Bronsted adsorbe une molécule de polluant, pour atteindre les capacités d'adsorption maximales les zéolithes à large pores et très acides sont les plus performantes. Dans le cas des molécules organiques volumineuses comme les produits phytosanitaires qui se trouvent dans les eaux usées, la diffusion à travers les micropores des zéolithes est très difficile à cause de leur grand diamètre. L'utilisation de zéolithes hiérarchiques contenant un réseau de mésopores auxiliaires interconnectés au réseau microporeux existant permet de réduire la restriction de diffusion qui se produit pour les molécules volumineuses à l'intérieur des micropores. Il existe une grande variété de méthodologies ascendantes et descendantes pour préparer les zéolithes hiérarchiques. La plus simple est l'approche descendante qui consiste en une modification post-synthèse de l'échantillon de zéolithe mère microcristalline par des traitements alcalins et /ou acides. Mais une structure dans laquelle la diffusion des molécules organiques usuelles ne peut s'effectuer que suivant une seule direction, comme c'est le cas pour la Mordenite, reste la plus sensible et la plus affectée par ce phénomène. Une modification de sa texture est nécessaire en vue d'améliorer ses performances adsorptives.

La Mordenite est dotée d'une charpente très solide, rendant l'extraction préférentielle du silicium par lavage à la soude plus complexe qu'avec d'autres zéolithes. L'extraction est d'autant plus difficile lorsque la zéolithe est riche en aluminium. Un traitement alcalin modéré n'est pas efficace pour une génération importante de mésopores dans une Mordenite de faible rapport Si/Al, des conditions plus drastiques s'imposent alors. La dissolution partielle de la charpente zéolithique génère des espèces extra-réseaux (EFAL), qui restent à la

surface de l'adsorbant. Un simple traitement acide peut les dissoudre, permettant une récupération de la porosité. Le traitement acide après traitement alcalin qui permet d'extraire l'aluminium de la charpente de la Mordenite s'est avéré plus efficace pour l'élimination de l'herbicide mésosulfuron-méthyle. La désalumination augmente l'hydrophobicité des zéolithes et dans le cas d'un polluant hydrophobe, la compétition avec les molécules d'eau est très importante c'est pourquoi la génération d'une mésoporosité auxiliaire n'est pas suffisante pour augmenter le taux d'adsorption et réduire le temps d'équilibre.

Pour les zéolithes avec un réseau tridimensionnel comme la Faujasite HY et la bêta le traitement alcalin permet de générer des mésopores avec des diamètres moyens importants mais la charpente de la Faujasite HY est moins rigide que celle de la Mordenite et la bêta. La désilication a donc conduit à une destruction partielle de sa charpente et donc à une réduction importante de sa surface spécifique. Par contre le traitement acide conduit à l'élimination des aluminiums extra-réseau ce qui augmente l'accessibilité à la surface interne et augmente l'hydrophobicité des zéolithes, ce qui conduit à une réduction du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre et permet une augmentation importante du taux d'adsorption. L'augmentation de l'hydrophobicité réduit la compétition avec les molécules d'eau et augmente l'accessibilité à la surface des zéolithes.

Le traitement post-synthèse des zéolithes est un moyen simple permettant d'améliorer les performances d'adsorption de ces matériaux en réduisant le temps d'équilibre et en augmentant la capacité maximale d'adsorption.

Perspectives :

A partir de ce travail, il serait intéressant de compléter l'étude par d'autres investigations :

- Caractériser les zéolithes modifiées par d'autres techniques, pour une meilleure connaissance de la nature, la localisation et de l'identité des espèces aluminium extra-réseau (EFAL), pour mieux appréhender leurs effets et les interactions qu'elles peuvent avoir avec les sites acides de Brønsted, la charpente zéolithique ainsi que les différents produits et réactifs ;
- Refaire les mêmes tests d'adsorption avec un système dynamique et tracer les courbes de perçage ;
- Etudier la régénération de ces matériaux pour déduire leur durée de vie et leur efficacité ;
- Refaire les tests d'adsorption avec une eau usée pour déterminer la sélectivité de ces zéolithes.

Publication 1:

Effect of Brønsted acidity of HFAU zeolites in adsorption of methylene blue and comparative study with bentonite

Journal of Environmental Health Science and Engineering, 16, 2 (2018) 239-247

T. Kasmi, A. Soualah, S. Mignard, I. Batonneau-Gener

Publication 2:

Effect of acid treated HY zeolites in adsorption of mesosulfuron-methyl

Journal of Environmental Health Science and Engineering, (2021) [DOI.10.1007/s40201-021-00698-7](https://doi.org/10.1007/s40201-021-00698-7)

T. Kasmi, A. Soualah, K. Kouachi, S. Mignard, I. Batonneau-Gener