

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE A.MIRA- BEJAIA



FACULTE DE TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

# MEMOIRE DE FIN DE CYCLE

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés

**Option**

*Génie des Procédés des Matériaux*

**Thème**

**Développement des nouveaux matériaux de  
type ZSM-5 à porosité hiérarchisée  
Application : Dépollution en solution aqueuse**

**Présenté par :**

M<sup>elle</sup> KHAROUNI Salima

M<sup>elle</sup> TADJA Tara-Imane

**Membres du jury :**

**Président :** M<sup>r</sup> M. BERKANI, Professeur à l'université de BEJAIA

**Examineur :** M<sup>me</sup> L. KHENNICHE, Maitre de conférences A à l'université de BEJAIA

**Promoteur :** M<sup>r</sup> A. SOUALAH, Professeur à l'université de BEJAIA

**Co-promoteur :** M<sup>r</sup> N. CHAOUATI, Maitre de conférences B à l'université de BLIDA

**Promotion : 2018-2019**

# *Remerciements*

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

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

Nous tenons à remercier les membres du jury qui ont acceptés d'examiner notre travail **M<sup>me</sup> KHENNICHE Lamia** et **M<sup>r</sup> le président BERKANI Madjid** et tout particulièrement les rapporteurs **M<sup>r</sup> SOUALAH Ahcène** et, **M<sup>r</sup> CHAOUATI Nouredine**,

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

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

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

*A deux chers partis bien trop tôt, à la mémoire de ma chère  
grand-mère Louisa et mon cher grand-père Douadi*

*A mes chers parents que j'aime énormément*

*A mes chères grand parents Saliha et Bachir que dieu vous  
garde pour moi*

*A mes frères et sœurs (Yassine et Mami, Nes et Lina) que  
dieux vous protège*

*A mes tantes (Ghania et Malika) et oncles*

*A mes cousins et cousine*

*A mes chers amis Barda, Sid-Ahmed et ma chère binôme  
adorée Tara*

*A tous mes amis(e)*

*K. Salima*

**À mes chers et merveilleux parents, pour tous leurs sacrifices,  
leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,**

**À mes adorables petit frère et petite sœur**

**Yanis et Anissa  
pour leur amour, leur tendresse,**

**À mon grand frère, ma belle-sœur et ma petite nièce**

**Islam, Nadia et Anna  
pour leur appui et leurs encouragements,**

**À mes meilleurs amis (e)**

**Anouar, Linda, Sonia  
Pour leurs soutiens infailibles,**

**À ma cher binôme « Salima »**

**Sans qui l'accomplissement de ce travail n'aurait pas été pareil,**

**Merci d'être toujours là pour moi.**

***T. Tara***

## **LISTE DES ABRÉVIATIONS**

BET	Brunauer-Emett-Teller
BM	Bleu de Méthylène
D-R	Dubin-Raduskevich
DRX	Diffraction des Rayons X
CEC	La capacité d'échange cationique
EDTA	Éthylène-Diamine-Tétra-Acétique
IRTF	Infrarouge a Transformé de Fourier
IZA	International Zeolite Association
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique à Transmission
MFI	La zéolithe de type ZSM-5
rpm	Rotation Par Minute
UV	Ultra-Violet
ZSM-5	Zeolite Socony Mobil Five

## LISTE DES FIGURES

### Chapitre I

- Figure 1.** Bleu de méthylène
- Figure 2.** Structure chimique du bleu de méthylène
- Figure 3.** Classification des isothermes d'adsorption des gaz selon l'IUPAC
- Figure 4.** Différentes boucles d'Hystérésis
- Figure 5.** Classification de Giles des isothermes
- Figure 6.** Les sous-groupes de chaque classe
- Figure 7.** Classification de Lyklema des isothermes d'adsorption en phase liquide
- Figure 8.** Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain
- Figure 9.** La première zéolithe naturelle mise en évidence, la stilbite
- Figure 10.** Représentation de la liaison des unités primaires qui construisent une zéolithe
- Figure 11.** Répartition mondiale des principales utilisations de zéolithes synthétiques en 2013
- Figure 12.** Structure de la zéolithe MFI
- Figure 13.** Représentation du processus de désalumination par voie humide
- 

### Chapitre II

- Figure 1.** Montage à reflux.
- Figure 2.** Processus de calcination
- Figure 3.** Récapitulatif des différents traitements effectués pour préparer les différentes zéolithes.
- Figure 4.** Diffractomètre à rayon X Rigaku MiniFlex.
- Figure 5.** Transformée linéaire BET.

- Figure 6.** Représentation du t-plot (Volume poreux en fonction de l'épaisseur).
- Figure 7.** Transformée linéaires de Dubinin-Raduskevich.
- Figure 8.** Agitateur-secoueur automatique de type Wisd SHO-2D
- Figure 9.** Centrifugeuse Hettich modèle -EAB20
- Figure 10.** Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène par NH<sub>4</sub>-ZSM-5 (C=5mg/L)
- 

### **Chapitre III**

#### **Partie I**

- Figure 1.** Diffractogrammes des différentes zéolithes de type MFI.
- Figure 2.** Images MEB de la ZSM-5.
- Figure 3.** Images MET des différents échantillons.
- Figure 4.** Isotherme de physisorption de N<sub>2</sub> sur la H-ZSM-5.
- Figure 5.** Spectres IRTF des différents échantillons.

#### **Partie II**

- Figure 1.** Évolution de la quantité du colorant adsorbée en fonction du temps à faible concentration ( $C_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{ph}=6$ ,  $T_{\text{amb}}$ ), a) Zéolithes mères ; b) Zéolithes désilicés ( $[\text{NaOH}]=0,2$  ;  $T=70^\circ\text{C}$ ) ; c) Zéolithes désilicés ( $[\text{NaOH}]=0,4$  ;  $T=85^\circ\text{C}$ )
- Figure 2.** Évolution de la quantité du colorant adsorbée en fonction du temps à moyennes concentrations ( $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{ph}=6$ ,  $T_{\text{amb}}$ ), a) Zéolithes mères ; b) Zéolithes désilicés ( $[\text{NaOH}]=0,2$  ;  $T=70^\circ\text{C}$ ) ; c) Zéolithes désilicés ( $[\text{NaOH}]=0,4$  ;  $T=85^\circ\text{C}$ )

- Figure 3.** Évolution de la quantité du colorant adsorbée en fonction du temps à fortes concentrations ( $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{ph}=6$ ,  $T_{\text{amb}}$ ), a) Zéolithes mères ; b) Zéolithes désilicés ( $[\text{NaOH}]=0,2$  ;  $T=70^\circ\text{C}$ ) ; c) Zéolithes désilicés ( $[\text{NaOH}]=0,4$  ;  $T=85^\circ\text{C}$ )
- Figure 4.** Évolution de la quantité adsorbée et du % d'adsorption en fonction de la dose de l'adsorbant de la  $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ . Conditions : agitation de 100 prm ; la durée de l'expérience est de 24h et  $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ .
- Figure 5.** Évolution de la quantité adsorbée et du % d'adsorption en fonction de la concentration initiale du BM sur les différents adsorbants. Conditions : dose de l'adsorbant =  $0.5 \text{ g L}^{-1}$  ; agitation de 100 rpm ; la durée de l'expérience est de 24h.
- Figure 6.** Effet du pH sur l'équilibre d'adsorption de la  $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ . Conditions : dose de l'adsorbant =  $0,5 \text{ g/l}$  ; agitation de 100 prm, la durée de l'expérience est de 24 h et  $C_0 = 50 \text{ mg. L}^{-1}$ .
- Figure 7.** Effet de la température sur l'équilibre d'adsorption de la  $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ . conditions: dose de l'adsorbant =  $0.5 \text{ g L}^{-1}$  ; agitation de 100 prm, la durée de l'expérience est de 24 h et  $C_0 = 50 \text{ mg. L}^{-1}$ .
- Figure 8.** Effet de la force ionique sur l'équilibre d'adsorption de la  $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ . conditions: dose de l'adsorbant =  $0.5 \text{ g L}^{-1}$  ; agitation de 100 prm, la durée de l'expérience est de 24 h et  $C_0 = 50 \text{ mg. L}^{-1}$ .
- Figure 9.** Effet de la hiérarchisation et du cation de compensation sur la capacité d'adoption et le taux d'abattement du BM.
- Figure 10.** Isothermes d'adsorption du BM sur les différentes zéolithes.
- Figure 11.** Isothermes d'adsorption du BM sur la  $\text{Na-ZSM-5}$  (0,4/85) régénérée.



## Liste des tableaux

### Chapitre I

---

**Tableau 1.** Principaux groupements chromophores et auxochromes des colorants organiques

**Tableau.2.** Principales caractéristiques physico-chimiques du bleu de Méthylène

**Tableau 3.** Différences entre adsorption chimique et adsorption physique

**Tableau 4.** Caractéristiques de certaines zéolithes.

### Chapitre II

---

**Tableau 1.** Principales caractéristiques de la zéolithe ZSM-5.

**Tableau 2.** Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.

### Chapitre III

---

#### Partie I

**Tableau 1.** Pourcentages de cristallinité et taille des cristallites des différents échantillons

**Tableau 2.** Propriétés texturales de H-ZSM-5

**Tableau 3.** Rapport Si/Al des différentes zéolithes.

#### Partie II

**Tableau 1.** Constantes des différents modèles cinétiques.

**Tableau 2.** Paramètres thermodynamique de l'adsorption de BM.

**Tableau 3.** Résultats obtenues par les trois modèles d'adsorption.

**Tableau 4.** Quantité adsorbé maximale théorique et expérimentale.

# ***Sommaire***

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

## **Chapitre I**

I. Colorants .....	3
I.1. Classification des colorants .....	4
I.2 Applications des colorants .....	4
I.3 Pollution par les colorants.....	5
I.3.1 La toxicité aiguë.....	5
I.3.2 La toxicité chronique.....	6
I.4 Le Bleu de Méthylène .....	7
I.4.1 Toxicité du bleu de méthylène .....	8
I.5. Procédés d'élimination des colorants.....	9
I.5.1 Le traitement biologique.....	9
I.5.2 Le traitement chimique.....	9
I.5.3 méthodes d'oxydation chimiques .....	9
I.5.4 Filtration membrane .....	10
I.6 Élimination par adsorption .....	10
I.6.1 Types d'adsorption .....	11
I.6.1.1 Adsorption chimique.....	11
I.6.1.2 Adsorption physique .....	11
I.6.2 Principaux facteurs influençant l'adsorption .....	12
I.6.3 Capacité d'adsorption.....	12
I.6.4 Isothermes d'adsorption.....	12
I.6.4.1 Système gaz-solide.....	13
I.6.4.2 Adsorption de solutés en phase liquide .....	15
I.7 Adsorption par échange ionique .....	18
I.8 Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	19
I.8.1 Modèle pseudo-premier ordre .....	19
I.8.2 Modèle pseudo-second ordre .....	20
I.8.3 Modèle de diffusion intra particulaire .....	21
I.9 Modélisation des isothermes d'adsorption .....	21

I.9.1 Modèle de Langmuir .....	21
I.9.2 Modèle Freundlich.....	22
I.9.3 Mod2le Dubnin-Raduskevich (D-R) .....	23
I.10 Les Zéolithes .....	24
I.10.1 Qu'est-ce qu'une zéolithe.....	24
I.10.2 Structures .....	28
I.10.3 Propriétés et utilisation des zéolithes .....	29
I.10.3.1 Principale utilisation .....	29
I.10.4 La zéolithe ZSM-5.....	29
I.11 Modification des zéolithes : Traitement post synthèse .....	30
I.11.1 Désalumination .....	30
I.11.2 Désilication.....	31
I.11.3 Échange ionique.....	32

## **CHAPITRE II**

II. Matériels et réactifs utilisés.....	39
II.1 Zéolithe .....	39
II.2 Bleu de méthylène .....	39
II.4 Modification des zéolithes .....	40
II.4.1 Désilication .....	40
II.4.2 Échange du cation de compensation de la zéolithe.....	41
II.5 Techniques de caractérisation .....	42
II.5.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) .....	43
II.5.2 Analyse par microscopie électronique à balayage et à transmission (MEB et MET) ...	43
II.5.3 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) .....	44
II.5.4 Caractérisation par adsorption-désorption d'azote à 77 K.....	44
II.5.4.1 Méthode Brunauer-Emett-Teller (BET) .....	44
II.5.4.2 Méthode du t-plot.....	45
II.5.4.3 Méthode Dubinin-Raduskevich (D-R) .....	46
II.5.4.4 Méthode Barrett–Joyner–Halenda (BJH) .....	47
II.6. Application : Adsorption .....	48
I.6.1 Protocole .....	48
II.6.2 Analyse de la concentration du bleu de méthylène.....	49

## CHAPITRE III

### PARTIE I

III. Structure et morphologie.....	52
III.1 Structure .....	52
III.2 Morphologie .....	53
III.2.1 La microscopie électronique à balayage (MEB) .....	53
III.2.2 La microscopie électronique à transmission (MET) .....	53
III.3 Texture.....	55
III.4 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) .....	56
III.4.1 Groupements de structures .....	57
III.4.2 Groupements hydroxyles .....	57
III.5 Composition.....	57

### PARTIE II

III.1 Cinétique d'adsorption .....	59
III.1.1 À faibles concentrations ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ) .....	59
III.1.2 À moyennes concentrations ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) .....	60
III.1.3 À fortes concentrations ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) .....	61
III.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	62
III.3 Effet des paramètres expérimentaux.....	64
III.3.1 Effet de la masse de l'adsorbant .....	64
III.3.2 Effet de la concentration initiale du bleu de méthylène .....	66
III.3.3 Effet du ph .....	66
III.3.4 Effet de la température .....	68
III.3.5 Effet de la force ionique.....	69
III.4 Effet de la hiérarchisation et du cation de compensation sur la capacité d'adsorption ....	70
III.5 Équilibre d'adsorption .....	71
III.5.1 Isothermes d'adsorption.....	71
III.5.2 Modélisation de l'équilibre d'adsorption.....	73
III.6 Régénération des adsorbants .....	74
CONCLUSION .....	78

# ***Introduction générale***

## INTRODUCTION

La pollution de l'air, des eaux et des sols par certains produits chimiques d'origine industrielle (CO<sub>2</sub>, hydrocarbures, phénols, colorants...) ou agricole (pesticides, engrais...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale. La prise de conscience à l'échelle planétaire de la fragilité de l'équilibre de notre écosystème, conduit à la mise en place d'une réglementation de plus en plus sévère par rapport aux utilisateurs mais de plus en plus juste et nécessaire si on souhaite conserver cet équilibre.

Comme l'industrie textile, agricole, pharmaceutique pour ne citer que celles-ci, utilisent fortement des colorants, des pesticides et des médicaments, etc. Ces substances constituent une source de contamination et suscitent à l'heure actuelle plusieurs études sur la dépollution en solution aqueuse. Compte tenu de la qualité variable de ces eaux, la réduction de ces micropollutions organiques par différentes techniques comme adsorption sur charbon actif est restée pendant longtemps et jusqu'à ce jour la méthode la plus utilisée et la plus efficace. Bien que ce matériau présente de nombreux avantages (fort pouvoir adsorbant dû essentiellement à sa grande surface spécifique), la remise en cause de la pré-oxydation chimique par le chlore ainsi que le coût engendré par la régénération périodique des matériaux ont conduit, depuis les années 1980, de nombreux laboratoires de différents horizons à s'intéresser à la recherche de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels. C'est ainsi qu'ont été utilisés des matériaux comme les argiles, les tufs, les cendres volcaniques et surtout les zéolithes naturelles ou synthétiques dans certains domaines comme la catalyse et le traitement des effluents.

Les zéolithes sont des adsorbants performants pour les molécules de petites tailles. Certains polluants organiques retrouvés dans les eaux de surfaces tels que les produits phytosanitaires ou colorants sont des molécules volumineuses. Les capacités d'adsorption et de diffusion de ces molécules sont donc fortement limitées dans les micropores des zéolithes. Les zéolithes hiérarchisées obtenues par traitement alcalin ou steaming possèdent un réseau de pores secondaire plus large interconnecté au réseau microporeux existant permettant l'accès à des molécules plus volumineuses.

C'est dans cet objectif que se situe notre travail et qui est scindé en trois chapitres : *Introduction générale*

Le premier chapitre est consacré à la présentation du contexte de l'étude. Un état de l'art sur les adsorbants et les colorants est également présenté.

Le deuxième chapitre présente les méthodes de préparation des adsorbants (zéolithes hiérarchisées), la description du montage expérimental utilisé pour les tests d'adsorption ainsi que les différentes techniques de caractérisation.

Le troisième chapitre, la partie une regroupe les résultats obtenus sur la caractérisation des adsorbants préparés et leurs discussions tandis que la partie deux est consacré aussi à la présentation des résultats sur l'élimination du bleu de méthylène et elle est structurée essentiellement en deux sous parties :

La première aborde la cinétique afin de fixer le temps d'équilibre d'adsorption l'évaluation de l'effet de différents paramètres afin de se mettre dans des conditions optimales (pH, dose de l'adsorbant concentration initiale de colorant et la température).

La deuxième est consacrée aux tests d'adsorption du bleu de méthylène et par conséquent l'établissement de différentes isothermes afin de comprendre au mieux le comportement du couple adsorbât-adsorbant et surtout connaître les performances d'adsorption du solide préparé.

Enfin, en conclusion, nous ferons le bilan des acquis de ce travail et nous proposerons quelques perspectives.

# ***CHAPITRE I : étude bibliographique***

*Ce chapitre bibliographique a pour but de cadrer le sujet et de donner un certain nombre de renseignements relatifs à la problématique du sujet traité.*

*Dans un premier temps, nous donnerons quelques généralités sur les colorants, leurs impacts sur l'environnement et la santé ainsi quelques méthodes de traitement des effluents contenant ces colorants.*

*Ensuite, nous présenterons les grands types des solides appliqués à la dépollution en solution aqueuse en l'occurrence les zéolithes.*

*Enfin, une synthèse bibliographique est menée sur les zéolithes étudiées (la ZSM-5 ainsi que ses dérivées obtenues par traitement post-synthèse).*

## I. Colorants

La croissance démographique mondiale a contraint diverses industries à accroître la synthèse, la production des produits accompagnant la formulation du produit de consommation final. Divers secteurs tels que l'industrie textile et les industries cosmétiques ont influencé la production de ces substances, générant ainsi leur omniprésence dans l'environnement. Pour les matières colorantes, elles se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores [1,2]. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau 1, donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons  $\pi$  conjuguées ou des complexes de métaux de transition. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre les niveaux d'énergie propres à chaque molécule [3].

**Tableau 1.** Principaux groupements chromophores et auxochromes des colorants organiques [2].

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

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre ainsi qu'un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles, sur lesquels il est appliqué : résistance à l'abrasion, stabilité à la photolyse, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité d'un colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère

acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [4].

### I.1 Classification des colorants

Les colorants sont classifiés par rapport aux structures chimiques des colorants et des méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc...) [5]. Contrairement à l'usage établi en chimie organique, la terminologie employée dans le domaine des colorants n'obéit à aucune règle absolue. Une classification rationnelle des matières colorantes organiques présente de grandes difficultés. Certains auteurs regroupent ces colorants d'après leur constitution chimique, en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent : groupement azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine [6] ; d'autres les regroupent d'après les diversités des technologies d'application : colorants anioniques (acides, à mordant-acide, directs, réactifs, de cuve, colorants au soufre) ou cationiques (basiques) [6], un exemple de colorant cationique : le bleu de méthylène pris dans notre cas comme polluant modèle.

### I.2 Applications des colorants

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

#### I.2.1 Industrielles

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un secteur capital de la chimie. Les colorants ont pour but d'améliorer l'aspect des produits mis sur le marché. Ils sont employés pour la teinture des fibres textiles, l'industrie textile reste l'un des principaux secteurs d'utilisation. Les supports naturels (soie, coton, laine) valorisent admirablement ces colorants et offrent aux coloristes un vaste champ de possibilités [7].

Alors, l'industrie des colorants constituent un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement dans :

- L'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaires, de décoration, du bâtiment du transport, textiles à usage médicale...)
- L'industrie de matières plastiques (pigments) ;
- L'imprimerie (encre, papier) ;
- L'industrie des cosmétiques et agroalimentaire ;

- La fabrication des carburants et des huiles ;
- L'industrie pharmaceutique (colorants) ;
- L'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques ... les enduits ;

### I.2.2 Alimentaires

L'utilisation des colorants dans le domaine alimentaire est très variée. Ils permettent de renforcer la couleur d'un produit mais leur usage est réglementé par une législation stricte et rigoureuse.

L'industrie alimentaire mondiale utilise une quantité de plus en plus importante de colorants naturels ou artificiels (en France, de 100 à 150 t par an), notamment dans les conserves, les confiseries, les boissons, mais aussi dans les fruits et légumes, les matières grasses (huiles, beurre, fromages) et le sucre.

Ils servent aussi à préparer des peintures, des vernis et trouvent un emploi comme additifs de produits alimentaires (Une alimentation sans additifs est désormais inconcevable). Les aliments à l'état brut paraîtraient aux yeux des consommateurs comme « moins bons ». La couleur, l'aspect de la nourriture ont une influence psychologique sur le goût perçu des aliments [8].

### I.3 Pollution par les colorants

La qualité de l'eau se dégrade par la présence dans les effluents de substances organiques et minérales souvent toxiques. De récentes estimations indiquent qu'environ 12 % des colorants produits disparaissent au cours des transactions commerciales et 20 % pendant les opérations du procédé industriel de coloration [9]. Cette quantité de colorant perdue se retrouve le plus souvent dans l'atmosphère ou dans le milieu marin. Certains colorants causent de sérieux problèmes à l'environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité [10].

#### I.3.1 Toxicité aiguë

**Eutrophisation** : Sous l'action des micro-organismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité très importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique

et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

**Sous-oxygénation** : Lorsque des charges importantes de matières organiques sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan [11], estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

**Couleur, turbidité, odeur** : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al [12] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de  $5 \cdot 10^{-6} \text{ g L}^{-1}$ . En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

### I.3.2 Toxicité chronique

**La persistance** : les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradation biologique naturelle [13]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés ;
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques ;
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants ;
- Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

**Bio-accumulation** : Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

**Cancer** : si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [14]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [15], leuco-dérivés pour les triphénylméthanes [16].

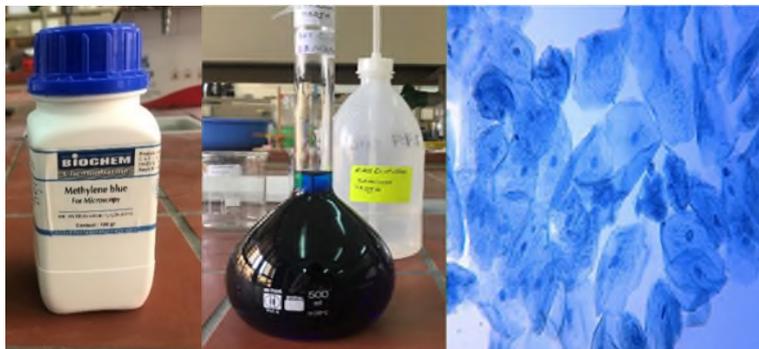
**Sous-produits de chloration (SPC) :** le chlore utilisé pour éliminer les micro-organismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanés (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de  $\text{mg L}^{-1}$  [17]. Les SPC sont responsables du développement du cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [18,19].

### I.4 Bleu de Méthylène

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant azinique (thiazine) de la famille basique ou cationique, aussi appelé chlorure de bis-(diméthylamino) - 3,7 phenazathionium (*Figure.1*). Les dérivés du bleu de méthylène sont : Azure de méthylène  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SO}_2$ , violet de méthylène  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SO}$ , rouge de méthylène  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}$ , 2(HCl), la base libre du bleu de méthylène  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SOH}$ . Le bleu de méthylène est utilisé intensivement dans différents domaines tels que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Parmi les usages du bleu de méthylène, en voici quelques-uns [20].

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

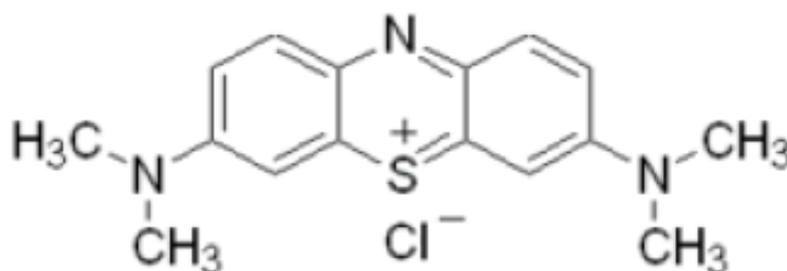
L'adsorption du bleu de méthylène est utilisée depuis longtemps en vue d'évaluer les performances du charbon actif avant son emploi dans une installation d'épuration des eaux. C'est une molécule qui est utilisée aussi pour tester le pouvoir adsorbants des solides [21-22], et pour déterminer leur surface spécifique [23]. Elle est ainsi choisie comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne.



**Figure 1.** Bleu de méthylène

**Tableau 2.** Principales caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène [24]

<b>Dénomination</b>	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic blue 9 (C.I.)
<b>Appellation chimique</b>	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium
<b>Famille</b>	Colorant basique
<b>Formule brute</b>	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> SCl
<b>Masse molaire (mg L<sup>-1</sup>)</b>	319,85
<b>Solubilité dans l'eau (g L<sup>-1</sup>) à 20°C</b>	40
<b>Point de fusion (°C)</b>	180
<b>PKa</b>	3,8
<b>λ<sub>max</sub>(nm)</b>	665 – 662

**Figure 2.** Structure chimique du bleu de méthylène [24]

#### I.4.1 Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser 7 mg kg<sup>-1</sup> [25]. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée [26].

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux. L'exposition aiguë à ce produit causera :

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanents aux yeux ;

- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque ;
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausées, transpiration prodigieuse, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains ;

### I.5 Procédés d'élimination des colorants

De nombreuses techniques de dépollution des eaux usagées des usines de colorant et de textiles ont été développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques on peut citer quelques procédés chimiques et physicochimiques :

#### I.5.1 Le traitement biologique

Le traitement biologique est utilisé pour détruire les composés organiques contenus dans l'eau. On distingue deux types de traitements : les systèmes aérobiques, dans lesquels l'eau est aérée avec de l'air comprimé (dans certains cas avec de l'oxygène), permettant l'oxydation de la matière organique par les micro-organismes en présence de l'oxygène dissous. Les systèmes anaérobiques fonctionnent en l'absence d'oxygène [27]. Dans ce cas, on utilise des bactéries en absence d'oxygène pour décomposer les substances organiques.

#### I.5.2 Coagulation-floculation

**La coagulation** est un procédé dans lequel on ajoute des produits chimiques à l'eau pour réduire les forces qui stabilisent les particules en suspension. Cette déstabilisation donne la possibilité aux matières en suspension de former des liaisons entre-elles, permettant ainsi leur élimination par le procédé de floculation. La coagulation est utilisée pour réduire la turbidité et pour la clarification de l'eau. Les agents de coagulation peuvent être inorganiques (sulfate ou chlorures de fer, des sulfates ou chlorures d'aluminium) ou des polymères organiques [28].

**La floculation** est de l'agglomération de petites particules et colloïdes pour former des flocons (des agrégats plus gros). Elle se produit immédiatement après la déstabilisation provoquée par les coagulants. On utilise une agitation lente pour faciliter le contact entre les particules déstabilisées, permettant ainsi la formation de flocons plus gros et plus denses, plus faciles à éliminer par filtration ou décantation [28].

#### I.5.3 Méthodes d'oxydation chimiques

C'est une classe de procédés chimiques qui impliquent l'utilisation d'agents oxydants, comme : l'ozone ( $O_3$ ), le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ), le permanganate de

Potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) et les agents de chloration ( $\text{Cl}_2$  et  $\text{HOCl}$ ) pour décomposer les polluants. L'oxydation par ces agents requiert fréquemment l'emploi de catalyseurs pour augmenter les vitesses de réactions à des niveaux acceptables. Ces catalyseurs peuvent être : un simple ajustement du pH, des rayonnements UV, des métaux de transition, des enzymes ou une variété d'autres catalyseurs comme : l'EDTA, un pH basique, des cations métalliques comme  $\text{Fe}^{2+}$  (réactif de Fenton) ou des enzymes naturelles comme la peroxydase est nécessaire pour augmenter les vitesses des réactions [29].

L'oxydation chimique est typiquement utilisée dans les situations où les composés organiques sont non biodégradables, toxiques ou inhibiteurs de l'activité microbienne. Elle est également utilisée pour la destruction des composés inorganiques comme les sulfites responsables des mauvaises odeurs [29].

### **I.5.4 Filtration sur membrane**

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation par perméation à travers une membrane, sous l'action d'un gradient de pression. La séparation se fait en fonction des tailles moléculaires des composés, mais aussi de leur forme, leur structure, leur polarisabilité, leur solubilité, de la présence de co-solutés, du matériau et de la configuration de la membrane, des paramètres opératoires, des phénomènes de colmatage, etc... Les techniques membranaires regroupent la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nano filtration (NF) et l'osmose inverse (OI). Parmi eux, l'ultrafiltration et nano filtration [30,31] sont des techniques efficaces pour l'élimination de toutes classes des colorants.

### **I.6 Élimination par adsorption**

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules contenues dans un fluide (gaz ou liquide) appelées adsorbats, se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs ou sites d'adsorption. L'adsorption est dite chimique ou physique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant [32].

Jusqu'à lors, l'adsorption sur charbon actif demeure la seule voie d'élimination efficace des polluants organiques à grande échelle. Ce procédé présente le double avantage de ne pas former de sous-produits potentiellement toxiques, sujets à réglementation et de ne pas générer de rejets secondaires, tels que les boues dues à l'utilisation du charbon actif en poudre ou les retentats issus des procédés membranaires. Toutefois, les charbons actifs sont difficilement régénérables et ne peuvent être réutilisés. Ils doivent être détruits par incinération, ce qui peut

provoquer d'autres sources de pollutions dans l'air [33]. Les zéolithes qui sont des polymères cristallins inorganiques peuvent remplacer les charbons actifs puisque ces solides ont une grande capacité d'adsorption. Ils peuvent être modulés à façon (variation de la taille des pores, de l'hydrophobicité, de l'acido-basicité...) et surtout sont facilement régénérables sous air et peuvent être ainsi recyclés et réutilisés.

### **I.6.1 Types d'adsorption**

#### **II.6.1.1 Adsorption chimique (ou chimisorption)**

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elle est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [34]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [35].

#### **II.6.1.2 L'adsorption physique (ou physisorption)**

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules peuvent s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol [35, 36]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible) [36]. La physisorption est rapide et réversible.

Les critères qui permettent de différencier l'adsorption physique de l'adsorption chimique sont rassemblés dans le tableau 3[37].

**Tableau 3.** Différences entre adsorption chimique et adsorption physique [37]

	Adsorption chimique	Adsorption physique
Nature des interactions	Liaisons fortes, grande affinité adsorbant/adsorbât, interactions de type covalentes	Liaisons faibles (forces de Van der Waals)
Quantité adsorbée	Déterminée par le nombre de sites de la surface (monocouche au maximum)	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés (multicouche)

Caractéristique du Phénomène	Spécifique	Non spécifique
Vitesse d'adsorption	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation	Rapide sauf s'il y a diffusion dans des micropores
Réversibilité du phénomène	Irréversible	Réversible
Mobilité des espèces Adsorbées	Limitée	Très grande
Influence de l'élévation de la température	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température

### **I.6.2 Principaux facteurs influençant l'adsorption**

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbé dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont [38] :

- Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique, fonctions superficielles... ;
- Les caractéristiques de l'adsorbé : polarité, solubilité, poids et saturation moléculaire... ;
- Les paramètres physiques : température, pH, la pression dans le cas de l'adsorption en phase gaz et des interactions adsorbé-solvant et adsorbant-solvant dans le cas de l'adsorption en phase liquide.

### **I.6.3 Capacité d'adsorption**

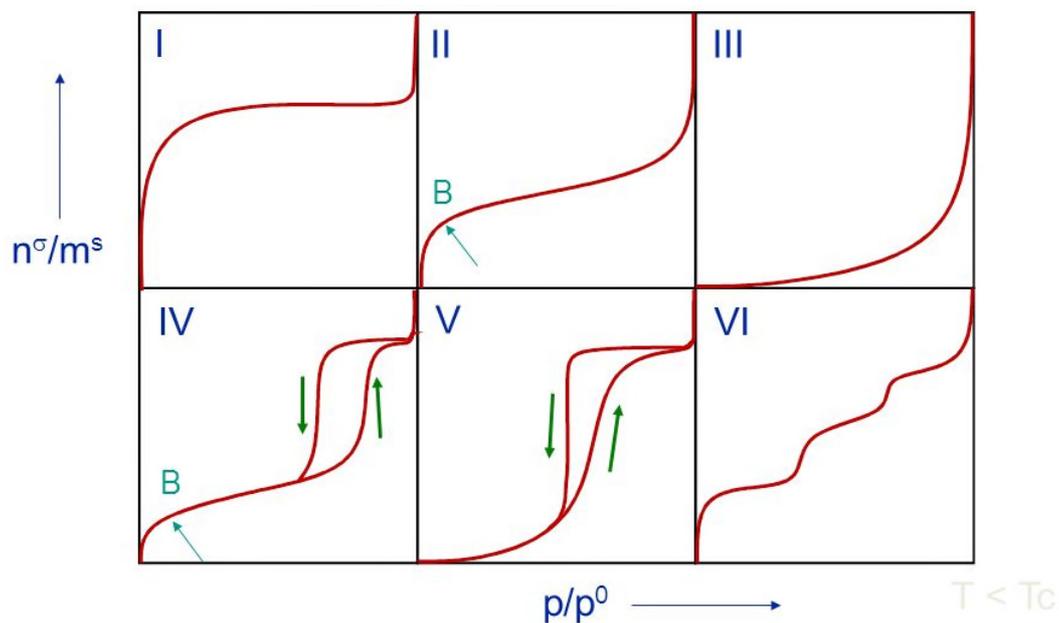
La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité), de l'adsorbé (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules...) et celles du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques...) [39].

### **I.6.4 Isothermes d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption sont très importantes pour la caractérisation de la surface et la porosité des adsorbants. Un léger changement dans le tracé de ces isothermes est indicateur de propriétés bien particulières. Il existe différentes formes d'isothermes d'adsorptions, elles sont tracées en représentant la quantité adsorbée par gramme de solide en fonction de la pression relative ( $P/P_0$ ) ou encore en fonction de la concentration à l'équilibre ( $C_e$ ) de la phase adsorbée dans le cas de l'adsorption en phase liquide [40].

### II.6.4.1 Système gaz-solide

Ces isothermes sont regroupées en six types selon la classification de l'IUPAC (Figure 3). Les cinq premiers types (I à V), ont été proposés par S. Brunauer, L.S. Deming et E. Teller en 1940. Le type VI, a été observé récemment [41]. Les isothermes de physisorption sont très utilisées pour la caractérisation texturale des solides poreux. Plusieurs informations tels que : la surface spécifique, la distribution moyenne de la taille des pores, la mésoporosité, la microporosité ainsi que le volume poreux totale.



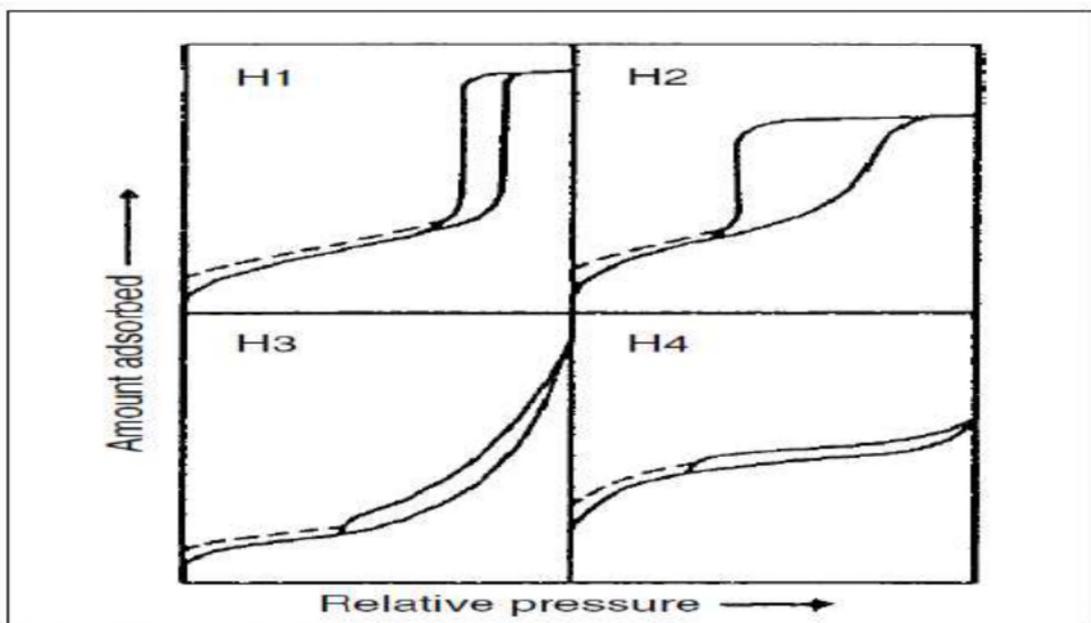
**Figure 3.** Classification des isothermes d'adsorption des gaz selon l'IUPAC.

- a. **Isotherme type I :** est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations et la forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches. Cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir dans lequel les sites d'adsorption sont considérés équivalents [42].
- b. **Isothermes types II :** La partie initiale de la courbe est aussi concave à l'axe des abscisses aux faibles pressions relatives puis elle devient parallèle à cet axe, indiquant la saturation de la surface par une monocouche moléculaire. Ensuite, l'allure devient convexe à l'axe de  $P/P_0$ , indiquant de la formation d'une multicouche d'épaisseur  $t$  qui augmente avec l'augmentation de  $P/P_0$ . Ce type d'isotherme est observé dans le cas des adsorbants non poreux ou macroporeux [41].

- c. **Isothermes de type III** : L'isotherme est convexe à l'axe de  $P/P_0$  sur toute la gamme des pressions relatives. Ce genre d'isotherme est observé dans le cas où les interactions adsorbant-adsorbant sont faibles (inférieures aux interactions adsorbant-adsorbant), ayant pour conséquence la formation de la multicouche avant la saturation de la monocouche [41]
- d. **Isotherme de type IV** : Ce type est similaire au type II, la différence réside dans le fait que les courbes d'adsorption et de désorption ne coïncident pas lorsque  $P/P_0$  est supérieure à 0,35 environ. Cela fait apparaître une boucle dite boucle d'Hystérésis, sa présence est due à la condensation capillaire du gaz adsorbé dans les mésopores de l'adsorbant. Les boucles d'Hystérésis sont exploitées pour sonder la méso porosité d'un solide [41].
- e. **Isotherme type V** : est associée à une adsorption couche par couche sur une surface hautement uniforme [43].

### Boucles d'Hystérésis

Une classification empirique des boucles d'Hystérésis a été proposée par l'IUPAC, basée sur la classification de De boer (*Figure 4*) [44].



**Figure 4.** Différentes boucles d'Hystérésis.

**La boucle d'Hystérésis de type H1** : est associée aux matériaux poreux dont les mésopores sont de forme cylindrique ou dans le cas des solides formés par empilement compacte de sphères uniformes.

**Le type H2** : est rencontré dans le cas des solides qui présentent une distribution hétérogène de la taille et de la forme des mésopores.

**Le type H3** : est observé lorsque le système adsorbant-adsorbé n'admet pas de limite d'adsorption même à pressions relatives très élevées, comme dans le cas des solides constitués d'agrégats non rigides de particules en feuillets.

**Le type H4** : est attribué aux solides ayant des pores sous forme de fentes, mais aussi il inclue des pores dans la région des micropores [41].

### II.6.4.2 Adsorption de solutés en phase liquide

L'adsorption en phase liquide se distingue par le fait qu'il y a toujours compétition entre le solvant et le soluté qui doit être prise en considération. L'adsorption d'un soluté à partir de l'interface liquide-solide est toujours évaluée par la mesure de la concentration du soluté avant et à l'équilibre pour déterminer la quantité adsorbée. L'isotherme d'adsorption est ensuite construit en représentant la quantité adsorbée par gramme en fonction de la concentration à l'équilibre ( $q_{\text{adsorbé}} = f(C_{\text{équilibre}})$ ) [41].

#### ❖ Isothermes de Giles

Il est admis que la forme de l'isotherme peut fournir une information quasi-quantitative sur la nature des interactions entre le soluté et l'adsorbant. La classification la plus utilisée pour l'adsorption d'un soluté dans une solution aqueuse est celle proposée par Giles et al [45] publiée en 1974 (*Figure 5*). On distingue quatre classes caractéristiques, basées sur la configuration de la partie initiale de la courbe (les classes S, L, H, C), les sous-groupes sont reliés au comportement à des concentrations élevées (*Figure 6*) [46, 47]. J. Lyklema [48], a proposé une autre classification basée sur celle de Giles (*Figure 7*).

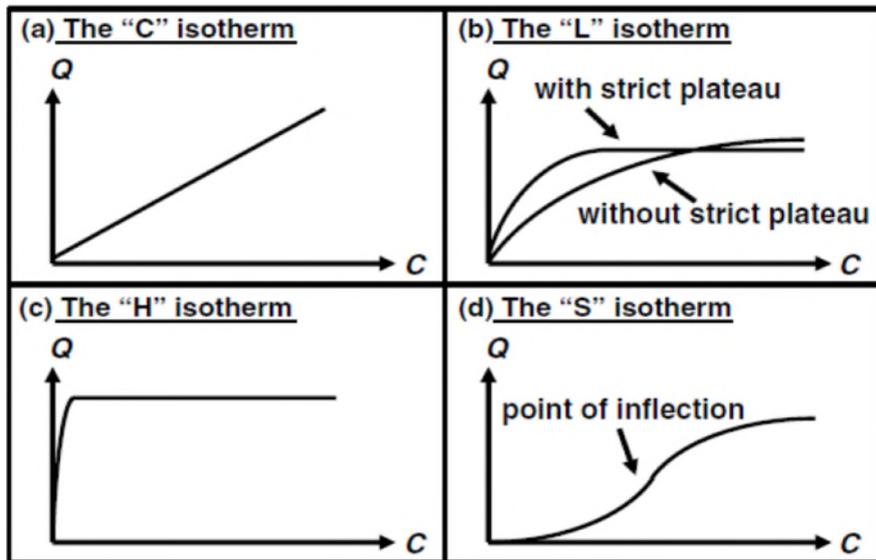


Figure 5. Classification de Giles des isothermes.

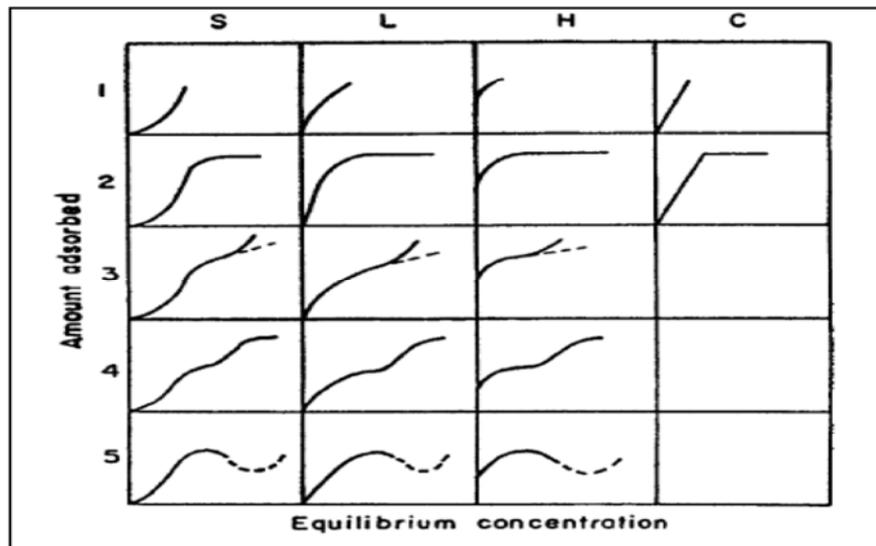


Figure 6. Les sous-groupes de chaque classe.

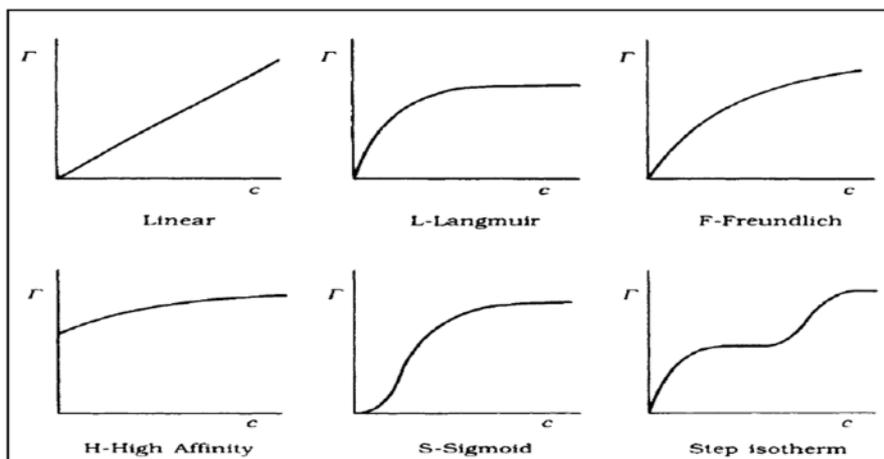


Figure 7. Classification de Lyklema des isothermes d'adsorption en phase liquide.

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [48] :

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

### a. Type C

La courbe est une droite qui passe par l'origine, indiquant que le rapport entre la concentration du soluté dans la solution et la quantité adsorbée par le solide reste constant à n'importe quelle concentration. Ce rapport est souvent appelé coefficient de distribution ( $K_d$ ) [49]. Ce genre d'isotherme est observé lorsqu'il y a pénétration du soluté à l'intérieur des micropores du solide. Cette linéarité est aussi observée dans la partie initiale de toute les isothermes décrivant l'adsorption sur une surface homogène, appelée domaine de validité de la loi d'Henry [50].

### b. Type H

C'est un cas particulier du type L, où l'adsorption aux faibles concentrations est très élevée (plus élevée que le type L). Cette différence réside dans le fait que le solide possède une très grande affinité vis-à-vis du soluté [49].

### c. Type L

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

- i) L'une est caractérisée par la présence d'un plateau, ce qui veut dire que le solide a une capacité d'adsorption limitée [49]. Cette variante est également appelée le type Langmuir selon la classification de Lyklema, qui décrit l'adsorption sur une surface homogène [50].

ii) La courbe n'admet pas de plateaux, donc le solide ne montre pas clairement une limite d'adsorption [49]. Ce type est aussi appelé le type F ou Freundlich selon la classification de Lyklema, qui caractérise l'adsorption sur une surface hétérogène [50].

En pratique il est souvent difficile de distinguer entre ces deux variantes car il est difficile de savoir si l'isotherme admet ou pas de plateaux [49].

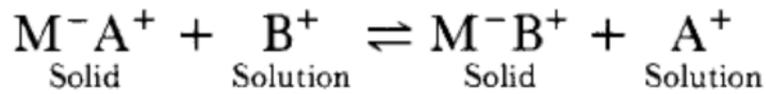
### d. Type S

La courbe est sigmoïdale donc possède un point d'inflexion. Ce type est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. L'adsorption des composés organiques apolaires dans un solvant polaire sur des argiles est un cas typique, où le système est caractérisé par de faibles interactions adsorbant-adsorbat. Au départ, l'adsorption est limitée par la grande concurrence avec le solvant mais lorsque la quantité adsorbée est suffisante, l'adsorption est plus facile grâce aux interactions adsorbat-adsorbat. C'est ce que l'on appelle l'adsorption coopérative (en anglais : cooperative adsorption). On observe aussi ce type dans le cas de l'adsorption des cations métalliques en présence de ligands solubles susceptibles de former des complexes qui ne s'adsorbent pas, ce qui fait qu'aux faibles concentrations l'adsorption est concurrencée par la complexation et lorsqu'il y a saturation des ligands l'adsorption se produit normalement [49].

## I.7 Adsorption par échange ionique

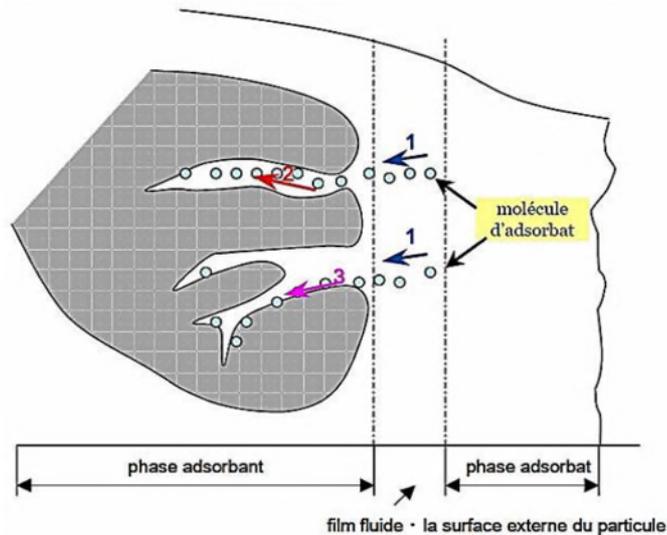
L'échange ionique et l'adsorption peuvent être considérées comme étant des processus similaires, puisque les phénomènes de transfert de masse de la phase fluide vers la phase solide sont les mêmes, ils sont essentiellement des processus de diffusion. L'échange d'ions un processus dans lequel les ions sont les espèces absorbées par opposition à l'adsorption, où les espèces électriquement neutres sont absorbées. Il est généralement admis que l'adsorption et l'échange d'ions peuvent être regroupés sous le terme « sorption » pour un traitement unifié dans des applications pratiques [51].

Une réaction d'échange d'ions peut être définie comme l'échange réversible d'ions entre une phase solide (l'échangeur d'ions) et une phase en solution, l'échangeur d'ions étant insoluble dans le milieu dans lequel l'échange est effectué. Si un échangeur d'ions  $M^+A^-$ , portant les cations  $A^+$  comme ions échangeables, est placé dans une phase aqueuse contenant des cations  $B^+$ , il se produit une réaction d'échange d'ions qui peut être représentée par l'équation suivante [52].



### I.8 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (*Figure 8*) [53].



**Figure 8.** Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain

1. Diffusion externe.
2. Diffusion interne dans la structure poreuse du solide (diffusion interne).
3. Diffusion de surface.

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

#### II.8.1 Modèle pseudo- premier ordre

C'est le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergren en 1898 [40]. Ce modèle considère l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif. L'équation différentielle de Lagergren qui régit la cinétique d'adsorption du 1<sup>er</sup> ordre est :

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

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

$$\ln (q_e - q_{ads}) = \ln (q_e) - k_1 t \dots\dots\dots(2)$$

La valeur de  $q_{ads}$  en  $mg\ g^{-1}$  est à l'instant  $t$  est, calculée à l'aide de la relation 3 :

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

Avec :

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

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

$C_0$  : Concentration initiale ( $mg\ L^{-1}$ ) ;

$C_t$  : Concentration résiduelle à l'instant  $t$  ( $mg\ L^{-1}$ ) ;

$q_{ads}$  : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en ( $mg\ g^{-1}$ ) ;

### II.8.2 Modèle pseudo- second ordre

Ce modèle Développé par Y.S. Ho et G. McKay en 1998 traduit l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée, le modèle pseudo-seconde-ordre suit l'équation 4 [40] :

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

Qui a pour solution :

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

Elle s'écrit aussi sous la forme linéarisée suivante :

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

$k_2$  : Constante de vitesse du second ordre ( $mg\ g^{-1}\ min^{-1}$ ).

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

Cette équation s'avère plus adaptée pour décrire les données expérimentales que le modèle pseudo-première-ordre pour de nombreux systèmes d'adsorptions [40].

### II.8.3 Modèle de diffusion intra particulaire

Comme les deux modèles précédents ne peuvent pas décrire exactement le mécanisme de diffusion, Weber et Morris [41] ont proposé un modèle théorique basé sur la diffusion intra particulaire, décrit par l'équation 7 :

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

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

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

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

### I.9 Modélisation des isothermes d'adsorption

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant [22]. Plusieurs théories ont été proposées pour décrire ces isothermes. Les trois isothermes les plus connus sont ceux de Langmuir, Freundlich et BET (modèle de Brunauer, Emmett et Teller). Les deux premiers modèles sont appliqués pour l'adsorption en monocouches. Par contre celui de BET est mieux adapté à l'adsorption en multicouches.

#### I.9.1 Modèle de Langmuir

La théorie de Langmuir permet de rendre compte d'isotherme d'adsorption de type I de. Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono-moléculaire d'un soluté à la surface d'un adsorbant. C'est un modèle simple qui est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

- L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;
- Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins [22].

Il est décrit par l'expression suivante :

$$q_{ads} = q_{max} \frac{bC_e}{1+bC_e} \dots\dots\dots (10)$$

Avec :

$C_e$  : Concentration à l'équilibre, exprimé en ( $mg\ L^{-1}$ ).

$q_{ads}$  : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg g<sup>-1</sup>).

$q_{max}$  : capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg g<sup>-1</sup>).

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

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

$$Q_{ads} = q_{max} b C_e$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le produit ( $b.C_e$ ) devient largement supérieur à 1 ce qui implique que  $q_{ads}$  tend vers  $q_{max}$ . La linéarisation de l'équation donne :

$$\frac{1}{q_{ads}} = \frac{1}{q_{max} b C_e} + \frac{1}{q_{max}} \dots \dots \dots (11)$$

On obtient l'équation d'une droite de pente  $1/q_{max}$  et d'ordonnée à l'origine  $1/(b.q_{max})$  [22].

### I.9.2 Modèle de Freundlich

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

$$q_{ads} = K_f C_e^{1/n} \dots \dots \dots (12)$$

$q_{ads}$  : quantité adsorbée par gramme du solide.

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

$K_f$  et  $1/n$  : constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis à vis d'un soluté donné. La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\ln q_{ads} = \ln K_f + 1/n \ln C_e \dots \dots \dots (13)$$

En traçant  $\ln q_{ads}$  en fonction de  $\ln C_e$ , on obtient une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_f$  [19]. La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de  $1/n$  et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide. Selon la valeur de  $1/n$ , différents allures des isothermes qui ont été définies auparavant ; ainsi on distingue :

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

- $1/n \ll 1$  l'isotherme de **type H**.

Plus  $1/n$  est important plus le soluté a de l'affinité pour l'adsorbant [22,44].

#### d. Modèle de Dubinin-Raduskevich (D-R)

L'équation de D-R est l'une des équations les plus simples et utiles pour la description de l'équilibre et les capacités d'adsorption des vapeurs des composés organiques sur des charbons actifs commerciaux. Ce modèle est basé sur la théorie du potentiel d'adsorption de Polanyi. Dubinin suppose que l'adsorption dans les micropores se produit par le remplissage de leur volume non pas couche par couche [48]. Pour l'adsorption en solution aqueuse, ce modèle est utilisé pour déterminer le type d'adsorption (physique ou chimique) [37] :

$$q_{ads} = q_{max} \exp(-\beta \epsilon^2) \dots \dots \dots (14)$$

$$\epsilon = RT \ln (C_s/C_e) \dots \dots \dots (15)$$

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

$\beta$  : constante reliée à l'énergie d'adsorption (mol<sup>2</sup>/kJ<sup>2</sup>) ;

R : constante des gaz parfaits 8,31 x 10<sup>-3</sup> kJ/mol K) ;

T : température (K) ;

$\epsilon$  : potentiel de Polanyi ou potentiel d'adsorption (kJ/mol) ;

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

$C_e$  : concentration du soluté à l'équilibre.

La linéarisation de cette équation (équation 6) permet de déterminer les paramètres  $q_{max}$  et  $\beta$ . Le paramètre  $q_{max}$  représente la quantité nécessaire pour le remplissage des micropores de l'adsorbant. Le potentiel d'adsorption  $\epsilon$  varie en fonction de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat [49].  $\epsilon$  est considéré comme étant le travail nécessaire pour ramener une mole de molécules de l'infini (de la solution) vers la surface du solide [50]. La constante  $\beta$  permet de déterminer l'énergie libre d'adsorption E (kJ/mol), sa valeur nous donne une information sur le type d'adsorption. Si  $E < 8$  kJ/mol cela veut dire que l'adsorption est physique, si elle est comprise entre 8 et 16 kJ/mol l'adsorption se fait par échange ionique et si E est supérieure à 16 KJ/mol l'adsorption est chimique [37].

$$\ln q_{ads} = \ln q_{max} - \beta \epsilon^2 \dots \dots \dots (16)$$

$$E = (2\beta)^{-1/2} \dots \dots \dots (17)$$

Actuellement, il s'avère que la technique d'adsorption est efficace pour l'élimination de colorants des eaux usagées de l'industrie textile. L'utilisation du charbon actif comme adsorbant est toujours très efficace en raison de sa surface spécifique, sa structure microporeuse, sa capacité d'adsorption élevée et sa réactivité extérieure importante [46]. Cependant son coût de production croissant et sa régénération ou réutilisation très coûteuse, sont des facteurs qui ont poussé les chercheurs à examiner d'autres adsorbants peu coûteux et facilement régénérables [23].

### I.10 Les Zéolithes

Les zéolithes sont des matériaux qui se démocratisent un peu plus chaque jour. En effet, nous les retrouvons dans de nombreuses utilisations quotidiennes, comme dans les lessives ou même dans les litières pour animaux, mais également lorsqu'il s'agit de décontaminer des effluents pollués par la radioactivité, via leur propriété intrinsèque d'échange d'ions. C'est sans parler de « l'explosion » des découvertes de nouvelles structures par la commission Internationale IZA ces dernières années, structures très utiles pour catalyser certaines transformations chimiques. À ce jour, c'est plus de 200 (229 structures découvertes à ce jour et une infinité de possibilités) structures qui ont été décrites mais ce sont bien des centaines de milliers de possibilités d'assemblages architecturaux que nous offrent les zéolithes. Bien que les lessives et la pétrochimie consomment le plus de zéolithes en termes de tonnage, c'est la chimie fine qui offre la plus large gamme de possibilités d'utilisations, en tant que filtres, réservoirs et surtout catalyseurs. Les zéolithes permettent des avancées scientifiques considérables dans le respect des contraintes environnementales, primordiales à notre époque [54].

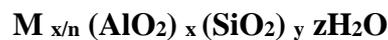
#### I.10.1 Qu'est-ce qu'une zéolithe ? Histoire et structure

Décrite pour la première fois en 1756 par le suédois A. F. Crønsted [55] la stilbite (*Figure 9*), issue du basalte, est la première structure zéolitique identifiée. La zéolithe, du grec « zein » : bouillir et « lithos » : pierre, littéralement la pierre qui bout, tire son nom d'une simple observation. En effet, sous l'effet de la chaleur, cette roche dégage de l'eau. Une zéolithe est constituée d'une charpente alumino-silicique qui se forme naturellement dans l'écorce terrestre dans des conditions géologiques et hydrothermales particulières. Généralement, la zéolithe brute, dite sédimentaire à tort car microcristalline, est une altération du verre volcanique.



**Figure 9.** La première zéolithe naturelle mise en évidence, la stilbite [56]

La formule empirique suivante représente la composition chimique élémentaire des zéolithes :



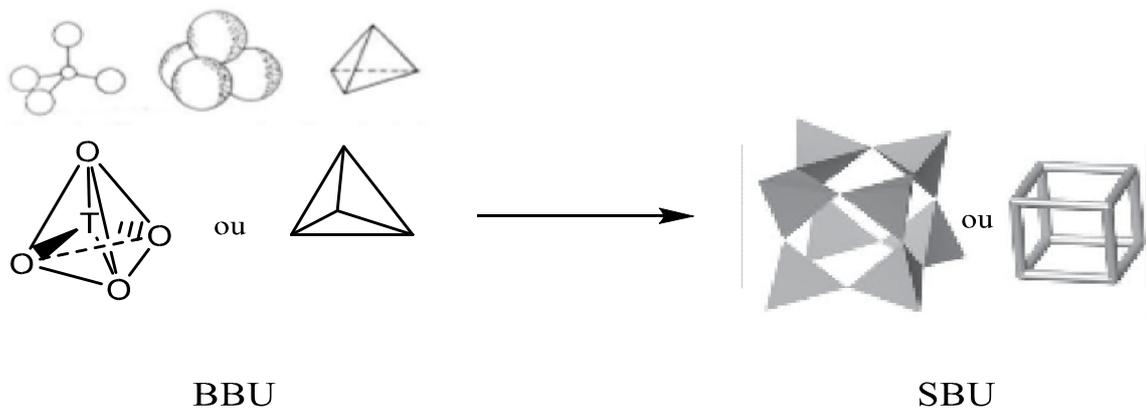
Où **M** représente le cation échangeable extra-réseau (soit un métal alcalin ou alcalino-terreux,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  ou un métal de transition,  $Ag^+$ ,  $Cu^{n+}$ ,  $Ni^{2+}$  ; soit un ammonium ; soit un proton) qui compense la charge négative associée aux espèces d'aluminium présentes dans la charpente cristalline. Chaque maille élémentaire du réseau cristallin comprend quant à elle : **n** charge cationique, **x** aluminium et **y** silicium. Par ailleurs, dans l'espace créé par cette architecture poreuse, on retrouve des éléments adsorbés, et notamment **z** molécules d'eau. L'eau et les cations extra-réseau sont retenus dans la structure par des interactions faibles (liaisons ioniques ou hydrogènes). Le ratio **y/x** représente le ratio Si/Al (**SAR**) et varie de cette manière :  $1 \leq Si/Al < \infty$  tout en respectant la loi de Loewenstein qui stipule que deux aluminates ne peuvent être adjacents à cause de la répulsion électrostatique naturelle entre leurs électrons [57]. Lorsque le SAR se rapproche de sa limite supérieure, un matériau parfaitement silicique est obtenu (ex : le silicate de structure MFI).

Même s'il est possible de modifier après synthèse (post-synthèse) la teneur en silicium et/ou en aluminium, comme par la méthode de désilication le SAR est principalement déterminé par les conditions de synthèse initialement définies. Il est important de souligner que plus ce ratio augmente, plus la zéolithe est stable en conditions hydrothermales mais également plus hydrophobe [58].

Structuralement, une zéolithe est un enchaînement de tétraèdres  $TO_4$ , généralement  $SiO_4^{4-}$  et  $AlO_4^{5-}$ , connectés par leurs oxygènes et qui s'arrangent entre eux pour former une structure microcristalline très poreuse à trois dimensions. En effet, ces tétraèdres ou unités primaires (**BBU** = basic building unit) s'auto-assemblent en unités secondaires (**SBU**s = secondary building units) pour former des polyèdres (**CBU**s = composite building units), tels

que des cubes ou des prismes hexagonaux (*Figure 10*) qui, une fois assemblés, constituent la charpente cristalline de la zéolithe. Cependant, tous les assemblages géométriques de tétraèdres n'engendrent pas une structure zéolithique. Il faut pour cela qu'ils intègrent des pores dont l'embouchure n-chaînon, où n représente le nombre de  $TO_4$ , doit posséder plus de 6 tétraèdres.

La IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) inclut d'ailleurs les zéolithes dans un sous-ensemble de matériaux microporeux ( $\varnothing < 2 \text{ nm}$ ) ou méso poreux ( $2 < \varnothing < 50 \text{ nm}$ ) possédant des espaces vides équitablement répartis dans la structure et de diamètre sphérique de plus de 0,25 nm chacun, et ce, jusqu'à 0,8 nm. [59]



**Figure 10.** Représentation de la liaison des unités primaires qui construisent une zéolithe [60,61]

D'un point de vue organisationnel, les zéolithes contiennent des pores qui sont de trois types :

- Les **cages**, polyèdres de la structure dont les faces sont  $\leq 6$ -chaînon, et donc trop étroites pour laisser passer des molécules plus grandes que les molécules d'eau ;
- Les **cavités**, polyèdres dont au moins une face est  $> 6$ -chaînon ;
- Les **canaux**, pores étendus à l'infini suivant un axe et suffisamment larges ( $> 6$ -chaînon) pour permettre la diffusion de molécules autres que l'eau.

Cette structure particulière génère une importante surface de contact interne, généralement comprise entre  $300$  et  $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , ce qui représente plus de 98% de la surface totale, et engendre un volume poreux de  $0,1$  à  $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$ . La charpente de la zéolithe ainsi constituée permet la cohabitation entre silanols et aluminiums lui conférant, respectivement,

une acidité de Brønsted et une acidité de Lewis. Cette promiscuité attribuée à ce matériau des propriétés acides extrêmement intéressantes. En effet, les zéolithes ont montré des résultats catalytiques à la hauteur des superacides utilisés en phase liquide et peuvent alors être considérés comme tels, même si une analogie directe entre zéolithes et superacides n'est pas concevable. [62]

La zéolithe naturelle est rarement pure et sa structure cristalline peut contenir d'autres minéraux métalliques ou même du quartz. Les cristaux obtenus ne sont donc pas totalement homogènes, à l'inverse d'une synthèse en laboratoire qui permet au chimiste de façonner son matériau. En 1992, 40 zéolithes naturelles possédant des SAR plus faibles que les zéolithes synthétiques ont été mises à jour ; [63] ces zéolithes contiennent, en comparaison, beaucoup d'aluminium, car leur processus de croissance cristalline n'intègre pas un « agent organique guidant la synthèse » (organic structure-directing agent ou OSDA). Généralement, les zéolithes naturelles sont peu utilisées en catalyse du fait des impuretés qu'elles intègrent dans leur structure, notamment un mélange de diverses phases métastables.

À ce jour, la « commission structure » de l'IZA (International Zeolite Association) a répertorié et approuvé 229 structures de zéolithes synthétiques, [64] classées par géométries cristallines, indépendamment de leur composition chimique, et désignées par trois lettres capitales. Certaines d'entre-elles sont aussi retrouvées à l'état naturel. Pour distinguer les zéolithes, et tectosilicates poreux, d'autres matériaux poreux similaires ou tectosilicates denses, cette commission impose que les zéolithes répondent à un critère spécifique : leur densité de réseau ne doit pas excéder 21 atomes tétra-coordinés (T) par  $\text{nm}^3$ . [65] Ces familles se différencient, alors, par la largeur effective de leurs canaux qui détermine l'accessibilité des molécules hôtes, mais aussi, par leur arrangement tridimensionnel (1 à 3D) et par leur morphologie cristalline. Différents matériaux peuvent appartenir à la même famille cristalline mais posséder des propriétés physico-chimiques qui leur sont propres. Par exemple, sous la structure FAU ou faujasite, on retrouve les zéolithes X et Y qui sont principalement différenciées par leur SAR, compris entre 2 et 3 pour X et 3,5 et 5,5 pour Y. [66] Par ailleurs, en catalyse, les structures possédant des canaux bi- et tri-dimensionnels sont les plus utilisées car elles facilitent la diffusion intra-cristalline, permettant une meilleure adsorption des molécules [65].

## I.10.2 Structure

Les zéolithes naturelles sont connues depuis près de deux siècles. Le groupe Union Carbide (ou Linde Laboratories) fût le premier à développer la synthèse de zéolithes à grande échelle dans les années 1950, et ceci sous l'impulsion des recherches pionnières de Milton et Barrer [67] dans les années 40, portant sur l'adsorption et les premières synthèses de zéolithes (X, Y et A). [58]. Il est intéressant de remarquer que les découvertes se sont orientées vers des matériaux de plus en plus riches en silicium au fil des années, ceci s'expliquant par leur importante stabilité [68].

Le monde industriel ne se préoccupe, en réalité, que d'une poignée d'entre elles. En effet, les zéolithes MFI, FAU (zéolithes X et Y), LTA, BEA et MOR sont les plus largement employées. D'ailleurs, on retrouve les zéolithes ZSM-5 et Y dans de nombreuses réactions pétrochimiques [69]. Les zéolithes Y et USY (Ultra Stable zeolite Y) sont les deux catalyseurs solides les plus utilisés dans le monde [58]. Elles sont utilisées principalement dans le craquage du pétrole par FCC (Fluid Catalytic Cracking), avec un volume d'utilisation avoisinant les 100 000 tonnes/an [70]. La zéolithe ZSM-5 est également utilisée comme additif dans le procédé FCC et permet d'obtenir des fractions de carburants à indice d'octane plus élevé qu'avec la zéolithe Y.

Quant à la zéolithe LTA, elle reste à ce jour-là plus produite pour servir d'adoucisseur d'eau dans les détergents. Globalement, la zéolithe ZSM-5 est de loin la plus polyvalente, car on la retrouve dans plus de 50 procédés catalytiques [71] et elle est, derrière la zéolithe Y, la plus employée en catalyse.

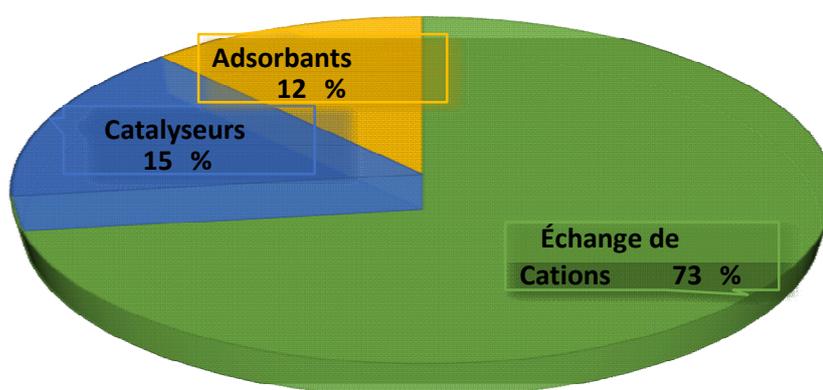
**Tableau 4.** Caractéristiques de certaines zéolithes. [69]

Nomenclature IZA	Nombre de tétraèdres formant les pores (n)	Taille des pores (Å)	Dimensionnalité du réseau des canaux
MFI	10	5,1 x 5,5 5,3 x 5,6	3
BEA	12	5,7 x 7,7	3
FAU	12	7,4 x 7,4	3
GIS	8	4,5 x 3,1 4,8 x 3,8	3
LTA	8	4,1 x 4,1	3
LTL	12	7,1 x 7,1	1

### I.10.3 Propriétés et utilisations des zéolithes

#### I.10.3.1 Principales utilisations

Les zéolithes sont des matériaux aux propriétés de résistance thermique et mécanique intéressantes pour des applications industrielles. Par ailleurs, les zéolithes ont l'avantage d'être peu coûteuses à produire et surtout sans risque « toxique » d'utilisation, si ce n'est leur volatilité lorsqu'elles sont obtenues sous forme de poudre après synthèse. Elles sont ainsi utilisées dans de nombreuses applications et sur ces bases, les zéolithes synthétiques peuvent être réparties en trois groupes distincts (*Figure 11*) [69].



**Figure 11.** Répartition mondiale des principales utilisations de zéolithes synthétiques en 2013 [69].

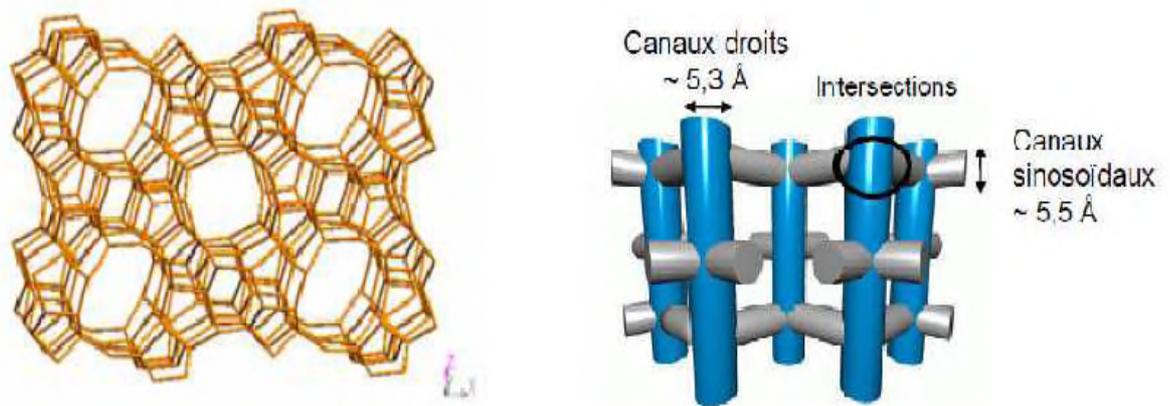
Par ailleurs, les zéolithes naturelles représentent 11% du total des zéolithes utilisées mondialement dans divers secteurs industriels. Parmi ces secteurs, on trouve notamment : l'aquaculture, l'agriculture, l'horticulture, celui des produits ménagers, les matériaux de construction, la gestion des déchets radioactifs, ainsi que le traitement des eaux (usées ou non) [60].

#### I.10.4 La zéolithe ZSM-5

La zéolithe ZSM-5, de structure cristalline MFI, découverte dans les années 1960-1970 par Mobil Research, [72]

Sa structure poreuse est présentée sur la (*figure 12*). Elle est constituée d'un réseau tridimensionnel avec deux types de canaux (droits et sinusoidaux) interconnectés dont les ouvertures sont comprises entre 0,51 et 0,56 nm. La ZSM-5 fait partie des cinq zéolithes les plus utilisées dans le milieu industriel, le « *big five* » : FAU, MOR, BEA, FER, ZSM-5.

Cette zéolithe à taille de pores intermédiaires catalyse de nombreux procédés majeurs comme la transformation du méthanol en essence ou en oléfines (*Methanol To Gasoline/Olefins ou MTG/MTO*), l'isomérisation des xylènes et craquage catalytique (*Fuel Catalytic Cracking, FCC*) [73] si elle est surtout associée à la zéolithe Y.



**Figure 12.** Structure de la zéolithe MFI [74, 75].

## I.11 Modification des zéolithes : Traitement post synthèse

### I.11.1 Désalumination

Les méthodes utilisées peuvent être classées en deux grandes catégories selon l'agent utilisé : agent silicique, le silicium prenant alors la place de l'aluminium dans la charpente zéolithique (substitution isomorphe) ou agent non silicique. Notons que, selon la méthode de désalumination, l'aluminium extrait de la charpente peut rester dans la zéolithe [76].

#### I.11.1.1 Désalumination par des agents non siliciques

Ce type de désalumination, généralement réalisée par traitement par la vapeur d'eau, parfois par des acides est de loin le plus pratiqué au laboratoire comme dans l'industrie.

##### I.11.1.1.1 Désalumination par l'eau (traitement hydrothermique ou steaming)

Cette méthode consiste à traiter la zéolithe sous forme protonique (HZ) ou ammoniacale (NH<sub>4</sub>Z) à température élevée (> 500 °C) en présence de vapeur d'eau. L'eau peut être introduite en continu (steaming) ou encore provenir de la déshydratation progressive de la zéolithe (self steaming). Ces méthodes ont d'abord été appliquées aux zéolithes FAU du

type Y, permettant leur stabilisation thermique. Le processus a lieu en deux étapes (figure 13) : l'étape 1 consiste en l'élimination de l'aluminium ce qui conduit à la formation d'un nid hydroxyle. L'étape 2 de cicatrisation de la charpente nécessite la présence d'espèces siliciques [76].

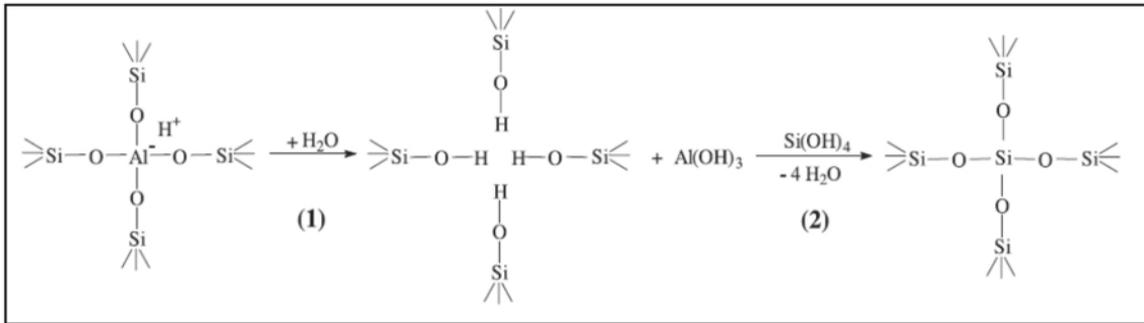


Figure 13. Représentation du processus de désalumination par voie humide

#### I.11.1.1.2 Désalumination par traitement acide

Ce type de désalumination ne peut être utilisé que pour des zéolithes de rapport Si/Al déjà élevé (généralement plus grand que 10) résultant directement de la synthèse ou ayant déjà subi un traitement hydrothermique. Les acides nitrique, chlorhydrique et oxalique sont les plus utilisés [76].

#### I.11.1.1.3 Désalumination par les agents siliciques

Les agents siliciques les plus utilisés sont l'hexafluorosilicate d'ammonium (traitement en solution aqueuse) et le tétrachlorure de silicium (traitement en phase gaz à 350–550 °C). Dans les deux cas, la désalumination serait en fait une substitution isomorphique, c'est-à-dire correspondrait au remplacement des atomes d'Al de charpente par des atomes de silicium de l'agent silicique. Compte tenu de ceci, ces méthodes de désalumination devraient permettre d'éviter la formation de mésopores et peut-être même celles d'espèces extra-réseau [76].

### I.11.2 Désilication

L'un des moyens de créer les mésopores est le traitement basique. Son principe se base sur une dissolution partielle de la zéolithe par élimination sélective du silicium. Contrairement à la désalumination (élimination de l'aluminium par traitement acide), les sites actifs ne sont pas affectés par ce genre de traitement. Le traitement basique conduit alors à une diminution du rapport Si/Al, une augmentation du volume mésoporeux et de la surface externe. Le

rapport Si/Al pour lequel la désilication est optimale est compris entre 25 et 50, pour des rapports plus faibles, les atomes d'aluminium empêchent la formation de mésopores. Le traitement de désilication permet de créer une mésoporosité intra-cristalline supplémentaire à celle inter-particulaire de départ [77]. D'autre part, la désilication provoque une diminution du rapport Si/Al à cause de l'extraction sélective de Si, ce qui conduit à la réalumination de la surface externe.

La désilication en milieu alcalin est devenue une méthode largement appliquée pour la préparation des zéolithes hiérarchisées, due à sa simplicité et à son efficacité. En plus de cela, la hiérarchisation par désilication présente plusieurs avantages :

- Réaction très simple et facile à contrôler ;
- Formation d'une porosité secondaire très développée ;
- Préservation de l'acidité ;
- Possibilité de contrôler la taille des pores ;
- Plus économique que les autres méthodes de hiérarchisation.

### I.11.3 Échange ionique

Les cations extra-charpente des zéolithes ne sont pas liés de manière « chimique » avec la charpente et peuvent donc être échangés. Cette propriété des zéolithes est connue depuis plus de cent ans et est aujourd'hui utilisée dans le traitement et l'adoucissement des eaux, notamment dans les lessives. Actuellement, 30 % des lessives commercialisées dans l'Union Européenne contiennent des zéolithes, qui sont de plus en plus utilisées pour remplacer les tripolyphosphates. [78]

La zéolithe la plus utilisée est la zéolithe A, pour sa capacité à séquestrer les ions calcium des solutions aqueuses [79]. Les propriétés d'échange ionique des zéolithes sont aussi utilisées dans le traitement des déchets radioactifs afin d'éliminer certains ions radioactifs. Dans ce cadre, la zéolithe la plus utilisée est la clinoptilolite.



- [1] M. Iqbal, Textile dyes, Ministry of Science & Technology, Applied Chemistry (2008).
- [2] L. Howard. Needles, Textile fibers, dyes, finishes, and processes, Noyes publication New Jersey, USA (1986).
- [3] Z. Elodie, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, France (2004).
- [4] U. Pagga, D. Brown, Supported Zinc Oxide Photocatalyst for Decolorization and Mineralization of Orange G Dye Wastewater under UV365 Irradiation Chemosphere. 15 (4) (1986) 479-491.
- [5] H. Breuer, « atlas de la chimie », 2000, Librairie Générale Française.
- [6] H. Ben Mansour et al. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement / Revue des sciences de l'eau 24(3) (2011) 209-238.
- [7] J.-A Ghautier, J.-G. Kiger et F. Pellerin, « Les Colorants Naturels et de Synthèse à Usage Pharmaceutique et Alimentaire ». Mises au point de chimie analytique, Paris, Masson, 1964.
- [8] Flett, M. St. C., J. Chem. Soc., 1948, p. 1441.
- [9] P. Velmurugan, V. Rathina kumar, G. Dhinakaran, Dye removal from aqueous solution using low cost adsorbent, Int. J. Environ. SCi.1 (2011) 1492- 1503. 134
- [10] F. Yuzhu, T. Viraraghavan, Fungal decolorization of dye wastewaters: a review. Bioresour. Technol.79 (2001) 251-262.
- [11] S.E. Manahan, Environmental chemistry, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A, CRC Press (1994).
- [12] N.J. Willmott, J.T. Guthrie, G. Nelson, The biotechnology approach to colour removal from textile effluent, JSDC. 114 (1998) 38-41.
- [13] P. Cooper, Color in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists, Oxford : Aden Press, 1995.
- [14] R. Ganesh, Fate of azo dye in sludges, Th : Chim, Virginia polytechnic Institute and state University, (1992) 193.

- [15] M.A. Brown, S.C. Devito, Critical review in Environ. Sc. Techn. 12(3) (1993) 405-404.
- [16] S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich, Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomalachite green, Mutation research (506/507). (2002) 55-63.
- [17] Santé Canada, Chloration de l'eau, votre santé et vous, mars (1999).
- [18] Santé Canada, Sous-Produits de Chloration et de désinfection (SPCD), Groupe de travail sur les SPCD, Novembre (1999).
- [19] C. Mills, R.J. Bull, K.P. Cantor, Risques pour la santé liée à la consommation de sous-produits de la chloration de l'eau potable : rapport d'un groupe d'experts. Maladies chroniques au Canada. 19(3) (1998) 103-115.
- [20] H. Ben Mansour et al. /Revue des sciences de l'eau 24(3) (2011) 209-238.
- [21] Barton. S. S, The adsorption of methylene Blue by active carbon, Carbon, 25, pp 243-350, 1987.
- [22] Aerdizzone. S, Gabrielli. G, Lazzari. P, Adsorption of methylene blue at solid/liquid and water/air interfaces, Colloids Surface, 76, pp 149-157, 1993.
- [23] Kaewprasit. C, Hequet. E, Abidi. N, Gourlot.J.P, Quality measurements. Application of methylene blue adsorption to cotton fiber specific surface area measurements. Part I. Methodology, The Journal of Cotton Sciences, 2, pp 164-173, 1998.
- [24] O. KHELIFI et al/ Étude de l'adsorption du bleu de méthylène (bm) à partir des solutions aqueuses sur un biosorbant préparé à partir des noyaux de datte algérienne, Larhyss Journal, 28 (2016), 135-148.
- [25] F.Z. Saidi (2013), Elimination du bleu deméthylène par des procédés d'oxydation avancée, Mémoire de magister, Chimie inorganique et environnement, Université Abou Bakr Belkaid -Tlemcen -, 88 p.
- [26] F. Larbi (2008), Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles, mémoire de magister, Science de l'Environnement Climatologique, Université d'Oran ES-SENIA, 126 p.

- [27] N. Boudhane et I. Ahmed Ammar, Optimisation du traitement biologique dans une station d'épuration à boues activées : cas de la STEP de Batna, mémoire de Master, Université de Tlemcen (2016).
- [28] P. J. Delphos, G. M. Wesner, Water treatment plant design, Fourth Edition, McGraw-Hill, 2005, p : 6.1.
- [29] W. W. Eckenfelder, Davis L. Ford, A. Englande, "Industrial Water Quality", fourth edition, McGraw-Hill, (2008), p 525-598.
- [30] S. Sahnoun. Synthèses, caractérisation et application des argiles organophiles, Thèse de Magister, Université du Sétif (2011).
- [31] M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerozohori, A. Shokrollahi. F. Shojaipour. A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green. Desalination 218 (2011) 226-233.
- [32] J. Reungoat, Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone, Application au traitement d'effluents aqueux industriels, Thèse de doctorat, Université de Toulouse (2007).
- [33] R. C. Bansal and M. Goyal, Activated Carbon Adsorption, Taylor & Francis Group, (2005), p 68-159.
- [34] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, Hazard. Mater. 161 (2009), p 387-395.
- [35] F. Colak, N. Atar, A. Olgun. Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, Chem. Eng. J. 150 (2009), p 122-130.
- [36] K. Benmeziane et S. Lehlali, Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amandes/ mémoire de Master génie de l'environnement, Université de Bejaia (2017).
- [37] I. Martinelli, Infiltration des eaux de ruissellement pluvial et transfert de polluants associés dans le sol, urbain vers une approche globale et pluridisciplinaire, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon (1999).
- [38] A. Boucif, Etude de la co-adsorption de deux pesticides (Diuronet Metribuzine) sur un charbon actif en poudre, Mémoire de magister, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique (2009), p 10.

- [39] A. Abouzaid, Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc (2001), p 52-62.
- [40] H. Y. Erbil, Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces, Blackwell Publishing, (2006), p 294-295.
- [41] F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing, Adsorption by powders and porous solids: Principles, Methodology and Applications, Academic Press, (1999).
- [42] D. Agnane et M. Founas, Élimination du bleu de méthylène en phase aqueuse sur des solides de type aluminosilicates poreux (zéolithes et argile) / Mémoire de Master Génie chimique, Université de Bejaia (2012).
- [43] M. A. Slasli, « Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale », Thèse doctorat, Université de Neuchâte (2002).
- [44] M. Thommes, Studies in Surface Science and Catalysis vol 168, Elsevier, (2007), p 506
- [45] 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), p755.
- [46] A. Dabrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki, M. Barczak, Adsorption of phenol compounds by activated carbon: a critical review, Chemosphere 58, (2005), p 1049–1070.
- [47] 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), p 249–275.
- [48] J. Lyklema, Interface and colloid science volume II : solid-liquid interfaces, Academic Press, (1995), p 2-65.
- [49] G. Limousin and al, Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement, Applied Geochemistry 22 (2007), p 249–275.
- [50] J. Lyklema, Interface and colloid science volume II : solid-liquid interfaces, Academic Press, (1995), p 2-65.
- [51] C. E. HARLAND, ION EXCHANGE Theory and Practice (2ed Edition), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, (1994), p 1.

- [52] C.M. Creanga, « Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (Par adsorption puis oxydation catalytique) », thèse doctorat, université de Toulouse, (2007).
- [53] A. Dabrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki, M. Barczak, "Adsorption of phenol compounds by activated carbon: a critical review", *Chemosphere* 58 (2005), p 1049–1070.
- [54] BERNARDON.C, les zéolithes comme catalyseurs « verts » pour la synthèse organique : de leur synthèse à façon à leurs applications en chimie organique, thèse de doctorat, l'université de Strasbourg, (2016).
- [55] A. F. Cronstedt, *Kongl. Vetenskaps Acad. Handl. Stockholm.* 17 (1756), p 3-120.
- [56] A. Alberti, *Le zeoliti di Val Nambrone (Gruppo dell'Adamello).* *Period. Miner.* 40, (1971), p 289-294.
- [57] W. Loewenstein, *Am. Miner.* 39, (1954), p 92-96.
- [58] S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta, « Handbook of Zeolite Science and Technology », Ed M. Dekker, New York / Basel (2003).
- [59] L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt, *Micropor. Mesopor. Mat.* 58 (2003), p 3-13.
- [60] K. Margeta, N. Zabukovec Logar, M. Šiljeg, A. Farkaš, « Natural Zeolites in Water Treatment - How Effective is Their Use », Eds W. Elshorbagy, R. K. Chowdhury, Chap 5 (2013).
- [61] D. W. Breck, *J. Chem. Ed.* 41 (1964), p 678-689.
- [62] A. Corma, *Chem. Rev.* 95 (1995), p 559-614.
- [63] R. W. Tschernich, « Zeolites of the World », Phoenix : Geoscience Press (1992).
- [64] M. Akizuki and H. Konno, Order-disorder structure and the internal texture of stilbite. *Am. Mineral.* 70, (1985), p 814-821.
- [65] « Zeolites in Industrial Separation and Catalysis », Ed S. Kulprathipanja, Wiley, Weinheim (2010).
- [66] « Zeolite Chemistry and Catalysis », Eds A. W. Chester, E. G. Derouane, Springer, Netherlands Dordrecht (2009).

- [67] C. Colella, A short history of the International Zeolite Conference, Sorrento, Italy, July (2010), p 4-9.
- [68] E. M. Flanigen, Pure and Applied Chemistry 52 (1980) 2191-2211
- [69] C. Bernardon, Les zéolithes comme catalyseurs "verts" pour la synthèse organique : de leur synthèse à façon à leurs applications en chimie organique. Catalyse, Université de Strasbourg, (2016).
- [70] T. L. M. Maesen, B. Marcus, « Introduction to Zeolite Science and Practice », 2ème édition, Eds H. van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, J. C. Jansen, Amsterdam : Elsevier, (2001).
- [71] K. Tanabe, W. F. Holderich, Applied Catalysis A Gen. 181 (1999) 399-434.
- [72] R. J. Argauer, G. R. Landolt, US Patent 3702886 (1972).
- [73] M. Guisnet, F. Ramôa Ribeiro, « Les zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse », édition EDP Sciences, 2006.
- [74] C. Baerlocher, W. M. Meier et D. H. Olson, « Atlas of Zeolite Framework Type », Elsevier, 2001.
- [75] S. Walspurger, « Activation des petits alcanes par les acides solides et quelques exemples d'application des superacides et des acides solides en synthèse organique », thèse doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 2006.
- [76] M. Guisnet, F. Ramôa Ribeiro, Les zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse, édition EDP Sciences, 2006, p : 1, 5, 8, 29, 30, 32, 45, 46, 50.
- [77] N. Chaouati, A. Soualah, M. Chater, M. Tarighi, L. Pinard, "Mechanisms of coke growth on mordenite zeolite", Journal of Catalysis 344 (2016) 354-364.
- [78] D. Bajpai and V. K. Tyagi. «Laundry detergents : an overview.» Journal of Oleo Science, 56(7) :327-340 (2007).
- [79] A. Llenado. «Use of sodium type a zeolite in laundry detergents.» In «Proceedings of the Sixth International Zeolite Conference, Butterworths,» 940-956 (1984).



## ***CHAPITRE II : Partie expérimentale***

Ce chapitre est consacré à la description des protocoles expérimentaux que nous avons adoptés dans notre étude, à savoir : la méthode post-synthèse de la hiérarchisation (désilication par traitement alcalin), les techniques physicochimiques de caractérisation des différents matériaux préparés et les tests d'adsorption d'un colorant.

## II. Matériels et réactifs utilisés

### II.1 Zéolithe

Le matériau utilisé est une zéolithe commerciale de type ZSM-5 sous sa forme ammonium, fournie par ZEOLYST international. Ses propriétés sont décrites dans le tableau 1.

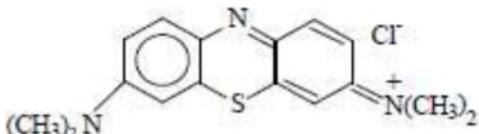
**Tableau 1.** Principales caractéristiques de la zéolithe ZSM-5.

Zéolithes	Si/Al	Diamètre d'ouverture des pores (Å)	Type de zéolithe	Type de réseau
ZSM-5	17	5,1 x 5,6 Å	Pores moyens	3-D

### II.2 Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène a été choisi comme polluant modèle. Ses propriétés physico-chimiques sont résumées dans le tableau ci-dessous :

**Tableau 2.** Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.

• Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
• Structure	
• Nomenclature selon L'UPAC	chlorure de bis-(diméthylamino)-3,7 phénazathionium
• Couleur	Bleu foncé
• Odeur	Presque inodore
• Masse molaire ( $mg\ l^{-1}$ )	$319,85\ g\ mol^{-1}$
• Point de fusion ( $^{\circ}C$ )	180
• $\lambda_{max}$ (nm)	667
• solubilité dans l'eau ( $g\ L^{-1}$ ) à $20^{\circ}C$	40

### II.3 Matériels

**Balance analytique :** Sartorius BL60S, de précision  $\pm 0,001\text{mg}$ .

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

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

**Agitateur :** Wisd SHO-2D.

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

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

### II.4 Modification des zéolithes

#### II.4.1 Désilication

Les zéolithes hiérarchisées sont préparées par traitement alcalin, en utilisant la soude comme agent de désilication.

Dans un montage à reflux, 8 g de zéolithe ( $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ ) sont mis en contact avec 240mL de solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) d'une concentration donnée. Le mélange réactionnel est mis dans un ballon tricol plongé dans un cristalliseur contenant de l'eau, placé sur une plaque chauffante à agitation magnétique munie d'un thermocouple (*Figure1*). La vitesse d'agitation est réglée à 400 rpm et la durée du traitement est de 2 h. Une fois le temps écoulé, la réaction est arrêtée par un refroidissement dans un bain de glace. La séparation entre les deux phases (liquide et solide) est réalisée par centrifugation et elle est suivie d'un lavage à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH de la solution soit égal à 7. Enfin, la zéolithe est récupérée, puis séchée à 120 °C dans une étuve pendant toute la nuit.

Dans cette étude, nous avons choisi deux conditions afin d'avoir des taux d'hiérarchisation différents :

-La première zéolithe désilicée est obtenue dans les conditions suivantes : 0,2 M de NaOH, à 70 °C, pendant 2 h de réaction, sous agitation à 400 rpm et avec un rapport liquide/solide = 30 mL.g<sup>-1</sup>. Le matériau obtenu sera nommé Na-ZSM-5(0,2/70).

- La seconde zéolithe désilicée est obtenue en utilisant des conditions plus sévères avec une concentration 0,4 M de NaOH, à 85 °C, pendant 2 h de réaction, sous agitation 400 rpm et un rapport liquide/solide = 30 mL.g<sup>-1</sup>. Cette zéolithe sera nommée Na-ZSM-5(0,4/85).



**Figure 1.** Montage à reflux.

#### II.4.2 Échange du cation de compensation de la zéolithe

Afin d'avoir différentes formes (cation de compensation) de zéolithes hiérarchisées ou pas, nous les avons obtenus par un échange ionique. Cet échange est réalisé par la mise en contact de la zéolithe avec une solution aqueuse contenant le cation d'échange, qui va substituer celui de la zéolithe. La réaction d'échange est réalisée dans le même dispositif à reflux que celui utilisé pour la désilication (*Figure 1*), dans les conditions suivantes :

- Le rapport liquide/solide est de 20 mL par gramme de zéolithe ;
  - La température est de 60 °C ;
  - La durée est de 4 h ;
  - La vitesse d'agitation est 400 rpm.
- La zéolithe Na-ZMS-5 est obtenue en utilisant une solution 2 M de  $\text{NaNO}_3$ .
  - La zéolithe H-ZSM-5 est obtenue par calcination de  $\text{NH}_4$ -ZSM-5 sous air à 550 °C pendant 6h, avec une rampe de 3 °C  $\text{min}^{-1}$  (*Figure 2*).
  - Les zéolithes Na-ZSM-5(0,2/70) et Na-ZSM-5(0,4/85) sont directement obtenues après le traitement de désilication avec la soude.
  - Les zéolithes  $\text{NH}_4$ -ZSM-5(0,2/70) et  $\text{NH}_4$ -ZSM-5(0,4/85) sont préparé par échange avec une solution de nitrate d'ammonium.
  - Les zéolithes H-ZSM-5(0,2/70) et H-ZSM-5(0,4/85) résultent de la calcination (dans les mêmes conditions : 550 °C pendant 6h, 3 °C  $\text{min}^{-1}$ ) des formes ammonium correspondantes.

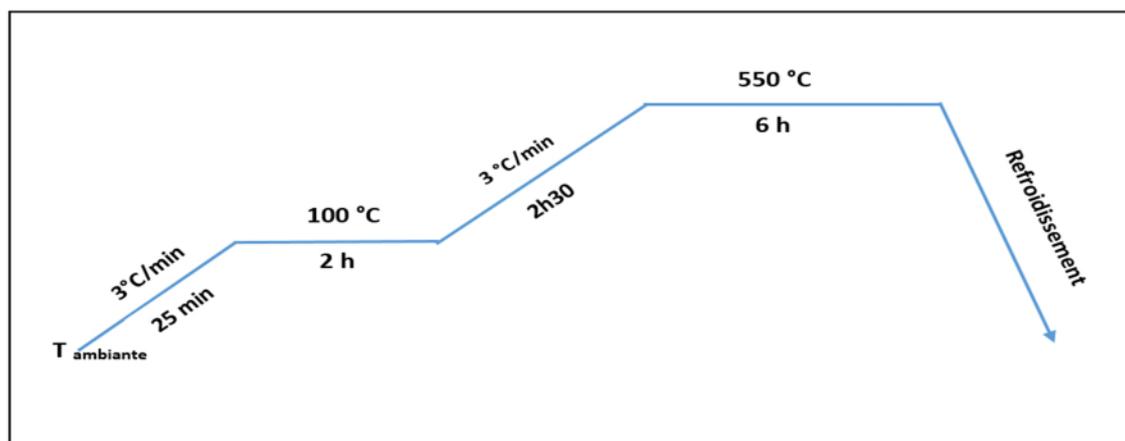


Figure 2. Processus de calcination.

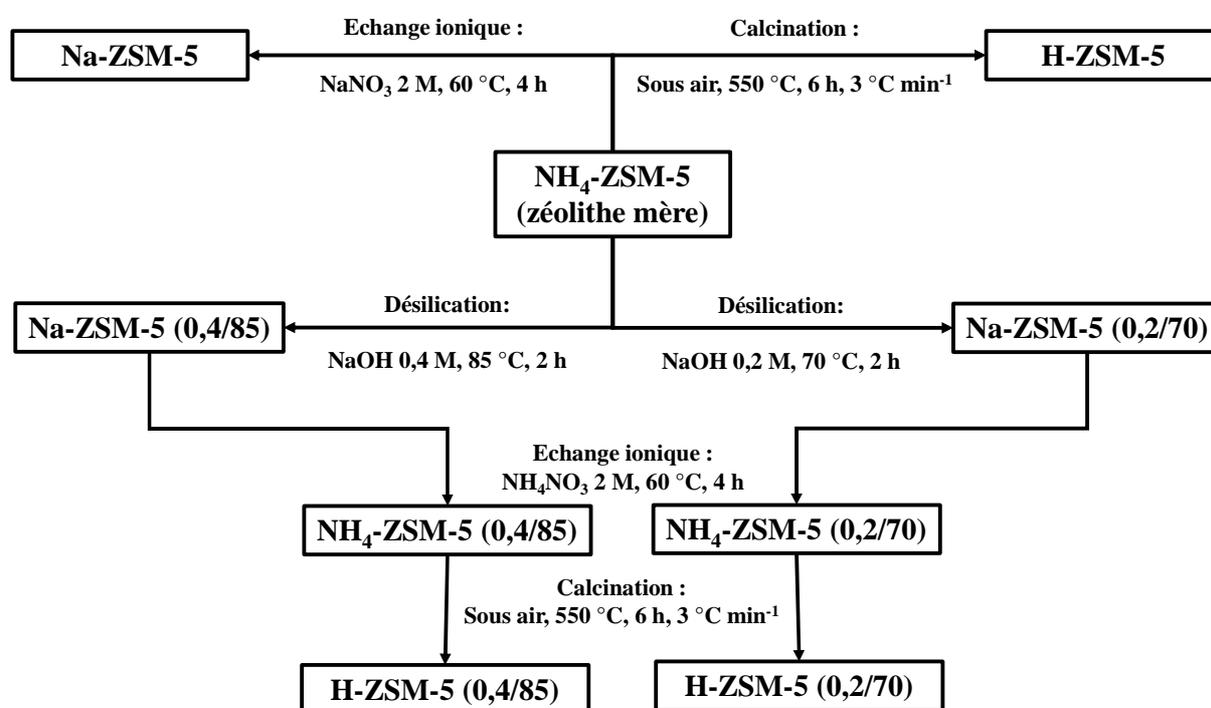


Figure 3. Récapitulatif des différents traitements effectués pour préparer les différentes zéolithes.

## II.5 Techniques de caractérisation

Afin de connaître au mieux les propriétés physico-chimiques des différents matériaux préparés, les techniques d'analyse sont nécessaires et ce afin de contrôler la structure cristalline et les propriétés texturales (taille des pores, surface, volume microporeux et mésoporeux...).

### II.5.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique non destructive, utilisée en général pour déterminer la structure cristalline d'un échantillon. C'est la première technique employée dans la caractérisation des zéolithes car elle met en évidence soit la présence d'une structure zéolitique plus ou moins cristallisée, soit la présence d'une phase amorphe silicique provenant du gel de synthèse de la zéolithe.

Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil de type Rigaku MiniFlex (*Figure 4*) en utilisant la raie  $K\alpha_1$  du cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ . L'échantillon est préparé sous forme de poudre aplaniée dans une coupelle, ou bien sous forme de plaquette solide plate. On envoie des rayons X sur cet échantillon, et un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X selon la direction. Pour des raisons pratiques, on fait tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement on fait tourner le tube produisant les rayons X. Les résultats obtenus par diffraction des rayons X sont confirmés par la microscopie électronique à balayage.



**Figure 4.** Diffractomètre à rayon X Rigaku MiniFlex.

### II.5.2 Analyse par microscopie électronique à balayage et à transmission (MEB et MET)

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

Les zéolithes ont également été caractérisées par microscopie électronique à transmission (MET) en utilisant un microscope Philips CM 120 équipé d'un filament LaB6.

### II .5.3 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les groupements fonctionnels qui constituent les zéolithes ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les spectres IRTF des différents échantillons ont été collectés à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu modèle IR Affinity-1, sur une gamme de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Les analyses ont été faites sur des échantillons pastillés, préparés après broyage et mélangés avec une poudre de bromure de potassium (KBr).

### II.5.4 Caractérisation par adsorption-désorption d'azote à 77 K

La porosité a été sondée par physisorption de  $\text{N}_2$  qui permet d'obtenir plusieurs informations sur la texture du solide comme : la surface spécifique, la distribution moyenne de la taille des pores, le volume poreux total, le volume des micropores ainsi que la méso-porosité. Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K ont été obtenues à l'aide d'un appareil Micromeritics ASAP 2000 par injection automatique d'azote.

Les échantillons sont prétraités sous vide primaire puis sous vide secondaire à 100 °C pendant 1 h puis à 350 °C pendant 5 h et sont ensuite maintenus à la température de l'azote liquide. L'injection automatique d'azote est assisté par un ordinateur couplé au Micromeritics. Cinquante-deux mesures sont généralement effectuées pour des pressions relatives d'azote variant de 0 à 1.

#### II.5.4.1 Méthode Brunauer-Emett-Teller (BET)

Le modèle BET est appliqué pour déterminer la surface spécifique des échantillons à analyser. En pratique l'expression linéarisée dans le domaine de formation de la monocouche ( $0,05 < P/P_0 < 0,1$ ) utilisée est :

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

P : pression de l'azote à l'équilibre (mmHg) ;

$P_0$  : pression de vapeur saturante de l'azote à 77 K (mmHg)

$V_m$  : volume correspondant à la saturation de la surface par une monocouche ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) ;

C : constante de l'équation BET.

Le tracé de  $P/V_{ads}(P_0-P)$  en fonction de  $P/P_0$  permet d'accéder à  $V_m=1/(\alpha+\beta)$  et  $C=(\alpha/\beta)+1$  avec ;  $\alpha$  : pente et  $\beta$  :ordonnée à l'origine de la droite [1].

Cependant, cette équation présente des limites. En effet, elle n'est valable que pour un intervalle de pressions relatives  $P/P_0$  compris entre 0,05 et 0,35. Au-delà de cet intervalle, les problèmes rencontrés sont les suivants : la théorie ne rend absolument pas compte de l'hétérogénéité de surface du solide qui est présent à faible pression d'une part, ni des interactions entre les molécules adsorbées pour les valeurs élevées de pression d'autre part. En plus pour les zéolithes, on est obligée de restreindre cette intervalle à  $0,05 < P/P_0 < 0.1$  pour avoir une valeur positive de la constante C.

La surface spécifique d'un solide est donnée par la relation :

$$S_{BET} = (\sigma V_m N_a) / V_M \dots \dots \dots (2)$$

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

$N_a$  : nombre d'Avogadro ;

$\sigma$  : Surface occupée par une molécule d'adsorbat : 16,2 Å<sup>2</sup> à 77K pour l'azote ;

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

$$n_m = V_m / V_M \dots \dots \dots (3)$$

$V_M$  : Volume occupé par une mole de gaz : 22,4 l cm<sup>3</sup> /mol sous les conditions CNTP ;

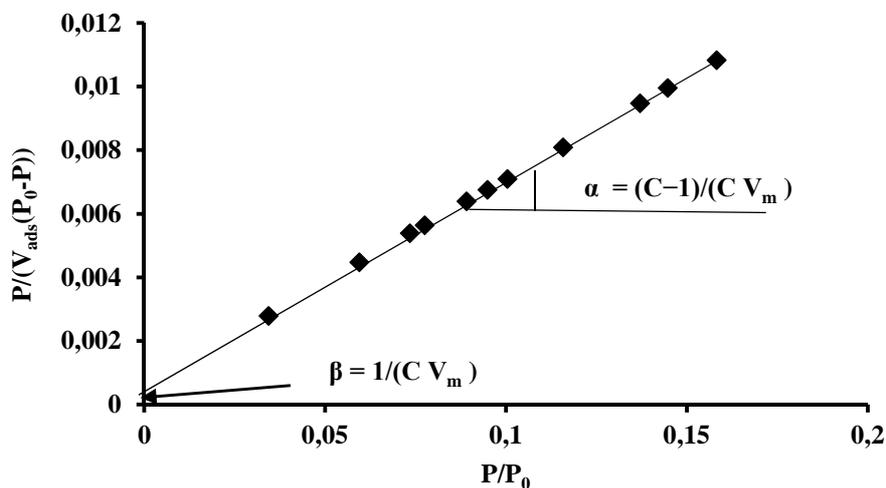


Figure 5. Transformée linéaire BET.

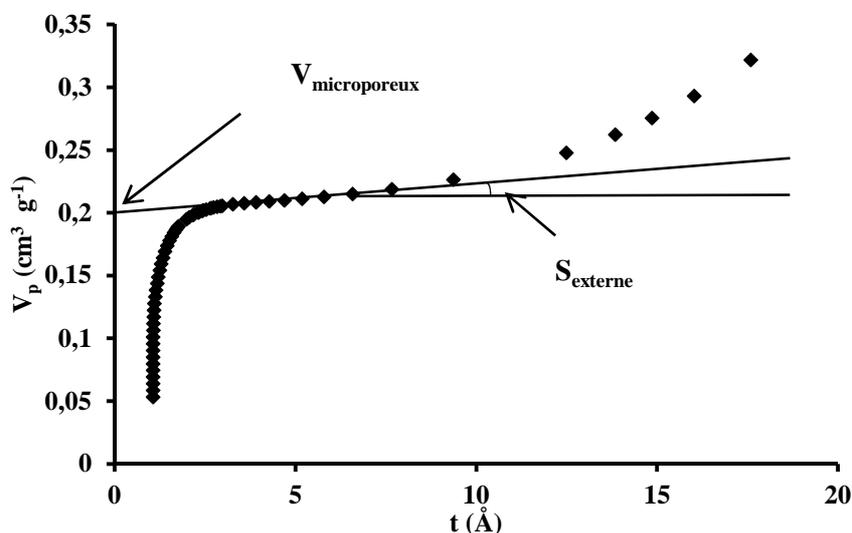
### II.5.4.2 Méthode du t-plot

La méthode du t-plot, développée par Lippens et DeBoer lorsqu'elle est utilisée avec la surface BET, permet de déterminer le volume ultramicroporeux (< 0,7 Å) et la valeur de la

surface externe des matériaux type zéolithe en traçant le volume poreux ( $V_p$ ) en fonction de l'épaisseur  $t$  (épaisseur statistique de la couche adsorbée) calculée par l'équation de Harkins-Jura, dont l'expression est la suivante :

$$t = \sqrt{\frac{13,99}{0,034 - \ln(\frac{P}{P_0})}} \text{ (Å)} \dots\dots\dots(4)$$

L'extrapolation à  $t = 0$  de la partie linéaire du  $t$ -plot nous donne la valeur du volume ultramicroporeux des zéolithes (adsorbants) tandis que la pente permet de déterminer la valeur de la surface externe (*Figure 6*).



**Figure 6.** Représentation du  $t$ -plot (Volume poreux en fonction de l'épaisseur).

**II.5.4.3 Méthode Dubinin-Raduskevich (D-R)**

Le volume microporeux peut aussi être calculé par l'équation de Dubinin-Raduskevich, qui suppose que la variation de  $\log(V_p)$  en fonction de  $(\ln P_0/P)^2$  est linéaire sur l'intervalle  $0,04 < P/P_0 < 0,06$ . L'extrapolation à  $(\ln P_0/P)^2 = 0$  permet de calculer le volume microporeux total ( $V_{D-R}$ ) qui correspond à la somme des volumes supermicroporeux et ultramicroporeux (*Figure 7*).

$$\ln(V_p) = \ln(V_{D-R}) - D(\ln \frac{P_0}{P})^2 \quad (5)$$

Où

$V_p$ : Volume poreux correspondant à  $P/P_0$  donné ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) donné par l'équation suivante :

$$V_p = \frac{V_{ads}M}{V_M\rho} \quad (6)$$

$V_{ads}$  : Volume du gaz adsorbé pour  $P/P_0$  donné ;

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

$V_M$  : Volume molaire de l'adsorbat dans les CNPT (22414 cm<sup>3</sup>/mol)

$\rho$  : Masse volumique de l'azote (0,808 g/cm<sup>3</sup>) ;

$V_{D-R}$  : Volume microporeux total en cm<sup>3</sup>/g (ramené aux conditions normales) ;

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

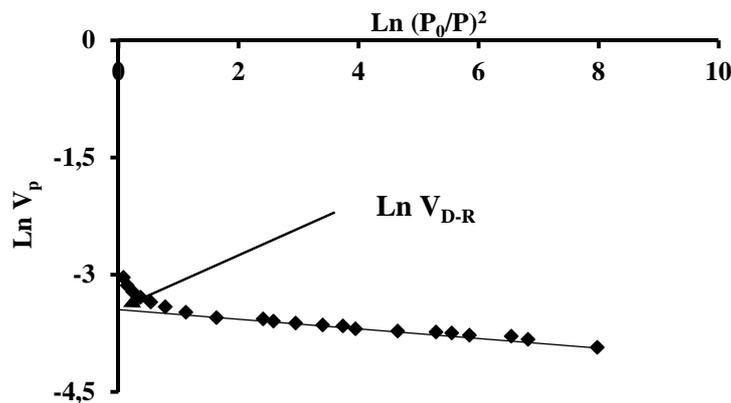


Figure 7. Transformée linéaires de Dubinin-Raduskevich.

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

#### II.5.4.4 Méthode Barrett–Joyner–Halenda (BJH) :

La distribution de la taille moyenne des mésopores est déterminée par la méthode BJH (Barrett–Joyner–Halenda). Le principe de cette méthode se base sur l'équation de Kelvin (*Equation 7*) utilisée pour la description du déplacement de l'équilibre liquide vapeur dans un espace confiné. Le calcul est effectué par le logiciel ASAP 2000 qui donne la distribution de la taille moyenne des mésopores.

$$\ln \frac{P_0}{P} = \frac{2 \gamma \cos \theta V_M^L}{r_K RT} \quad (7)$$

Avec :  $r_K$  : rayon de courbure du ménisque ;

$\gamma$  : tension superficielle de l'adsorbat ;

$\theta$  : angle de contact ;

$V_M^L$  : volume molaire liquide de l'adsorbat.

$r_K$  est calculé par le relation suivante :  $r_K = \frac{0,415}{\text{Log}_{10}\left(\frac{P}{P_0}\right)}$  (8)

## II.6. Application : Adsorption

### II.6.1 Protocole

Les essais d'adsorption sont réalisés en conditions statiques à température ambiante et sous pression atmosphérique dans un réacteur batch (Erlen Meyer). Dans des erlenmeyers de 100 mL, une masse de 0,01g d'adsorbant est introduite à laquelle est ajoutée 20 mL d'une solution de bleu de méthylène à des concentrations initiales donnée. Le mélange hétérogène reste sous agitation à un temps défini (de 30min à 24 h) et protégé de la lumière afin d'éviter la décomposition du colorant, dans un agitateur-secoueur automatique de type Wisd SHO-2D (Figure 8). Par la suite les échantillons sont centrifugés à l'aide d'une centrifugeuse (Figure 9) à 6000 rpm pour séparer les deux phases liquide et solides (adsorbant et adsorbat).

Le surnageant est analysé par spectrophotométrie UV-visible pour déterminer la concentration du polluant après adsorption, à une longueur d'onde maximale de 667 nm déterminée à partir de la courbe d'étalonnage.



**Figure 8.** Agitateur-secoueur automatique de type Wisd SHO-2D



Figure 9. Centrifugeuse Hettich modèle -EAB20

### II.6.2 Analyse de la concentration du bleu de méthylène

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

$$A = \epsilon l C = \log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (9)$$

A : absorbance ou densité optique (sans dimension) ;

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

C : concentration de la substance à l'équilibre ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) ;

$\epsilon$  : coefficient d'adsorption molaire ( $1 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) ;

$I_0$  : l'intensité du faisceau de référence ;

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

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

Comme on l'a explicité dans le chapitre I, le calcul de la quantité adsorbée dans un réacteur batch se fait par la relation suivante (équation 10) :

$$q_t = \frac{V}{m}(C_0 - C_t) \quad (10)$$

Le taux d'adsorption ou pourcentage d'adsorption se calcule comme suite :

$$\% \text{ d'adsorption} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (11)$$



**Figure 10.** Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène par NH<sub>4</sub>-ZSM-5 (C=5mg/L)





- [1] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., 1938 ,60, 309

# ***CHAPITRE III : caractérisation des échantillons et élimination du bleu de méthylène par adsorption***

Dans ce chapitre nous présenterons les résultats obtenus par les différentes méthodes de caractérisation des différents adsorbants zéolitiques ainsi que leur discussion.

L'étude de l'élimination du bleu de méthylène (BM) dans un milieu aqueux a été réalisée sur la ZSM-5 (Si/Al = 17) ainsi que ses dérivées obtenues par traitement post synthèse.

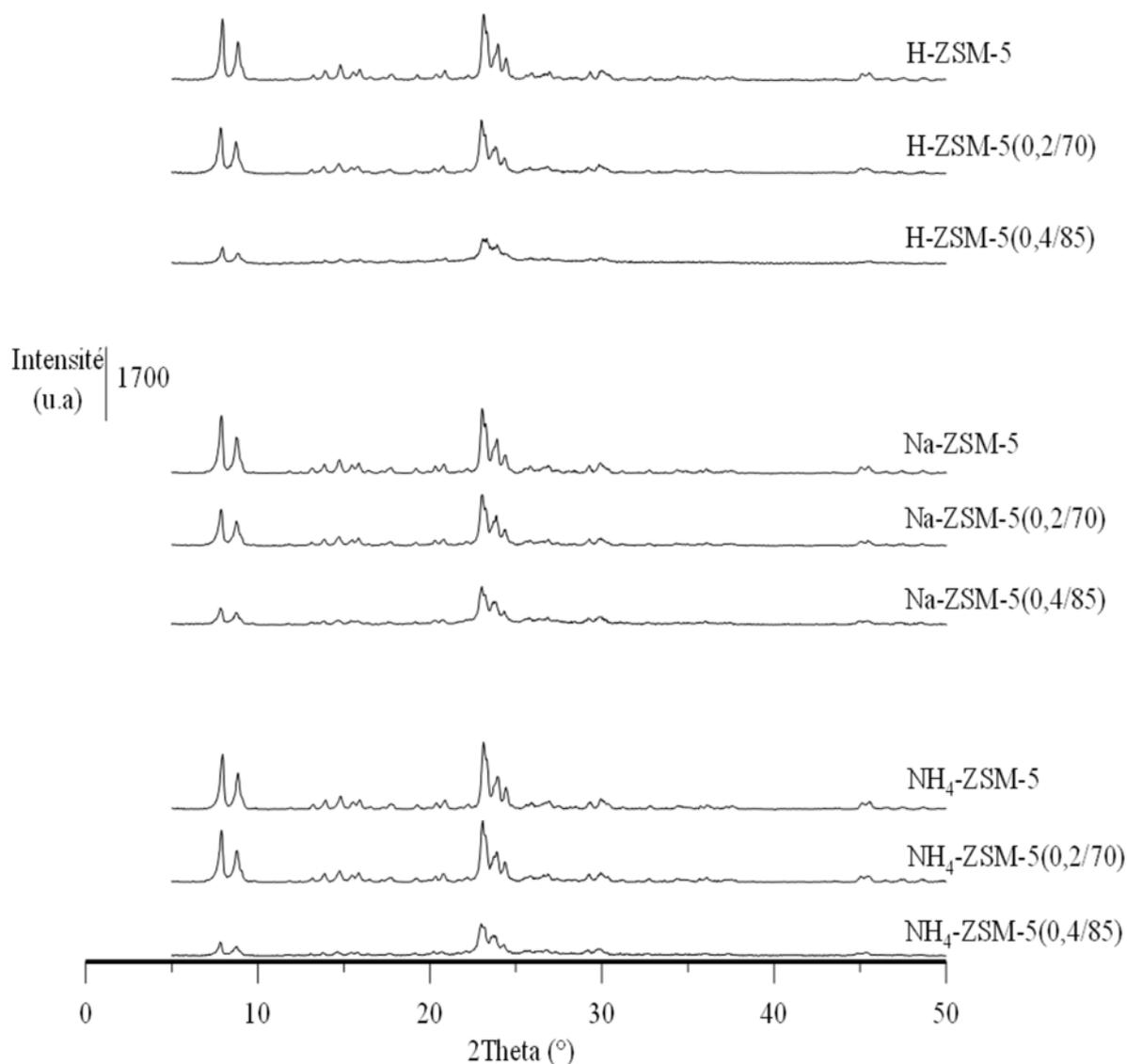
Les expériences ont été effectuées en conditions statiques à température ambiante et à pression atmosphérique.

## Partie I

### III. Structure et morphologie

#### III.1 Structure

La caractérisation structurale des zéolithes est essentielle, car les propriétés d'adsorption sont étroitement liées à la taille et la configuration des cavités ou canaux qui constituent les pores des zéolithes. Ainsi, une première caractérisation a été effectuée par diffraction des rayons X (DRX) : les résultats obtenus sont ensuite confirmés par ceux obtenus par microscopie électronique à balayage.



**Figure 1.** Diffractogrammes des différentes zéolithes de type MFI.

Les diffractogrammes des différents solides montrent que quel que soit le traitement effectué, il y a conservation de la structure cristalline dans le cas des deux zéolithes. Par ailleurs,

la désilication provoque une diminution de la cristallinité (déduite du rapport des intensités des pics de diffraction des zéolithes modifiées et de la zéolithe mère prise comme référence) d'environ 10 à 20 % après le traitement moyen (0,2 M de NaOH et 70 °C) et environ 45 à 50 % avec le traitement sévère (0,4 M de NaOH à 85°C) (Tableau 1). Cette diminution de la cristallinité est due à la dissolution partielle de Si par le traitement alcalin. Par ailleurs, La comparaison de l'un de ses diffractogrammes avec un diffractogramme de référence [1], confirme qu'il s'agit des structures MFI de la ZSM-5 et qu'aucune autre phase n'est détectée. Nous pouvons ajouter le fait que l'échange ionique et la calcination ne provoquent pas d'effets sur la cristallinité (tableau 1).

**Tableau 1.** Pourcentages de cristallinité et taille des cristallites des différents échantillons

Zéolithe	Cristallinité en %
NH <sub>4</sub> -ZSM-5	100
NH <sub>4</sub> -ZSM-5 (0.2/70)	88
NH <sub>4</sub> -ZSM-5 (0.4/85)	50
H-ZSM-5	97
H-ZSM-5 (0.2/70)	82
H-ZSM-5 (0.4/85)	57
Na-ZSM-5	99
Na-ZSM-5 (0.2/70)	78
Na-ZSM-5 (0.4/85)	56

## III.2 Morphologie

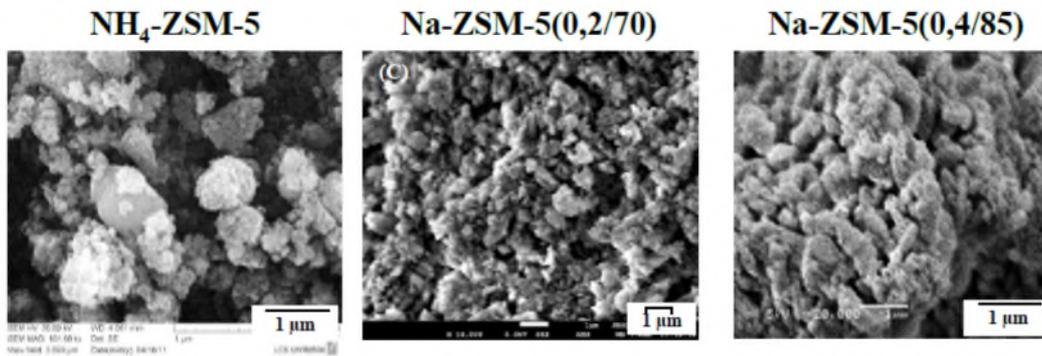
### III.2.1 La microscopie électronique à balayage (MEB)

La forme et la taille des cristallites ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB). Les micrographies présentées sur la figure 2, indiquent que la ZSM-5 est constituée de petites cristallites qui forment des agglomérats d'environ 1 µm alors que la taille des cristallites varie entre 100 et 500 nm environ. On constate également que les traitements alcalins (sévere et moyen) n'entraînent pas de changements apparents sur la morphologie.

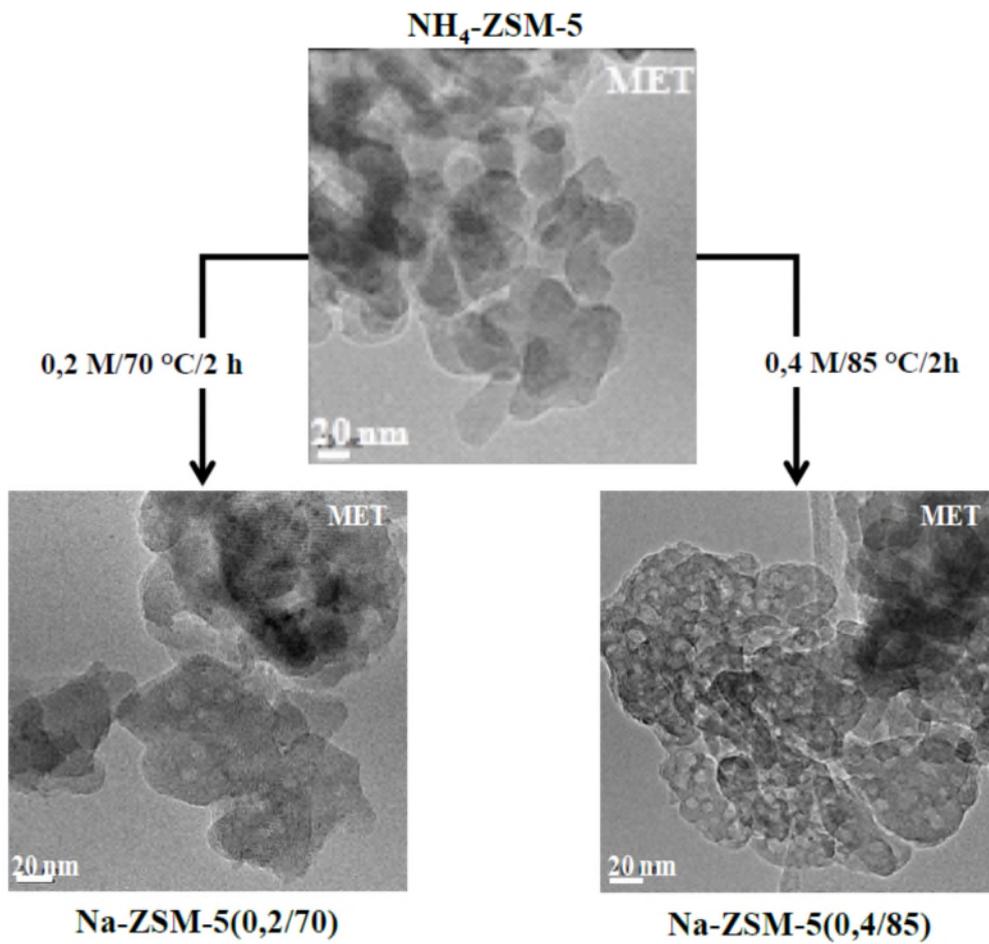
### III.2.2 La microscopie électronique à transmission (MET)

Afin de visualiser la surface des cristallites et voir s'il y a formation de mésopores ou pas, nous avons fait appel à la microscopie électronique à transmission. Les images MET qu'on voit sur la figure 3 montrent qu'après traitement à la soude, il y a apparition de petits points blancs à la surface des cristallites pour les zéolithes et que le nombre de ces petits points blancs est plus important lorsque le traitement est plus sévère. Ces derniers sont des mésopores intraparticulaires dont la taille ne dépasse pas les 10 nm. On remarque également qu'il y a une bonne distribution de ces mésopores à la surface des cristallites, plus particulièrement dans le cas des

échantillons sévèrement traités. Cela montre clairement qu'il y a formation de mésopores à la surface de ces zéolithes.



**Figure 2.** Images MEB de la ZSM-5.



**Figure 3.** Images MET des différents échantillons.

### III.3 Texture

La texture des zéolithes a été analysée par physisorption de  $N_2$  à 77 K, pour mesurer de manière plus précise les modifications de porosité engendrées par le traitement de hiérarchisation.

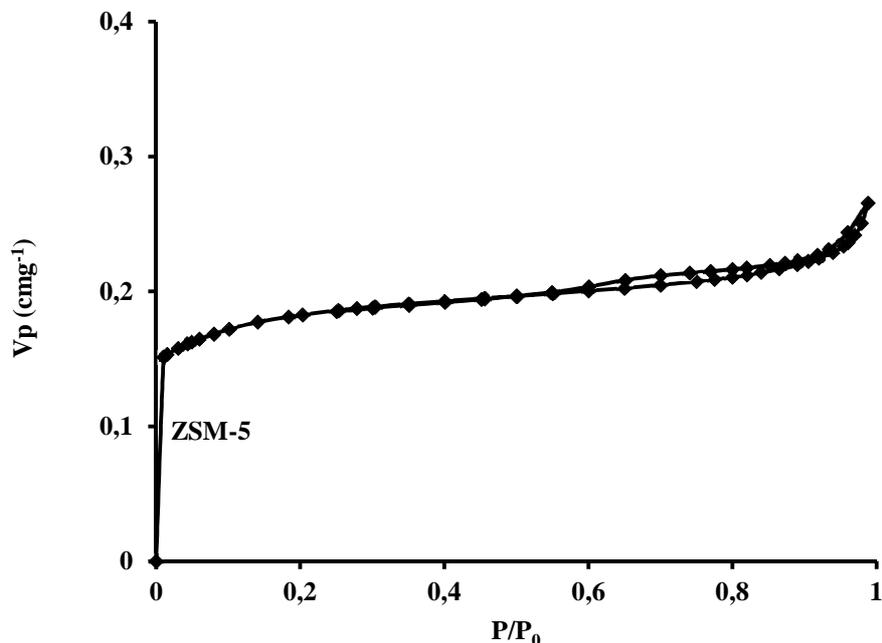


Figure 4. Isotherme de physisorption de  $N_2$  sur la H-ZSM-5.

L'isotherme d'adsorption/désorption de  $N_2$  de la zéolithe de départ présente une isotherme de type I (caractéristique d'un matériau microporeux). Néanmoins, une hystérèse est présente à haute pression relative ( $P/P_0 > 0,4$ ), elle correspond à une mésoporosité créée par l'agglomération des cristallites [2]. L'espace entre les grains peut être assimilé à une mésoporosité inter-cristalline. Les propriétés texturales de la zéolithe mère sont reportées dans le (Tableau 1) ; elle possède une surface BET de  $439 m^2 g^{-1}$ , un volume microporeux de  $0,17 cm^3 g^{-1}$  et une mésoporosité intrinsèque de  $0,10 cm^3 g^{-1}$  qui résulte de l'agglomération des cristallites de petite taille que nous avons observé par microscopie électronique (Figure 4).

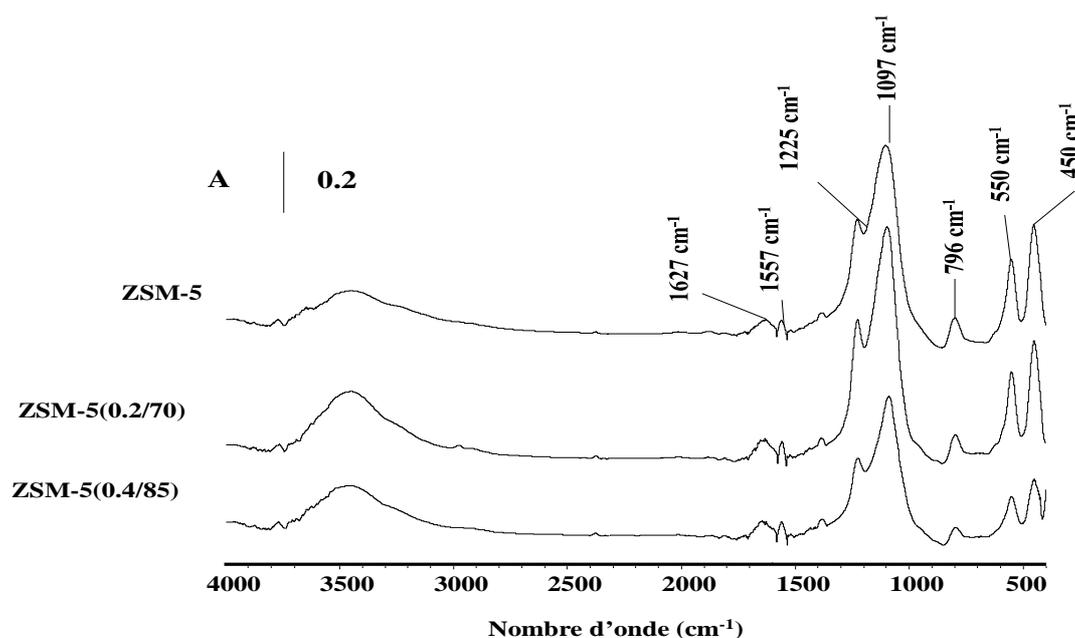
**Tableau 2.** Propriétés texturales de la H-ZSM-5

	unité	ZSM-5
$S_{\text{BET}}^{\text{d}}$	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	439
$S_{\text{ext}}^{\text{e}}$	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	50
$V_{\text{ultramic.}}^{\text{f}}$	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0.17
$V_{\text{total mic.}}^{\text{g}}$	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0.18
$V_{\text{mésop.}}^{\text{h}}$	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0.10

<sup>d</sup> Surface spécifique mesurée par BET ; <sup>e,f</sup> Surface externe et volume microporeux déterminés par la méthode *t*-plot; <sup>g</sup> volume microporeux total estimé par la méthode DR; <sup>h</sup> volume mésoporeux =  $V_{\text{total}} - V_{\text{micro}}$  ( $V_{\text{total}}$ : déterminé pour un volume adsorbé à  $P/P_0 = 0.96$ )

### III.4 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été effectuée pour mettre en évidence les différents groupements fonctionnels qui constituent les zéolithes, ainsi que l'effet des traitements sur ces groupements. Les spectres IRTF sont rapportés sur la Figure 5. D'après ces spectres, on constate bien que les traitements alcalins (moyen et sévère) ne modifient pas les spectres IRTF de la ZSM-5. On distingue principalement deux régions relatives aux groupements de structure et aux groupements hydroxyles des zéolithes.

**Figure 5.** Spectres IRTF des différents échantillons.

### III.4.1 Groupements de structures

La 1<sup>ère</sup> région située entre 400 et 1300  $\text{cm}^{-1}$ , caractérise les vibrations des groupements fonctionnels du réseau zéolitique (les différents modes de vibrations des liaisons Si-O et Al-O). Ces groupements sont classés en deux types de vibrations [3-6] :

1. **Les bandes insensibles** : qui sont présentes dans chaque zéolithe même si la structure est différente. On voit qu'il y'a trois bandes qui sont présentes sur les trois échantillons de la ZSM-5, en l'occurrence celles situés 1097, 1225 et 450  $\text{cm}^{-1}$ . La bande à 1225  $\text{cm}^{-1}$  et 1097  $\text{cm}^{-1}$  sont dues aux vibrations d'élongation asymétriques des liaisons internes des motifs  $\text{TO}_4$  (avec T=Si ou Al). La bande vers 450  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations de déformation des liaisons internes des tétraèdres  $\text{TO}_4$  [3-6].
2. **Les bandes sensibles** : ces bandes dépendent de la structure zéolitique, résultant des vibrations des liaisons externes des motifs  $\text{TO}_4$  sensibles aux changements de structure, vu que d'une structure à une autre les angles entre les tétraèdres changent et de ce fait les modes et les fréquences de vibration aussi [3-6]. Les bandes d'absorption situées à 796 et à 550  $\text{cm}^{-1}$  sont présentes dans les spectres de la ZSM-5 mère et ses dérivés. La bande vers 796  $\text{cm}^{-1}$  est assignée aux vibrations d'élongation symétrique des liaisons entre les motifs  $\text{TO}_4$  de la ZSM-5. Celle vers 550  $\text{cm}^{-1}$  résulte des vibrations d'élongation des doubles anneaux (*double rings en anglais*).

### III.4.2 Groupements hydroxyles

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

## III.5 Composition

Le rapport silicium sur aluminium global des différentes zéolithes a été déterminé par fluorescence X. Par conséquent, la capacité d'échange cationique (CEC), qui est directement liée au nombre de Al dans la charpente zéolitique, est calculée à partir du rapport Si/Al déterminé par fluorescence X, en supposant que celui-ci est égale à celui de la charpente (Tableau 3), ce qui est une approximation acceptable car la ZSM-5 est connue pour ne pas avoir d'espèces extra-réseaux. D'autre part, les spectres IRTF montre qu'il n'y a pas de déplacement notable des bandes nombre d'onde de vibration des bandes de structure, ce qui se produit généralement lorsque le rapport Si/Al change, car les longueur des liaisons Al-O et Si-O sont

différente. Donc, on peut aussi supposer (approximativement) que les zéolithes (hiérarchisées ou pas) possèdent la même capacité d'échange théorique qui est  $925 \mu\text{mol g}^{-1}$ .

**Tableau 3.** Rapport Si/Al des différentes zéolithes

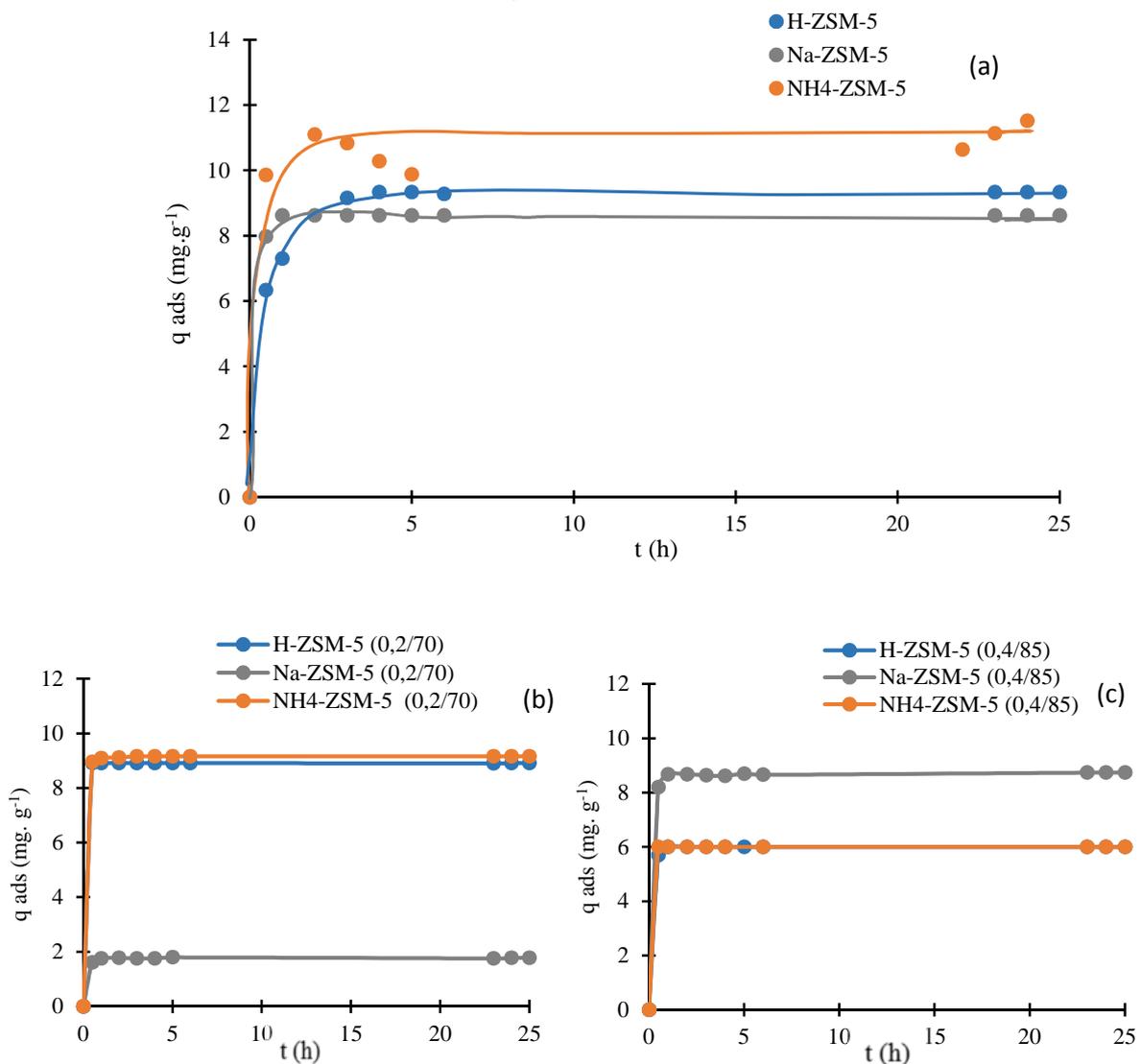
	unité	ZSM-5
Si/Al <sub>global</sub>	mole	17,0
CEC <sub>théorique</sub> *	$\mu\text{mol g}^{-1}$	925

\* CEC : capacité d'échange cationique estimé à partir du rapport Si/Al de la charpente en suivant la méthode décrite dans la référence [4].

## PARTIE II

## III.1 Cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption est effectuée dans le but de déterminer le temps d'équilibre en fixant les autres paramètres : agitation de 100 rpm, masse de la zéolithe de 0.5 g/L (0,01 g dans 20 mL de solution), pH égal à 6 (pH de l'eau distillée). Vu que le temps d'équilibre qui dépend de la concentration initiale de l'effluent, nous avons étudié le temps de contact à faibles, à moyennes et à fortes concentrations initiales respectivement ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $50 \text{ mg L}^{-1}$  et  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) en Bleu de Méthylène (BM).

III.1.1 À faibles concentrations ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ )

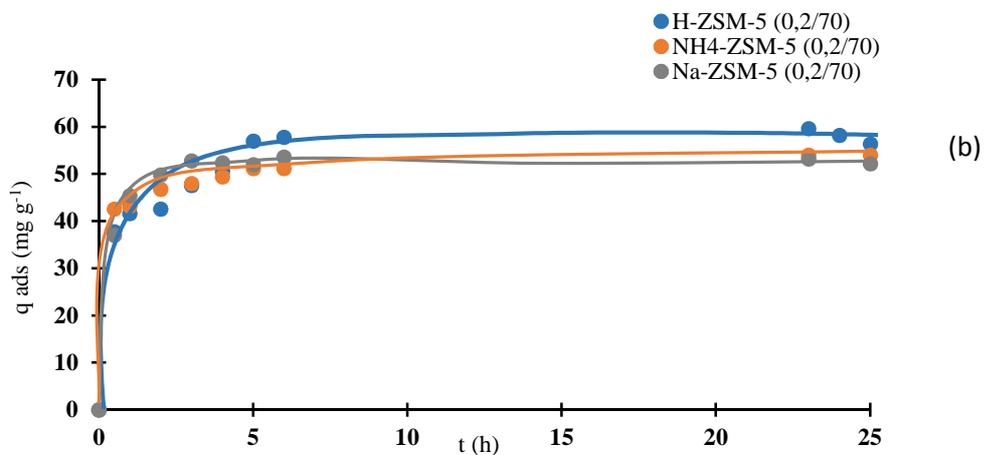
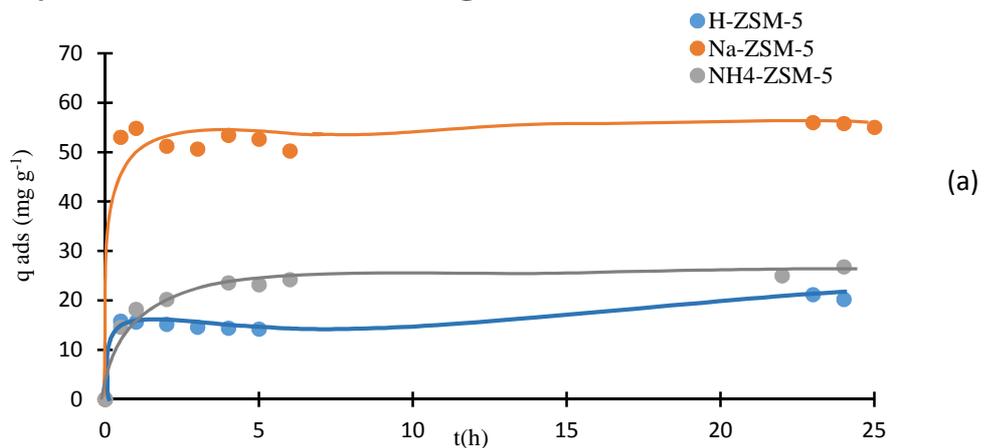
**Figure 1.** Évolution de la quantité du colorant adsorbée en fonction du temps à moyennes concentrations ( $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{Ph}=6$ ,  $T_{\text{amb}}$ ), a) Zéolithes mères ; b) Zéolithes désilicés ( $[\text{NaOH}]=0,2$  ;  $T=70^\circ\text{C}$ ) ; c) Zéolithes désilicés ( $[\text{NaOH}]=0,4$  ;  $T=85^\circ\text{C}$ )

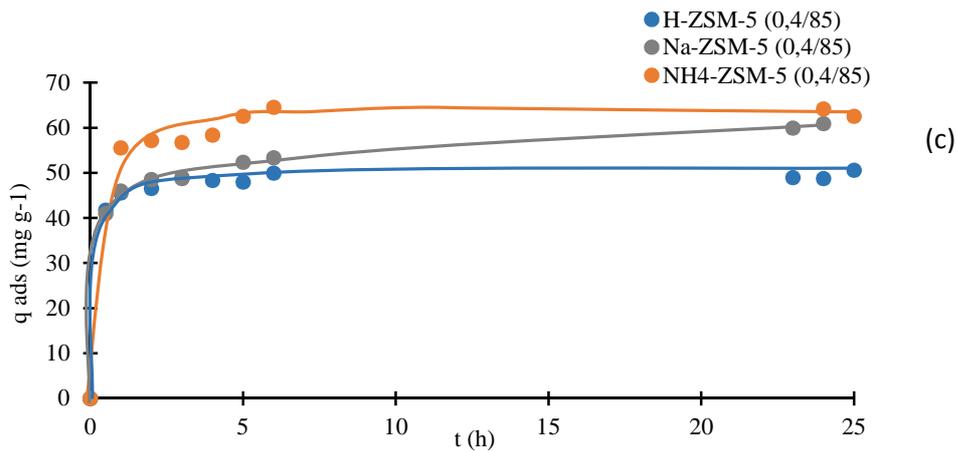
Pour une faible concentration en colorant (*figure 1*), on constate que la cinétique d'adsorption comporte deux étapes. On a une étape initiale rapide où la quantité adsorbée augmente très rapidement avec le temps et une seconde étape très lente qui correspond à la formation d'un palier. On constate également que pour cette concentration initiale, l'équilibre est atteint après quelques heures (avant 5 h pour tous les échantillons).

La cinétique d'adsorption rapide enregistrée peut être expliquée par la disponibilité d'un nombre important de sites actifs à la surface du matériau au début du processus d'adsorption.

Par ailleurs, on constate qu'à faible concentration initiale les différents traitements effectués sur nos matériaux (désilication et échange ionique), ne conduisent pas à des changements visibles sur la cinétique d'adsorption du fait que la vitesse d'adsorption est très rapide dans les trois cas.

### III.1.2. À moyennes concentrations ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ )



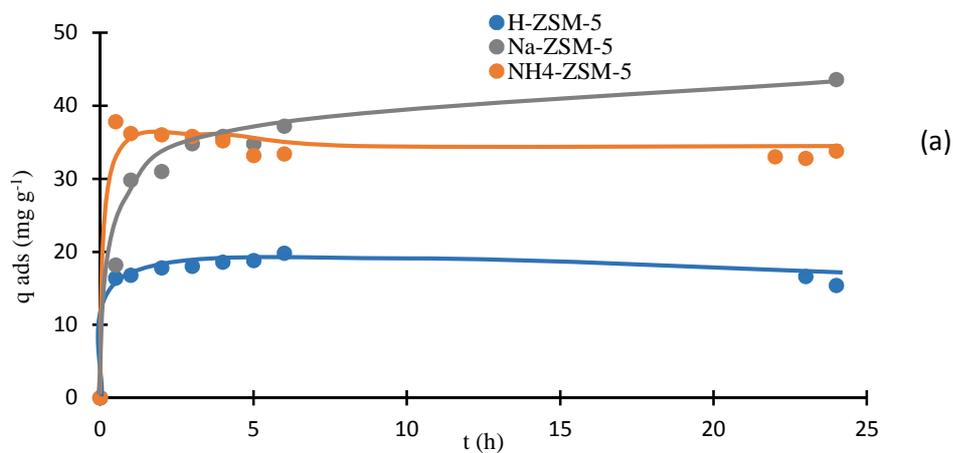


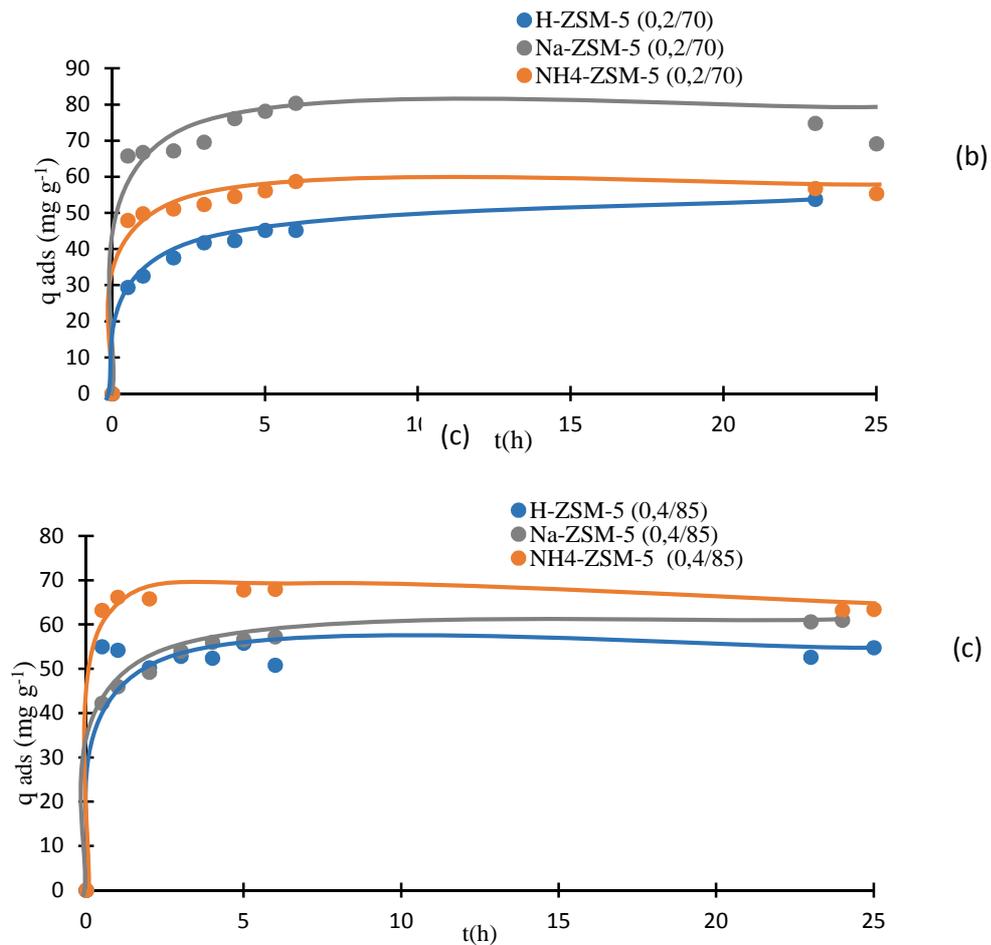
**Figure 2.** Évolution de la quantité du colorant adsorbée en fonction du temps à moyennes concentrations ( $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{Ph}=6$ ,  $T_{\text{amb}}$ ), a) Zéolithes mères ; b) Zéolithes désilicés ( $[\text{NaOH}]=0,2$  ;  $T=70^\circ\text{C}$ ) ; c) Zéolithes désilicés ( $[\text{NaOH}]=0,4$  ;  $T=85^\circ\text{C}$ )

Lorsque la concentration initiale du BM est de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre devient plus long, alors que la quantité adsorbée augmente très rapidement au début de l'adsorption.

### III.1.3. À fortes concentrations ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ )

Lorsque la concentration initiale du BM est très élevée ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ), l'élimination du BM est toujours très rapide initialement, alors que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est plus long. Il est de l'ordre de 24 h pour tous les échantillons.





**Figure 3.** Évolution de la quantité du colorant adsorbée en fonction du temps à fortes concentrations ( $C_0 = 100\ mg\ L^{-1}$ ,  $Ph=6$ ,  $T_{amb}$ ), a) Zéolithes mères ; b) Zéolithes désilicés ( $[NaOH]=0,2$  ;  $T=70^\circ C$ ) ; c) Zéolithes désilicés ( $[NaOH]=0,4$  ;  $T=85^\circ C$ )

Les tracés de l'évolution des quantités adsorbées en fonction du temps ne montrent pas d'une manière évidente l'effet de la hiérarchisation sur la cinétique d'adsorption. Or, l'influence de la concentration est très visible. Pour mieux analyser et interpréter ces données relatives à la cinétique d'adsorption, une analyse plus approfondie est indispensable, en faisant appel à la modélisation.

### III.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Afin de mieux comprendre l'effet de la hiérarchisation et la nature du cation de compensation sur la cinétique d'adsorption d'une part, et de déterminer quelles sont les étapes cinétiquement militantes du processus, on fait appel aux différents modèles cinétiques décrits dans le *chapitre I*, à savoir : le modèle du pseudo-premier ordre, le pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire.

**Tableau 1.** Constantes des différents modèles cinétiques.

T

Adsorbant	Pseudo-second ordre				
	C <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> ) (théorique)	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> ) (expérimental)	R <sup>2</sup>
<b>H-ZSM-5</b>	5	0,514	9,4	9,3	0,99
	50	0,134	26,0	23,2	0,98
	100	0,027	29,8	26	0,99
<b>H-ZSM-5 (0.2/70)</b>	5	20.906	8,9	9,9	1
	50	0,028	61,0	59,6	0,99
	100	0,018	55,5	53,8	0,99
<b>H-ZSM-5(0.4/85)</b>	5	9.897	4,9	5	0,99
	50	1,040	49,0	50	0,99
	100	0,075	56,8	56,6	0,99
<b>Na-ZSM-5</b>	5	6.407	8,6	8,6	1
	50	0.082	55,9	55,8	0,99
	100	0,029	44,8	43,6	0,99
<b>Na-ZSM-5 (0.2/70)</b>	5	7.905	9,5	9,5	1
	50	0,750	53,8	53,2	0,99
	100	0,070	75,2	74,8	0,99
<b>Na-ZSM-5(0.4/85)</b>	5	5.225	8,7	8,7	1
	50	0,252	61,3	60	0,99
	100	0,040	61,7	60,6	0,99
<b>NH<sub>4</sub>-ZSM-5</b>	5	3.258	10,1	11,1	0,99
	50	0,31	30,1	29,8	0,99
	100	0,139	33,2	33,8	0,99
<b>NH<sub>4</sub>-ZSM-5(0.2/70)</b>	5	9.910	9,2	9,2	1
	50	0.553	54,6	54,0	0,99
	100	0,085	59,5	59,2	0,99
<b>NH<sub>4</sub>-ZSM-5(0.4/85)</b>	5	17.64	5,9	6	0,99
	50	0,395	68,0	67,2	0,99
	100	0,054	71,9	71,6	0,99

Les résultats expérimentaux sont bien représentés par le modèle du pseudo-second ordre avec et cela pour tous les adsorbants, avec des valeurs de  $R^2 > 0.99$  pour les neuf zéolithes (les deux autres modèles ne donnent pas de résultats satisfaisant c'est pour cette raison que nous l'avons pas présenté).

Par ailleurs, nous avons remarqué que la valeur de  $k_2$  diminue avec l'augmentation de la concentration, montrant ainsi que l'adsorption du BM met plus de temps pour atteindre l'équilibre lorsque  $C_0$  augmente. Les valeurs de  $k_2$  augmentent avec la hiérarchisation, ce qui dénote une augmentation de la vitesse d'adsorption.

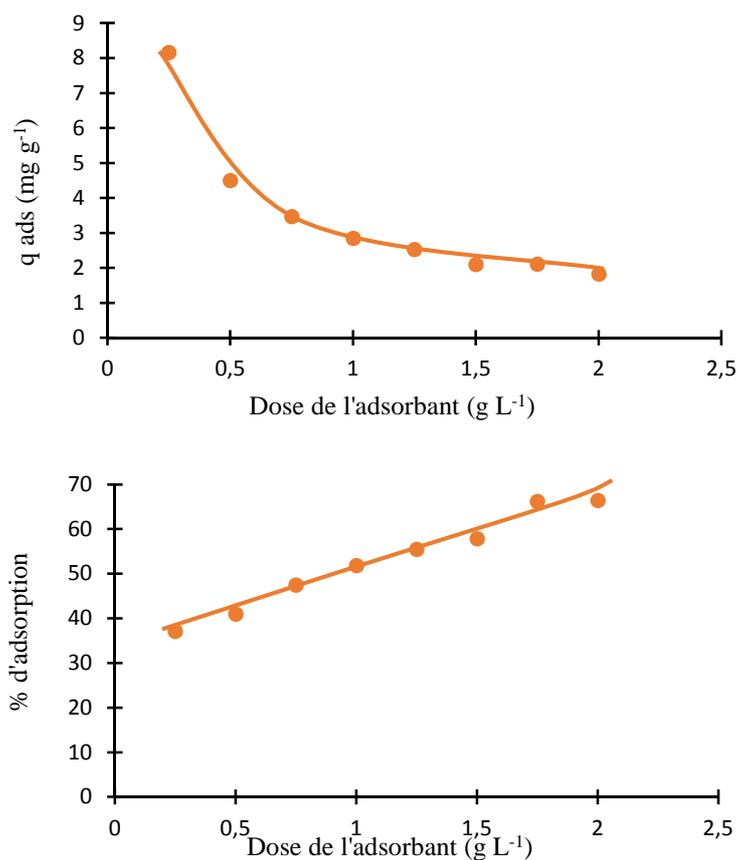
Ces résultats montrent que la cinétique d'adsorption du BM, dans les conditions choisies où ces conditions sont contrôlées non pas par une, mais par plusieurs étapes incluant la diffusion externe, interne et la cinétique d'adsorption (modèle du pseudo-second ordre), et aussi le fait que la désilication provoque une amélioration cinétique, probablement due à l'amélioration de la diffusion interne à cause de la présence d'un réseau poreux secondaire, engendré par le traitement alcalin.

### **III.3 Effet des paramètres expérimentaux**

Une fois que nous avons déterminé le temps d'équilibre, Il nous a paru intéressant de fixer les paramètres expérimentaux afin d'optimiser l'adsorption. À cet effet, nous avons étudié l'effet de la masse de la zéolithe, le pH, la force ionique, la concentration initiale et la température sur  $NH_4$ -ZSM-5.

#### **III.3.1 Effet de la masse de l'adsorbant**

L'étude de l'effet de la masse de l'adsorbant a été réalisée en faisant varier celle-ci de 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1 ; 1,25 ; 1,5 ; 1,75 ; 2 g L<sup>-1</sup> en maintenant les autres paramètres constants (agitation de 100 rpm, pH = 6 (pH de l'eau distillée) ;  $C_0 = 50$  mg L<sup>-1</sup>, et la durée de l'expérience est de 4 h ; temps largement suffisant pour atteindre l'équilibre).



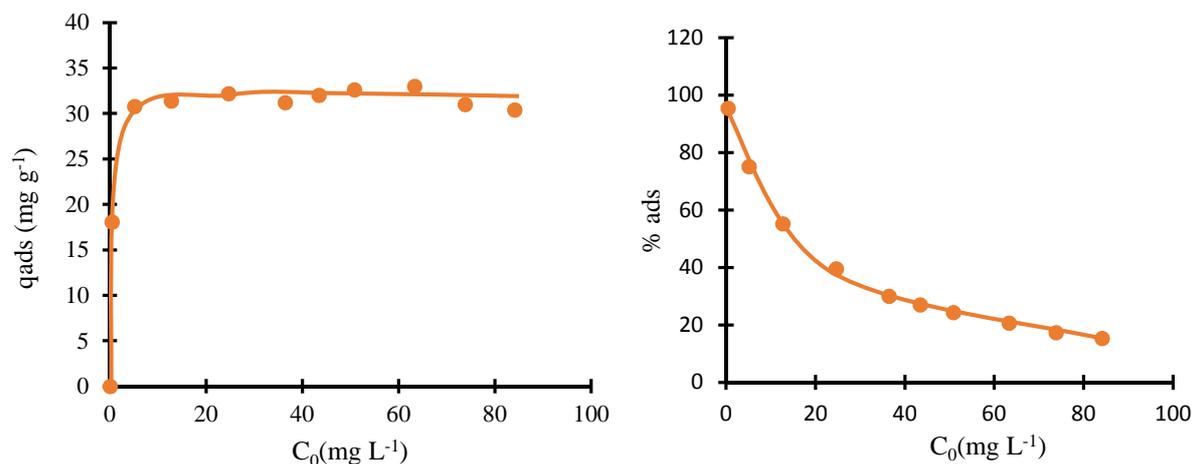
**Figure .4** Évolution de la quantité adsorbée et du % d'adsorption en fonction de la dose de l'adsorbant de la NH<sub>4</sub>-ZSM-5. Conditions : agitation de 100 prm ; la durée de l'expérience est de 24h et  $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$

Le pourcentage d'adsorption augmente avec la dose de l'adsorbant (*figure 4*). Cette augmentation peut s'expliquer par la génération d'une surface active supplémentaire due à l'augmentation de la quantité de la zéolithe. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature [1-3].

On observe l'inverse pour la quantité adsorbée par gramme de solide qui diminue avec l'augmentation de la quantité de l'adsorbant (*figure 4*). Cette diminution est attribuée au fait qu'il y a une disponibilité d'un nombre plus élevé de sites d'adsorption (car il y a une plus grande quantité de solide), alors que le nombre de molécules de BM est fixe ( $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ). En d'autres termes, lorsque la masse de l'adsorbant augmente la quantité adsorbée par gramme de solide diminue si la quantité de colorant est fixe.

### III.3.2 Effet de la concentration initiale du bleu de méthylène

Pour étudier les effets de la charge du colorant dans le milieu sur la capacité d'adsorption, nous avons fait varier la concentration initiale du BM entre 10 et 100 mg L<sup>-1</sup> tout en maintenant constants les autres paramètres.



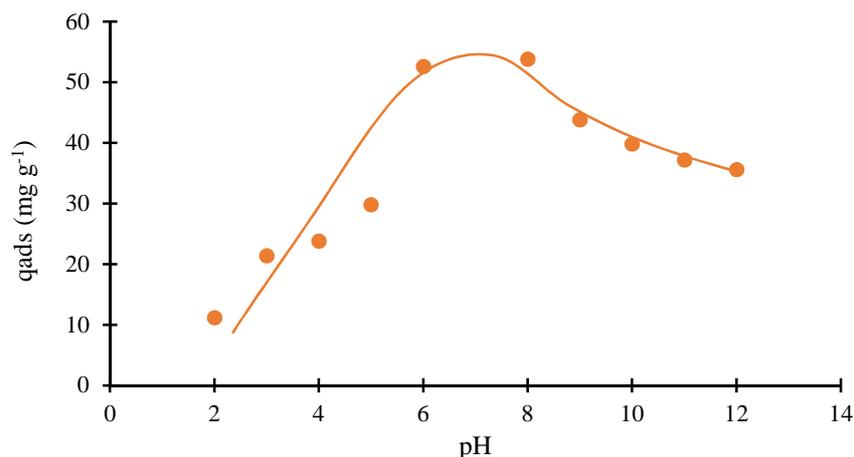
**Figure .5** Évolution de la quantité adsorbée et du % d'adsorption en fonction de la concentration initiale du BM sur les différents adsorbants. Conditions : dose de l'adsorbant = 0.5g L<sup>-1</sup> ; agitation de 100 rpm ; la durée de l'expérience est de 24 h.

De la figure 5, on constate que le rendement d'adsorption a tendance à diminuer lorsque la concentration initiale du BM augmente. A des concentrations plus faibles, toutes les molécules de BM présentes dans le milieu peuvent interagir avec les sites d'adsorption situés à la surface de l'adsorbant, d'où des rendements d'adsorption plus élevés ont été obtenus. Par contre, à des concentrations plus élevées, des rendements d'adsorption plus faibles ont été observés en raison de la saturation de ces sites d'adsorption [4].

Pour la quantité adsorbée, c'est la tendance inverse qui est observée. Les valeurs de  $q_{ads}$  augmentent aux faibles concentrations initiales du colorant jusqu'à atteindre un plateau, correspondant à la saturation de l'adsorbant.

### III.3.3 Effet du pH

Nous nous sommes intéressés à l'effet du pH qui est l'un des paramètres les plus importants, influençant ainsi l'adsorption. L'étude a été effectuée pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 12. Le pH est ajusté par des solutions de NaOH et HCl à 0,1 M.



**Figure .6** Effet du pH sur l'équilibre d'adsorption de la NH<sub>4</sub>-ZSM-5. Conditions : Dose de l'adsorbant = 0,5g/l ; agitation de 100 prm, la durée de l'expérience est de 24 h et C<sub>0</sub>= 50 mg L<sup>-1</sup>

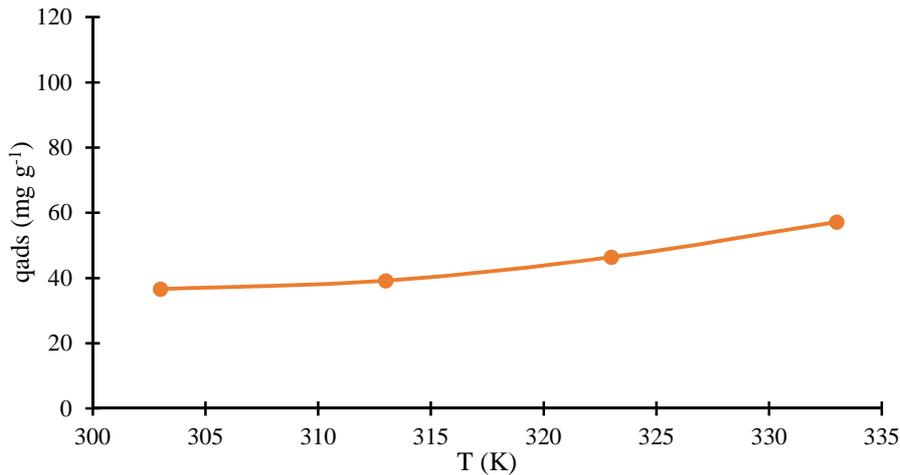
Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois sur la structure adsorbant-adsorbé (modification des interactions du couple adsorbant-adsorbé) et sur le mécanisme d'adsorption. En effet, il agit aussi bien sur la charge de surface du matériau que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

En général, le colorant cationique dissous est chargé positivement en solution aqueuse. L'effet du pH sur le taux d'adsorption du BM, a été étudié sur une large gamme de pH= 2 à 12. La figure 6 montre une augmentation de la quantité adsorbée du BM entre pH =2 est de 11,20 mg g<sup>-1</sup>, pour atteindre un maximum qui est de l'ordre de 53,80 mg g<sup>-1</sup> lorsque pH est compris entre 6 et 8 ; et au-delà de cette valeur, on remarque une diminution de la quantité adsorbée pour atteindre un minimum de 35,6 mg g<sup>-1</sup> à pH = 12. Cette évolution peut être expliquée par le fait qu'à des faibles valeurs du pH, la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions H<sup>+</sup> ce qui diminue l'interaction des ions du BM (polluant cationique) avec les sites de l'adsorbant et empêche la formation de liaisons entre le BM et le site actif, en raison de la répulsion électrostatique et la compétition entre les ions H<sup>+</sup> et le colorant chargé positivement. Par contre, dans le domaine du pH compris entre 6 et 8, la concentration en H<sup>+</sup> diminue, ce qui engendre une bonne interaction entre les ions du colorant et les sites de la surface de l'adsorbant [3]. Cependant, au-delà du pH = 8, on observe que la quantité adsorbée diminue avec l'augmentation du pH, surtout au milieu très basique au-delà du pH =10. Cette diminution de la quantité adsorbée peut s'expliquer par le fait qu'en milieu alcalin, les ions hydroxydes peuvent interagir avec les actions de BM et empêchent l'adsorption sur les sites

actifs. Donc la gamme de pH optimale est comprise entre 6 et 8, proche de celle de l'eau distillée.

### III.3.4 Effet de la température

La température est un facteur important qui peut affecter le processus d'adsorption. L'adsorption du BM d'une solution aqueuse à différentes températures a été étudiée dans un intervalle de température allant de 23 à 50°C.



**Figure 7.** Effet de la température sur l'équilibre d'adsorption de la NH<sub>4</sub>-ZSM-5. Conditions : dose de l'adsorbant = 0.5 g L<sup>-1</sup> ; agitation de 100 prm, la durée de l'expérience est de 24 h et C<sub>0</sub> = 50 mg L<sup>-1</sup>

De la figure 7, on voit que la quantité adsorbée augmente avec la température. Cela montre que l'adsorption du BM sur la zéolithe est favorisée avec la température, donc le processus est forcément endothermique. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons effectué l'étude thermodynamique pour ce processus. Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption ont été déterminés comme suit :

L'enthalpie libre standard d'adsorption  $\Delta G^0$  est calculée par l'équation :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \dots\dots\dots(1)$$

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

Les valeurs de l'enthalpie  $\Delta H^0$  et l'entropie  $\Delta S^0$  standard sont déduites de l'équation suivante :

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \Delta S^0/R \dots\dots\dots(2)$$

En traçant  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  qui est une droite de pente  $\frac{\Delta H^0}{R}$  et l'ordonnée à l'origine est  $\Delta S^0/R$ .

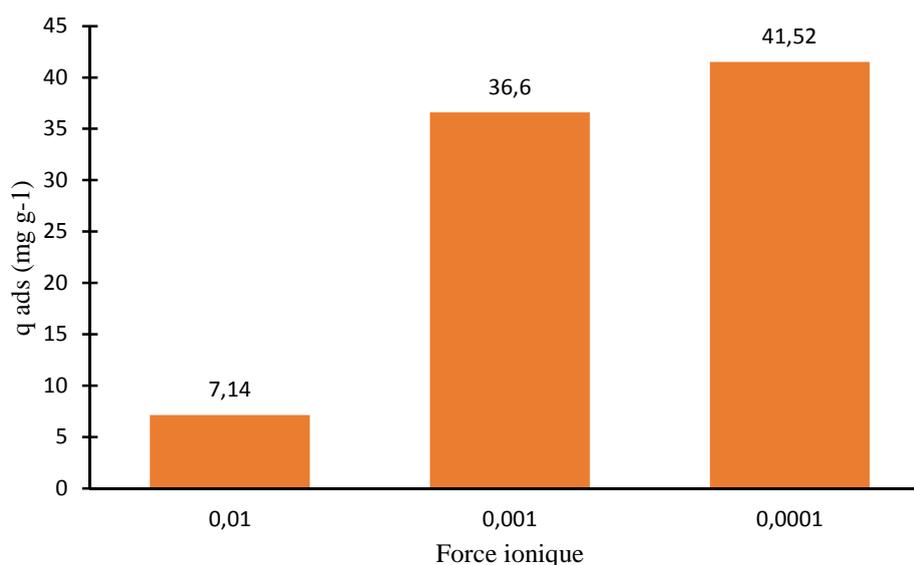
Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 2. D'après ces résultats, l'adsorption qui se fait par le processus d'échange est spontanée ( $\Delta G^0 < 0$ ) et est favorisée avec l'augmentation de la température. La valeur de  $\Delta H^0$  montre que l'adsorption est endothermique et les interactions sont assez fortes, mais ne sont pas de l'ordre des liaisons covalentes ( $\Delta H^0 > 40 \text{ kJ/mol}$ ), ce qui est évident car les interactions entre ions sont d'origine coulombiennes. Des résultats comparables ont été déjà rapportés dans la littérature [5, 6], lors de l'adsorption du BM sur des zéolithes.

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

T (°C)	$\Delta G^0$ (kJ/mol)				$\Delta H^0$ (kJ/mol)	$\Delta S^0$ (J/K)
	30	40	50	60		
	-0.36	0.66	-1.47	-2.72	31.24	102.52

### III.3.5 Effet de la force ionique

L'effet de la présence d'autres cations en solution, en l'occurrence  $\text{Na}^+$ , et aussi un paramètre important car dans la plupart du temps les effluents à traiter contiennent toujours des ions.

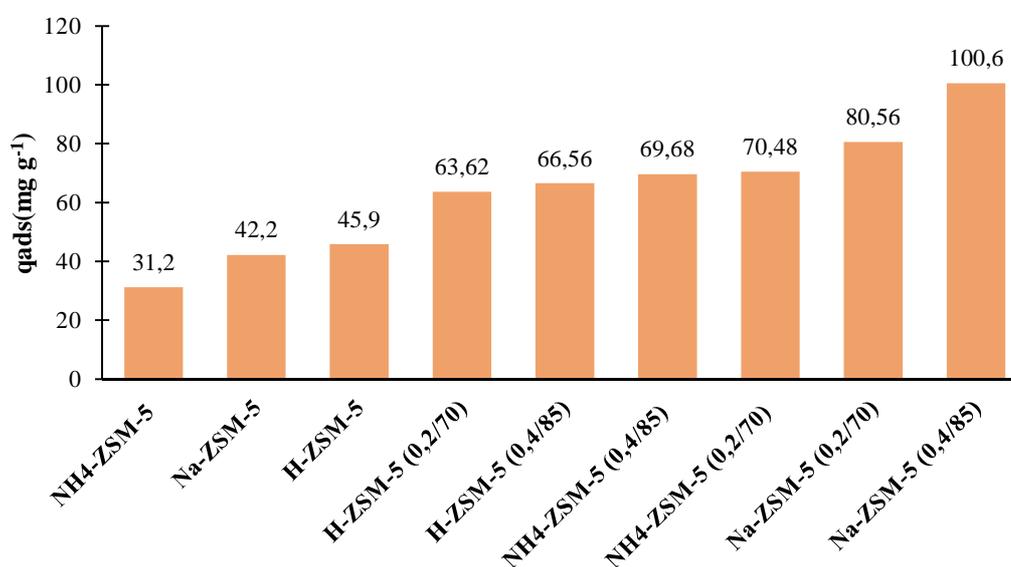


**Figure 8.** Effet de la force ionique sur l'équilibre d'adsorption de la  $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ .  
Conditions : dose de l'adsorbant =  $0.5 \text{ g L}^{-1}$  ; agitation de 100 rpm, la durée de l'expérience est de 24 h et  $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$

De la figure 8, on voit bien que la concentration en  $\text{Na}^+$  influe énormément sur l'équilibre d'adsorption du bleu de méthylène. En effet, la présence d'autres cations (comme  $\text{Na}^+$  par exemple) qui peuvent s'échanger avec la zéolithe, engendre un effet de compétition sur les sites d'échange ce qui entraîne une diminution de la quantité adsorbée. Ce résultat montre que nos matériaux ne sont pas très adaptés pour les effluents dont la force ionique est élevée.

### III.4 Effet de la hiérarchisation et du cation de compensation sur la capacité d'adsorption

L'effet de la hiérarchisation et de la nature du cation de compensation de la zéolithe sont présentés sur la figure 8, à la même concentration initiale de  $50 \text{ mg L}^{-1}$



**Figure .8** Effet de la hiérarchisation et du cation de compensation sur la capacité d'adsorption et le taux d'abattement du BM.

Les histogrammes (Figure 8) mettent en évidence les faits suivants :

#### a- Cation de compensation

Nous avons constaté une influence notable de la nature du cation de compensation dans les zéolithes étudiées. En effet, il est bien établi dans la littérature [7, 8] que les protons sont plus difficiles à échanger que les  $\text{Na}^+$  ou les  $\text{NH}_4^+$ . Dans notre cas, nous avons constaté que les zéolithes sous formes sodiques ( $\text{Na}^+$ ) sont celles qui présentent le taux d'adsorption plus élevé, sauf dans le cas des zéolithes non hiérarchisés, dont lequel cette tendance n'est pas

observée (c'est plutôt la forme protonique qui présente le plus taux d'adsorption le plus élevé). Cette anomalie peut être expliquée par la faible accessibilité des sites d'adsorption dans le cas des zéolithes non désilicées.

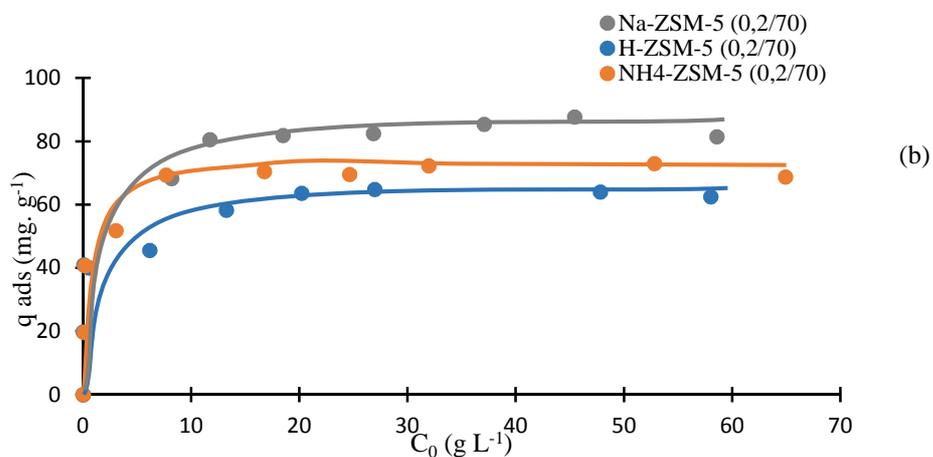
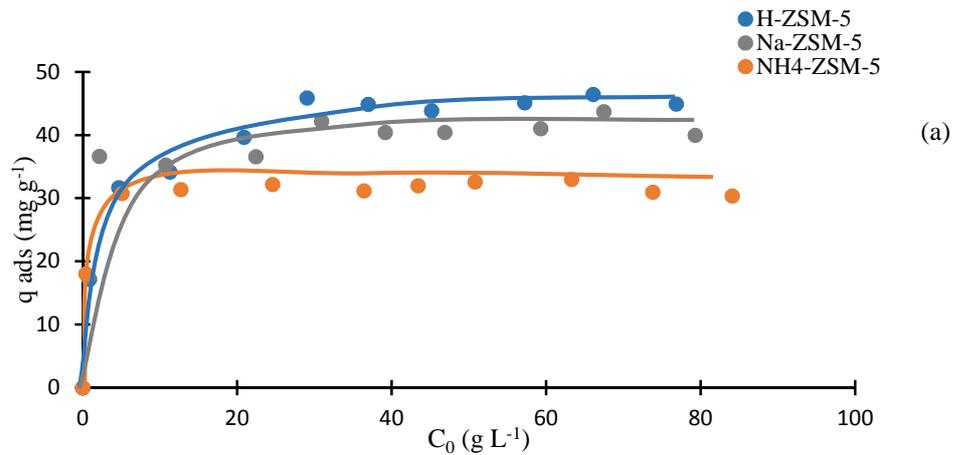
**b- La hiérarchisation**

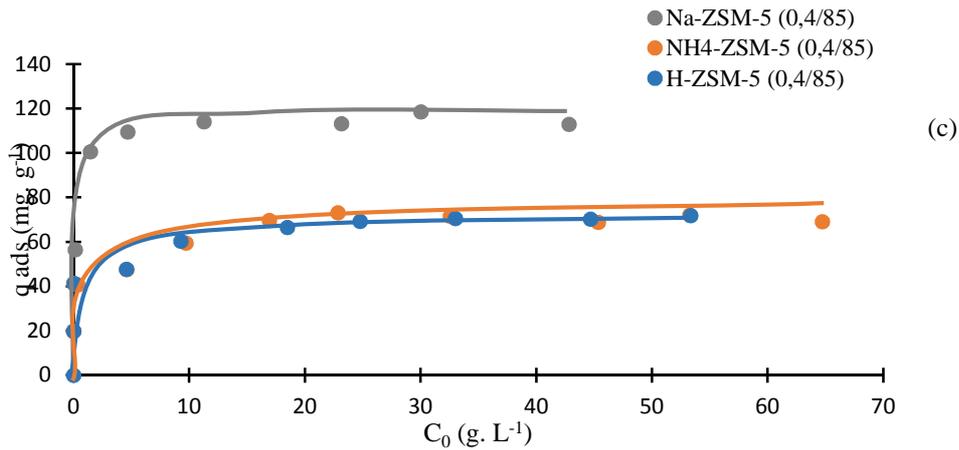
La désilication induit une augmentation de la quantité adsorbée, en particulier lorsque le traitement est sévère et cela est dû à l'amélioration de l'accessibilité des sites de la ZSM-5, après génération d'une mésoporosité secondaire, rendant ainsi les sites d'échange internes plus accessibles.

**III.5 Équilibre d'adsorption**

**III.5.1 Isothermes d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées en faisant varier la concentration initiale de l'adsorbât de 10 à 100 mg L<sup>-1</sup>, dans les conditions suivantes : vitesse d'agitation 100 rpm, dose de l'adsorbant = 0,5 g L<sup>-1</sup>, pH = 6, la durée de l'expérience 24 heure et T = 23±1°C ; V= 20 mL ; m<sub>solide</sub> = 0,01 g





**Figure 9.** Isothermes d'adsorption du BM sur les différentes zéolites,  $Ph=6$ ,  $T_{amb}$ , a) Zéolites mères ; b) Zéolites désilicés ( $[NaOH]=0,2$  ;  $T=70^{\circ}C$ ) ; c) Zéolites désilicés ( $[NaOH]=0,4$  ;  $T=85^{\circ}C$ )

Les isothermes d'adsorption en phase liquide obtenues sont caractérisées par une forte adsorption à faible concentration (partie initiale de la courbe), puis il y a formation d'un plateau indiquant qu'il y'a saturation de l'adsorbant. Les courbes montrent également que ces isothermes sont toutes de type H selon la classification de GILLES, indiquant ainsi qu'il y a des interactions fortes et localisées entre le solide et le soluté, ce qui est évident car l'adsorption du bleu de méthylène sur les différents adsorbants se fait par échange ionique des cations de compensation des différents adsorbants. On constate également la formation d'un palier traduisant ainsi le fait que le nombre de sites d'adsorption est limité.

Après désilication de la ZSM-5 par le traitement moyen, il n'y a pas de changements apparents dans cas de la forme protonique, tandis que pour les deux autres formes (sodique et ammonium) les capacités d'adsorption augmentent. Le traitement sévère quant à lui provoque des changements notables sur l'équilibre d'adsorption, avec une augmentation de la capacité d'adsorption (palier de l'isotherme) et cela quel que soit la nature du cation de compensation de la zéolithe.

Pour ce qui de la nature du cation de compensation deux tendances ont été observée :

- i. Dans le cas des zéolites non hiérarchisées, c'est la forme protonique qui possède la capacité d'adsorption légèrement plus élevée que la forme sodique et avec un taux plus élevée que la forme ammonium.
- ii. Dans le cas des zéolites traitées à la soude (traitement sévère ou moyen), la forme sodique est celle qui adsorbent le plus et cela est plus nette lorsque le traitement est plus sévère, alors que la forme  $H^+$  et  $NH_4^+$  ont de capacités d'adsorption similaires.

### III.5.2 Modélisation de l'équilibre d'adsorption

Nous avons modélisé l'équilibre d'adsorption par trois modèles à deux paramètres : Langmuir, Freundlich et Dubinin-Raduskevich (D-R), afin de mieux comprendre l'équilibre d'adsorption du BM sur les différents matériaux zéolitiques. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 3.

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

Modèle Zéolithe	Langmuir			Freundlich				D-R		
	$q_{\max}$ (mg/g)	$K_L$ (L/m)	$R^2$	$K_F$	1/n	n	$R^2$	$q_{\max}$ (mg/g)	E (kJ/mol)	$R^2$
H-ZSM-5	46.08	0.68	0.99	18.91	0.25	3.95	0.96	140.89	9.53	0.98
H-ZSM-5(0.2/70)	63.69	2.96	0.99	29.65	0.24	4.03	0.96	148.94	11.62	0.99
H-ZSM-5(0.4/85)	75.75	0.38	0.99	50.96	0.08	11.29	0.99	120.47	14.14	0.98
Na-ZSM-5	40	1.11	0.99	19.38	0.21	4.62	0.97	144.64	9.13	0.99
Na-ZSM-5(0.2/70)	92.59	0.34	0.99	56.88	0.11	8.62	0.95	143.55	12.5	0.99
Na-ZSM-5(0.4/85)	113.63	6.76	0.99	77.85	0.15	6.70	0.98	174.79	10.42	0.92
NH <sub>4</sub> -ZSM-5	32.25	2.95	0.99	20.63	0.13	7.44	0.96	75.00	11.47	0.98
NH <sub>4</sub> -ZSM-5(0.2/70)	70.92	7.05	0.99	50.09	0.11	8.62	0.95	143.55	12.5	0.99
NH <sub>4</sub> -ZSM-5(0.4/85)	76.92	0.35	0.99	46.36	0.13	7.44	0.97	174.84	11.32	0.99

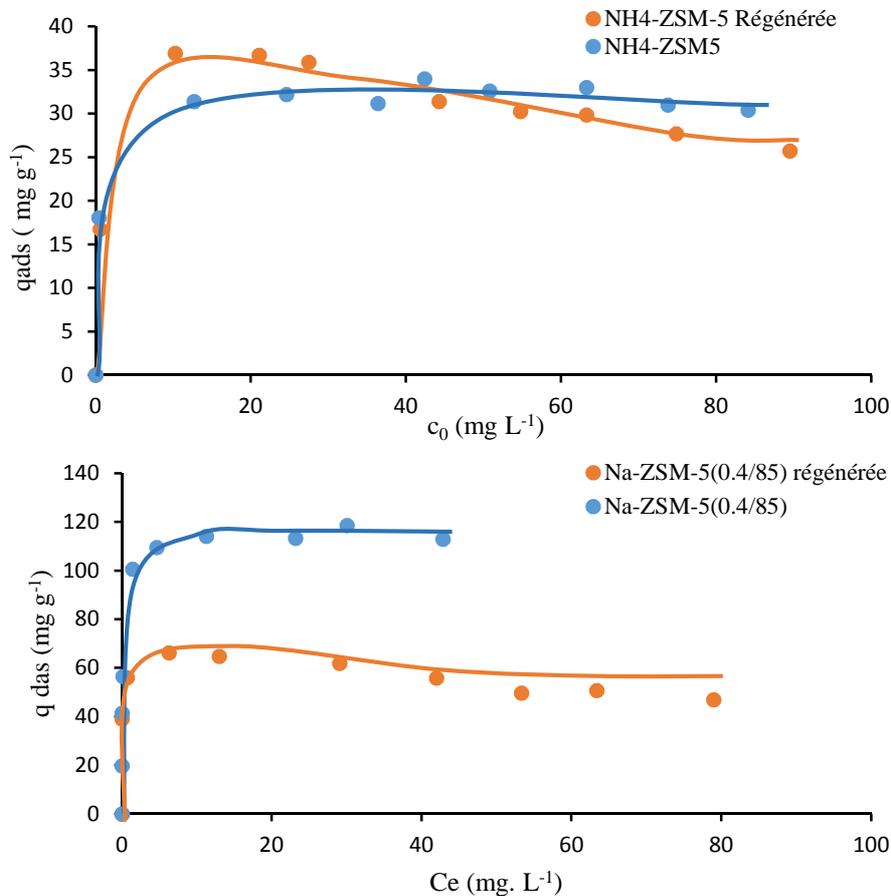
D'après ces valeurs du tableau 3, les résultats expérimentaux sont bien représentés par le modèle de Langmuir avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,99. Cela implique qu'on a une distribution de sites homogènes et localisés, de même énergie et que le nombre de sites est limité qui est bien appuyé par la présence d'un palier. Ces sites d'adsorption sont les sites d'échange ioniques présents dans tous les adsorbants, où l'adsorption se fait par substitution des cations de compensation de l'adsorbant par les molécules de bleu de méthylène. Les valeurs de l'énergie d'adsorption E, calculées par le modèle de D-R, sont toutes comprises entre 8 et 16Kj/mol, confirment ainsi le fait que l'adsorption du BM sur les différents adsorbants se fait par échange cationique.

Par ailleurs, les valeurs reportées dans le tableau 4, montrent que les capacités maximales d'adsorption calculées par le modèle de Langmuir sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement, montrant ainsi que les prévisions données par le modèle de Langmuir sont assez précises pour la description de l'équilibre d'adsorption du bleu de méthylène sur les différents adsorbants.

**Tableau 4.** Quantités adsorbées maximales théoriques et expérimentales.

Adsorbant	$q_{\max}$ (Langmuir)	$q_{\max}$ (expérimentale)
H-ZSM-5	46.08	45.16
H-ZSM-5(0.2/70)	63.69	62.56
H-ZSM-5(0.4/85)	75.75	70.62
Na-ZSM-5	40	41.20
Na-ZSM-5(0.2/70)	92.59	85.46
Na-ZSM-5(0.4/85)	113.63	112.94
NH <sub>4</sub> -ZSM-5	32.25	31.00
NH <sub>4</sub> -ZSM-5(0.2/70)	70.92	72.98
NH <sub>4</sub> -ZSM-5(0.4/85)	76.92	72.08

### III.6 Régénération des adsorbants



**Figure 9.** Isothermes d'adsorption du BM sur la Na-ZSM-5 (0,4/85) régénérée

D'après l'allure des résultats reportés sur la figure 9, la quantité adsorbée après un cycle de régénération diminue dans le cas de la Na-ZSM-5(0.4/85), ce n'est pas le cas pour la zéolithe mère dont laquelle la quantité adsorbée reste constante. Ce phénomène peut être expliquer par :

- i. La structure de la zéolithe hiérarchisée est fragilisée par rapport à la zéolithe mère à cause du traitement sodique qui fait diminuer la cristallinité de la zéolithe voir figure 9 ;
- ii. La modification du cation de compensation en particulier les sites échangés par le BM, qui après régénération libère le site et probablement un autre cation qui vient du milieu réactionnel va venir contre balancer la charge négative de la charpente.

**PARTIE I**

- [1] M. M. J. Treacy and J. B. Higgins, “Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites”, Elsevier, 2001.
- [2] V. Paixoa, 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.
- [3] H. Van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, “Introduction to the zeolite science and particles”, *Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 137*, Elsevier, 2001.
- [4] M. Guisnet, F. Ramôa Ribeiro, « Les zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse, édition EDP Sciences », 2006.
- [5] J. H. C. van Booff' and J.W. Roelofsen, “Introduction to the zeolite science and particles”*Studies in Surface Science and Catalysis 58*, Elsevier, 1991.
- [6] X. Liu, “Zeolite Characterization and Catalysis”, Springer Science and Business Media, 2009.

**PARTIE II**

- [1] C. Muniz-Lopez, J. Duconge, R. Roque-Malherbe, « Paranitrophenol liquid-phase adsorption in dealuminated Y zeolite », *Journal of Colloid and Interface Science* 329 (2009) 11–16.
- [2] A. Kuleyin, “Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite”, *Journal of Hazardous Materials* 144 (2007) 307–315.
- [3] M. Sprynskyy, T. Ligora, M. Lebedynets, B. Buszewski, “Kinetic and equilibrium studies of phenol adsorption by natural and modified forms of the clinoptilolite”, *Journal of Hazardous Materials* 169 (2009) 847–854.
- [4] A.Ozer. and G. Dursun, “Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon”, *J. Hazard. Mater.*, 146 (2007), 262-269.
- [5] Runping Hana, Jingjing Zhang, Pan Han, YuanfengWang, Zhenhui Zhao, Mingsheng Tang, “Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methyleneblue adsorption onto natural zeolite”, *Chemical Engineering Journal* 145 (2009) 496–504.
- [6] Yasemin Bulut, Haluk Aydın, “A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells”, *Desalination* 194 (2006) 259–267.
- [7] J. Weitkamp and M. Hunger, *Studies in Surface Science and Catalysis* 168, Elsevier, 2007.
- [8] R. Szostak Secondary Synthesis Methods. In “Introduction to Zeolite Science and Practice”, H. van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs and J.C. Jansen (Eds), Elsevier, 2001, *Stud. in Surf. Sci. and Catal.* 137.

# ***Conclusion***

## CONCLUSION

Ayant pris conscience de l'ampleur des dégâts engendré par la pollution, nous avons voulu, nous aussi, réagir et contribuer avec cette modeste étude, qui nous espérons trouvera une suite compte tenu des résultats de notre recherche bibliographique auxquels nous avons abouti. Nous rappelons que l'objectif de ce travail est le développement de nouveaux matériaux de type ZSM-5 à porosité hiérarchisées pour une application de dépollution en solution aqueuse.

Ces zéolithes ont subi un traitement alcalin générant ainsi un réseau poreux secondaire plus large, interconnecté au réseau microporeux existant. Ainsi, nous avons obtenu de nouveaux matériaux appelés zéolithes hiérarchisées.

Le bleu de méthylène a été choisi comme polluant à cause de sa grande fréquence dans les eaux résiduaires et son caractère nocif pour l'environnement et surtout qu'il n'est pas biodégradable.

Les techniques de caractérisation ont montré la réussite de la hiérarchisation par des traitements post-synthèse sur ces zéolithes et par conséquent la conservation de la structure zéolitique et l'amélioration de la texture ont été obtenues.

L'étude de l'adsorption a montré que les zéolithes hiérarchisées ont des propriétés d'adsorption très intéressantes, évaluées par l'augmentation de leurs capacités d'adsorption du bleu de méthylène.

L'étude de l'influence des différents paramètres expérimentaux sur l'adsorption du bleu de méthylène par la zéolite Na-ZSM-5 (0.4/85) a révélé que :

- L'adsorption est très rapide à faible concentration, alors que pour des concentrations plus élevées, on constate que le temps d'équilibre est plus long.

- La quantité adsorbée par gramme de solide diminue avec l'augmentation de la quantité de l'adsorbant.

- le rendement d'adsorption diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de bleu de méthylène.

- L'adsorption est plus favorisée en milieu neutre et le taux d'adsorption diminue lorsque le pH devient très acide ou très basique.

- L'adsorption est favorisée avec l'augmentation de la température donc elle est de nature endothermique.

- La hiérarchisation par désilication obtenue par traitement sévère augmenter la quantité adsorbée en particulier avec la ZSM-5.

- La cinétique d'adsorption suit le modèle cinétique du pseudo-second ordre.

- L'équilibre d'adsorption suit le modèle de Langmuir est les prévisions données par ce modèle sont en accord avec les résultats expérimentaux.

- L'adsorption du Bleu de méthylène sur par les différentes zéolithes se fait par un échange cationique.

- L'application de ce type d'adsorbants dans la dépollution en solution aqueuse est recommandée car ces solides sont très respectueux de l'environnement de par leurs régénérations permettant ainsi un développement durable.

Par ailleurs, on constate aussi que l'adsorption est plus favorisée lorsque la zéolithe se présente sous forme sodique que sous forme protonique ou ammonium.

Pour apporter plus d'éclaircissement sur de dernier point des analyses de la structure et de la composition chimique de la zéolithe après régénération sont nécessaires, pour apporter des éléments de réponse et de compréhension aux phénomènes se produisant lors de la régénération de nos matériaux.

**Résumé :**

Ce travail est le développement de nouveaux matériaux de type ZSM-5 à porosité hiérarchisées pour une application de dépollution en solution aqueuse. Ces zéolithes ont subi un traitement alcalin générant ainsi un réseau poreux secondaire plus large. Ainsi, nous avons obtenu de nouveaux matériaux appelés zéolithes hiérarchisées par conséquent la conservation de la structure zéolitique et l'amélioration de la texture ont été obtenues. Le bleu de méthylène a été choisi comme polluant à cause de sa grande fréquence dans les eaux résiduaires et son caractère nocif pour l'environnement et surtout qu'il n'est pas biodégradable. L'étude de l'adsorption a montré que les zéolithes hiérarchisées ont des propriétés d'adsorption très intéressantes aussi que l'adsorption est plus favorisée lorsque la zéolithe se présente sous forme sodique que sous forme protonique ou ammonium. Pour apporter plus d'éclaircissement sur de dernier point des analyses de la structure et de la composition chimique de la zéolithe après régénération sont nécessaires, pour apporter des éléments de réponse et de compréhension aux phénomènes se produisant lors de la régénération de nos matériaux.