

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

-----  
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE  
FILIERE : CHIMIE

## MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

### *THEME*

**Développement des zéolithes à porosité hiérarchisée : adsorbants  
pour la dépollution en solution aqueuse.**

*Présenté par :* **TCHEMMOU SIHAM  
GHERBI AMINA**

*Soutenu publiquement, le*      03 /07 / 2018,      *devant le Jury composé de :*

<b>KADOUCHE</b>	<b>SLIMANE</b>	<b>MCA</b>	<b>UMMTO, Tizi Ouzou</b>	<b>PRESIDENT</b>
<b>SOUALAH</b>	<b>AHCENE</b>	<b>PROFESSEUR</b>	<b>UAMB, Bejaia</b>	<b>ENCADREUR</b>
<b>MAZARI</b>	<b>TASSADIT</b>	<b>MCA</b>	<b>UMMTO, Tizi Ouzou</b>	<b>Co-ENCADREUR</b>
<b>AMEUR</b>	<b>NADIA</b>	<b>MCB</b>	<b>UMMTO, Tizi Ouzou</b>	<b>EXAMINATEUR</b>
<b>LATEB</b>	<b>YACINE</b>	<b>MAA</b>	<b>UMMTO, Tizi Ouzou</b>	<b>EXAMINATEUR</b>

Dédicaces

*Je dédie ce mémoire de master II à :*

*Ma famille (mon père, ma mère, mes frères et mon fiancé)*

*Et*

*A tous mes ami(e)s.*

*SIHAM*

*Je dédie ce mémoire de master II à :*

*Ma famille (mon père, ma mère, mes sœurs, mon petit frère)*

*Et*

*A Tous mes ami(e)s*

*AMINA*

### Remerciements

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

En premier lieu, nous tenons à remercier notre encadrant, monsieur **A. SOUALAH** professeur à l'Université de Bejaia, pour nous avoir accueilli au sein de son équipe de recherche et de nous avoir fait confiance. Nous lui faisons part de toute notre reconnaissance pour sa patience, sa disponibilité permanente, ses conseils, tout le savoir qu'il nous a transmis et ses qualités humaines qui ont contribué à l'accomplissement de ce travail. Nous remercions aussi notre co-encadrante madame **T. MAZARI** pour sa présence permanente à nos côtés, son soutien moral, ses conseils, sa grande générosité et sa gentillesse. Pour tout cela, sincèrement, nous sommes très heureuses et très honorées de les avoir eu comme encadrants, et nous leur témoignons notre plus profonde gratitude et notre immense respect.

Nous voudrions remercier également les membres de jury d'avoir accepté d'examiner et juger ce travail de Master :

- Monsieur **KADOUCHE Slimane**, Maître conférence classe A à l'université Mouloud MAMMARI DE TIZI OUZOU (UMMTO), en tant que président.
- Madame **AMEUR Nadia**, Maîtres de conférences classe B à l'université Mouloud MAMMARI DE TIZI OUZOU (UMMTO), en qualité d'examineur.
- Monsieur **LATEB Yacine**, Maître Assistant classe A à l'université Mouloud MAMMARI DE TIZI OUZOU (UMMTO), en qualité d'examineur.

Nous adressons également tous nos remerciements aux personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail de Master :

En premier lieu, **Dr CHAOUATI Nourrdine** membre du Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux et Catalyse, Université A. Mira de Béjaia, pour son aide précieuse et ses conseils.

Monsieur **BOUHALI Mekki**, Technicien au Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux et Catalyse, Université A. Mira de Béjaia, pour avoir mis à notre disposition du tout le matériel et produits nécessaires.

Nos remerciements s'adressent également aux techniciens et ingénieurs de l'université de Bejaia. Je pense en particulier à mesdames **BRADAI** et **BENAMOR** pour leurs contributions dans la réalisation des techniques de BET, MEB et DRX.

Je remercie également les doctorantes du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et Catalyse, Université A. Mira de Béjaia **SABRINA, DIHIA, RIMA et HASSINA**, pour leur aide ainsi que leur très aimable.

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

**SOMMAIRE**

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Etude Bibliographique.....</b>	<b>4</b>
I. Les colorants .....	5
I.1. Bleu de méthylène .....	5
I.2. Toxicité du bleu de méthylène .....	6
I.3. Impact des colorants sur l'environnement et la santé .....	6
I.4. Techniques d'élimination des colorants dans les eaux usées .....	7
I.4.1. Le traitement biologique.....	7
I.4.2. Filtration sur membrane.....	7
I.4.3. Méthodes d'oxydation chimiques.....	8
II. Adsorption.....	8
II.1. Adsorption physique .....	9
II.2. Adsorption chimique.....	9
II.3.1. Système gaz-solide .....	10
II.3.2. Système liquide-solide .....	12
II.4. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	14
II.5. Cinétique d'adsorption.....	14
II.5.1. Le transport de matière dans les adsorbants .....	14
II.6. Grands types d'Adsorbants .....	15
III. Zéolithes .....	16
III.1. Définition.....	16
III.2. Structure.....	17
III.3. Structure poreuse .....	18
III.4. Les zéolithes utilisées dans notre étude .....	19
III.5. Principales applications des zéolithes .....	20
IV. Modification de la porosité des zéolithes .....	21
IV.1. La désilication .....	22
IV.2. La désalumination .....	23
Références bibliographiques .....	24

---

<b>Chapitre II : Matériels et Méthodes .....</b>	<b>27</b>
I. Matériels et réactifs utilisés .....	28
I.1. Réactifs.....	28
II.1.1 Bleu de méthylène .....	28
I.1.2 Réactif de désilication.....	28
I.2 Zéolithes .....	28
I.3. Matériels.....	28
II. Techniques de caractérisation.....	29
III. Etude de l'adsorption .....	29
III.1. Adsorption en mode statique .....	29
III.2. Analyse de la concentration du bleu de méthylène .....	30
III.3. Modification des zéolithes.....	31
III.3.1.1.Préparation des zéolithes à porosité hiérarchisée.....	31
<b>Chapitre III : Caractérisation des échantillons.....</b>	<b>33</b>
I. Structure et morphologie.....	34
I.1. Structure .....	34
I.2.1. La microscopie électronique à balayage (MEB) .....	35
I.2.2. La microscopie électronique à transmission (MET).....	36
I. Texture .....	36
II. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	39
III.1. Groupements de structures .....	39
III.2. Groupements hydroxyles .....	40
III. Composition .....	40
Références bibliographique.....	42
<b>Chapitre IV : Elimination de bleu de méthylène par adsorption .....</b>	<b>43</b>
I. Cinétique d'adsorption.....	44
I.1. A faibles concentrations (5 mg L <sup>-1</sup> ).....	44
I.2. A fortes concentrations (100 mg L <sup>-1</sup> ) .....	45
I.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption .....	45
II. Effet des paramètres expérimentaux.....	46
II.2. Effet de la masse de l'adsorbant .....	46

II.3. Effet de la concentration initiale du bleu de méthylène.....	48
II.4. Effet du pH.....	49
II.5. Effet de la température.....	50
III. Effet de la hiérarchisation sur la capacité d'adsorption .....	52
III.1. Effet de la nature du cation de compensation dans la zéolithe sur la capacité d'adsorption .....	52
IV. Equilibre d'adsorption.....	53
IV. 1. Isothermes d'adsorption .....	53
IV.2. Modélisation de l'équilibre d'adsorption .....	54
Références bibliographiques .....	56
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>57</b>
<b>Annexe .....</b>	<b>60</b>

**LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES**

**Liste des abréviations**

al	Alcalin
BET	Brunauer-Emett-Teller
BJH	Barett–Joyner–Halenda
BM	Bleu de Méthylène
D-R	Dubinin-Raduskevich
DRX	Diffraction des Rayons X
IRTF	Infrarouge à Transformé de Fourier
IZA	International Zeolite Association
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique à Transmission
MF	Microfiltration
MOR	Mordénite
NF	Nanofiltration
OI	Osmose Inverse
rpm	Rotation Par Minute
UF	Ultrafiltration
UV	Ultra-Violet
ZSM-5	Zeolite Socony Mobil Five

## LISTE DES FIGURES

### Chapitre I

- Figure 1.** Structure de bleu de méthylène.
- Figure 2.** Représentation schématique du processus d'adsorption.
- Figure 3.** Classification des isothermes d'adsorption des gaz selon l'IUPAC.
- Figure 4.** Différentes boucles d'Hystérésis.
- Figure 5.** Classification de GILLES des isothermes.
- Figure 6.** Adsorption sur un matériau microporeux.
- Figure 7.** Structure générale des zéolithes.
- Figure 8.** Tétraèdre  $TO_4$  représentant la cellule de base dans la charpente des zéolithes, avec  $T=Si, Al$ .
- Figure 9.** Zéolithes constituées à partir du bloc sodalite.
- Figure 10.** Structure de la zéolithe MFI.
- Figure 11.** Structure de la mordénite.

### Chapitre II

- Figure 1.** Dispositif expérimental (Réacteur parfaitement agité).
- Figure 2.** Couleur de bleu de méthylène avant et après adsorption pour les faibles et fortes concentrations.
- Figure 3.** Conditions des deux traitements doux et sévère de la désilication.
- Figure 4.** Dispositif expérimentales utilisé pour la désilication.

### Chapitre III

- Figure 1.** Diffractogrammes des différents échantillons. (a) la ZSM-5 et celles désilicées, (b) la mordénite et celles désilicées.
- Figure 2.** (Image MEB des différentes zéolithes.
- Figure 3.** Images MET des différents échantillons.
- Figure 4.** Isothermes d'adsorption (symboles plein) et de désorption (symboles creux) de  $N_2$  à 77 K de la série des mordénites (les distributions et les isothermes

sont décalés de + 0,1) et la ZSM-5.

- Figure 5.** Courbes de distribution de la taille des mésopores déterminée par la méthode BJH.
- Figure 6.** Spectres IRTF des différents échantillons.

---

**Chapitre IV**

---

- Figure 1.** Evolution de la quantité du colorant adsorbée en fonction du temps de contact sur les différentes zéolithes à faible concentration ( $C_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ).
- Figure 2.** Evolution de la quantité du colorant adsorbée en fonction du temps de contact sur les différentes zéolithes à fortes concentrations ( $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ).
- Figure 3.** Evolution de la quantité adsorbée et du % d'adsorption en fonction de la dose de l'adsorbant de la ZSM-5-al (0.4M/85). Conditions : agitation de 120 rpm ; la durée de l'expérience est de 24 h et  $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ .
- Figure 4.** Evolution 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 ; agitation de 120 rpm ; la durée de l'expérience est de 24 h.
- Figure 5.** Effet du pH sur l'équilibre d'adsorption de la ZSM-5-al(0.4M/85). Conditions : dose de l'adsorbant = 0,5g/l ; agitation de 120 rpm, la durée de l'expérience est de 24 h et  $C_0 = 50 \text{ mg/L}$ .
- Figure 6.** Effet de la température sur l'équilibre d'adsorption de la ZSM-5-al(0.4/85). Conditions : dose de l'adsorbant = 0.5 g  $\text{L}^{-1}$  ; agitation de 120 rpm, la durée de l'expérience est de 24 h et  $C_0 = 50 \text{ mg/L}$ .
- Figure 7.** Effet de la hiérarchisation sur la capacité d'adsorption et le taux d'abattement du BM.
- Figure 8.** Quantités adsorbées des ZSM-5 protoniques et sodiques.
- Figure 9.** Isothermes d'adsorption du BM sur les différentes zéolithes.

---

**Annexe**

---

- Figure 1.** Transformée linéaire BET.

- Figure 2.** Représentation du t-plot (Volume poreux en fonction de l'épaisseur).
- Figure 3.** Transformée linéaires de Dubinin-Raduskevich.

## LISTE DES TABLEAUX

### Chapitre II

---

**Tableau 1.** Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de méthylène.

**Tableau 2.** Principales caractéristiques des zéolithes utilisées.

### Chapitre III

---

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

**Tableau 2.** Propriétés texturales des zéolithes.

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

### Chapitre VI

---

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

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

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

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

# Introduction générale

L'eau est indispensable à la vie, sans elle il n'y aurait aucune vie possible sur terre. Elle est aussi indispensable au développement de plusieurs activités développées par l'homme, cependant elle est exposée à toutes formes de contamination ou rejets polluants et surtout non biodégradables et/ou toxiques. En conséquence, elles constituent une menace et une complication pour la production de l'eau potable. Il convient donc de réduire au maximum les rejets polluants.

La pollution des eaux par les matières organiques constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale. L'importance attachée à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux, ne cesse de croître.

Le secteur industriel du papier, cosmétique, agroalimentaire et notamment le textile utilise des quantités importantes de colorants et génèrent des rejets toxiques et non biodégradables. Ces rejets qui sont entre autres pour ne citer que quelques-uns, des composés surfactants, composés biocides, suspensions solides et sont toxiques pour la plupart des organismes vivants. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelle.

De ce fait, plusieurs procédés biologiques, physiques et chimiques sont utilisés pour le traitement des effluents industriels textiles dont la biodégradation, la filtration sur membranes et l'oxydation. Cependant, beaucoup de ces technologies sont coûteuses, surtout lorsqu'elles sont appliquées pour les effluents à haut débit.

Dans l'optique de traitement des eaux industrielles, l'adsorption s'est révélée une méthode très efficace pour la réduction et l'adsorption des polluants organiques en l'occurrence les colorants en milieu aqueux. A cet effet, la recherche des solides qui peuvent piéger les polluants (molécules organiques, métaux lourds et pesticides...) s'avère nécessaire, voir indispensable afin de minimiser l'impact nocif de ces derniers sur l'environnement

Les charbons actifs, historiquement sont massivement utilisés pour leurs propriétés adsorptives très performantes dans l'activité industrielle. Néanmoins, ce matériau constitue une source potentielle d'émission de gaz à effet de serre et surtout très difficile à régénérer. Ceci a conduit de nombreux laboratoires de différents horizons à s'intéresser à la recherche de nouveaux solides adsorbants à base de matériaux naturels plus respectueux de l'environnement tels que les argiles, les zéolithes, les grignons d'olive, le son de blé, la sciure de bois...

En effet, c'est dans cet objectif que s'inscrit notre étude, où nous nous sommes intéressés à l'élimination d'un colorant représenté par le bleu de méthylène par des zéolithes et à mettre en évidence le potentiel des zéolithes hiérarchisées dans le domaine de la dépollution en solution aqueuse.

Cette étude vise à déterminer la capacité de ces adsorbants ainsi que leurs dérivés hiérarchisés obtenues par traitement alcalin (désilication). En effet, les zéolithes présentent des ouvertures de pores restreints, limitant ainsi leur domaine d'utilisation, ainsi que leur efficacité pour l'élimination des molécules dont la taille est supérieure à celle des ouvertures de pores. Afin de répondre à cette problématique, nous avons voulu incorporer un réseau mésoporeux secondaire dans la structure microporeuse de deux zéolithes à savoir : la ZSM-5 et la Mordénite, par traitement alcalin qui permet d'extraire le silicium et former des mésopores, améliorant ainsi le transfert de masse et l'accessibilité aux sites actifs.

Le plan de ce mémoire est structuré en quatre chapitres :

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

Le deuxième chapitre présente la méthode de préparation des adsorbants (zéolithes hiérarchisées), la description du montage expérimental utilisé pour les tests d'adsorption.

Le troisième chapitre regroupe les résultats obtenus sur la caractérisation des adsorbants préparés et leurs discussions.

Le quatrième chapitre est consacré aussi à la présentation des résultats sur l'élimination du bleu de méthylène et est structuré essentiellement en deux parties :

La première aborde la cinétique afin de fixer le temps d'équilibre d'adsorption et l'évaluation de l'effet de différents paramètres physicochimiques pour 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.

# **Chapitre I: Etude Bibliographique**

*Cette revue 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.*

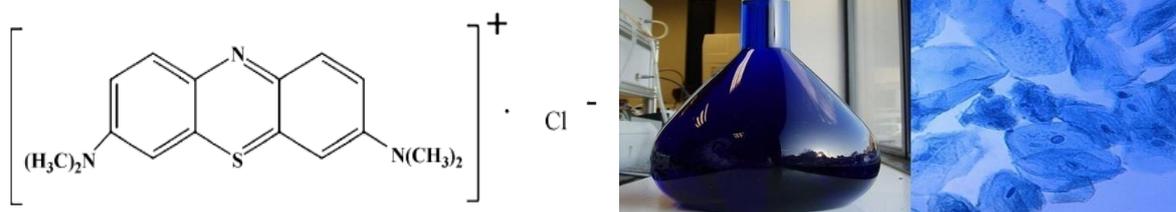
*Ensuite, nous présenterons les grands types d'adsorbants appliqués à la dépollution en solution aqueuse en l'occurrence les zéolithes. Enfin, une synthèse bibliographique est menée sur les zéolithes étudiées comme la ZSM-5 et la mordenite ainsi que leurs modifications en post-synthèse.*

### I. Les colorants

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

#### I.1. Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (chlorure de 3,7-bis (diméthylamino)phénothiazin-5-ium) selon l'IUPAC, anhydre est un composé de cristaux vert foncé ou de poudre cristalline, ayant un lustre de type bronze. Les solutions dans l'eau ou l'alcool ont une couleur bleu foncé. Le bleu de méthylène est utilisé comme colorant bactériologique et comme indicateur. Le bleu de méthylène (BM) est un colorant basique synthétique de formule C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>SCl, sa masse molaire est de 319,85 g mol<sup>-1</sup> et sa solubilité est de 40 g L<sup>-1</sup> à 20 °C.



**Figure 1.** Le bleu de méthylène.

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

- un colorant vital, il colore certaines structures histologiques ;
- il accélère la réduction des méthémoglobines ;
- un antiseptique [3], un antirhumatismal [4] ;
- coloration du coton, bois, soie et papier [4,6] ;
- un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses [7] ;
- un photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes [8] ;
- traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique [9] ; ...etc

## **I.2. Toxicité du bleu de méthylène**

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme menées depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament [10], si la dose totale administré ne doit pas dépasser 7 mg kg<sup>-1</sup>. Au-delà de cette dose, 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 [9]. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants [11] et les eaux [5]. L'exposition aiguë à ce produit peut provoquer :

- une irritation de la peau et des dommages permanents aux yeux [5,12] par exposition externe ;
- une respiration rapide ou difficile [5] et une augmentation de la fréquence cardiaque [6] par l'inhalation ;
- une irritation de l'appareil gastro-intestinal [12], nausée, transpiration prodigieuse, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains par ingestion [5, 6].

## **I.3. Impact des colorants sur l'environnement et la santé**

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement et bien évidemment sur l'être humain.

La production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques. Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques. La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée à 700 000 tonnes/an [13]. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 tonnes/an [13], sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus. Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérogènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques.

#### **I.4. Techniques d'élimination des colorants dans les eaux usées**

Les eaux usées des usines de colorant et de textiles et tanneries sont traitées par plusieurs techniques d'élimination [14]. Les principales techniques d'élimination des colorants dans les eaux usées sont :

##### **I.4.1. Le traitement biologique**

Le traitement biologique est un moyen de décomposition des substances organiques dissoutes dans l'eau par des microorganismes. Il y a deux types de traitement biologique : aérobie et anaérobie. Les traitements aérobie constituent une méthode d'oxydation et de dégradation de la matière organique dissoute dans l'eau par des bactéries en présence d'oxygène. Les substances organiques sont oxydées et décomposées par les réactions enzymatiques mises en jeu par les microorganismes en présence d'oxygène pour produire de l'énergie [15].

Le deuxième type de traitement (le traitement anaérobie) est aussi appelé aussi digestion anaérobie ou fermentation méthanique. Dans ce cas, on utilise des bactéries en absence d'oxygène pour décomposer les substances organiques. La dépollution s'effectue en introduisant les effluents à traiter dans un réservoir contenant les microorganismes, qui sont sous conditions anaérobiques. Ce genre de procédés est employé pour traiter des effluents ou des eaux usées très chargées en composés organiques [15].

##### **I.4.2. Filtration sur membrane**

Une membrane est une barrière semi-perméable entre deux phases. Si un composé d'un mélange passe à travers la membrane plus rapidement que les autres, une séparation peut être accomplie. Les procédés membranaires ne consomment pas beaucoup d'énergie et ont des répercussions positives sur l'environnement. Les procédés membranaires sont classés en fonction de la force motrice qui fait promouvoir le fluide (pression, température, un potentiel électrique ou un gradient de concentration). Si cette force est la pression, on a essentiellement quatre types de procédés [16] :

L'osmose inverse (OI) ; La nano filtration (NF) ; L'ultrafiltration (UF) ; La microfiltration (MF).

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

### **I.4.3. 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 ( $KMnO_4$ ) et les agents de chloration ( $Cl_2$  et  $HOCl$ ) 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  $Fe^{2+}$  (réactif de Fenton) ou des enzymes naturelles comme la peroxydase est nécessaire pour augmenter les vitesses des réactions [17].

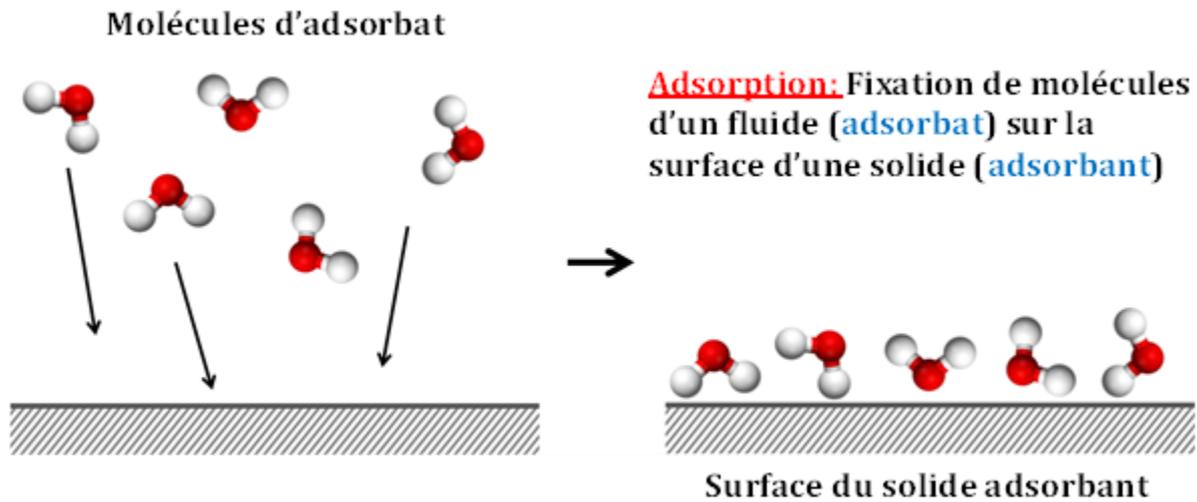
L'oxydation chimique est typiquement utilisée dans les situations où les composés organiques sont non biodégradables, toxiques ou inhibiteurs de l'activité microbienne. Elle est également utilisée pour la destruction des composés inorganiques comme les sulfures responsables des mauvaises odeurs [17].

## **II. Adsorption**

Aujourd'hui, l'adsorption sur charbon actif demeure la seule voie d'élimination efficace des polluants organiques à grande échelle. Ce procédé a le double avantage de ne pas former de sous-produits potentiellement toxiques, sujets à réglementation et de ne pas générer de rejets secondaires, tels que les boues dues à l'utilisation du charbon actif en poudre ou le retentât 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. 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 (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.

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) dites « adsorbat », viennent se fixer sur la surface d'un solide qu'on appelle « adsorbant ». Cette dernière est caractérisée par le fait que la valence de ces atomes n'est pas saturée ; ce qui conduit à la formation d'un champ d'adsorption qui provoque l'accumulation des molécules qui se trouvent à proximité de cette surface [18, 19]. La surface du solide est définie par sa surface externe et interne engendrées par le réseau de pores et/ou cavités à

l'intérieur de l'adsorbant. Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique ou «physisorption» et adsorption chimique ou «chimisorption». Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la «désorption» [20].



**Figure 2.** Représentation schématique du processus d'adsorption.

### II.1. Adsorption physique

La physisorption, est un phénomène réversible et rapide due à l'existence des forces d'attractions intermoléculaires entre les solides et la substance adsorbée d'origine électrostatique de type "Van Der-Waals". L'énergie mise en jeu dans ce cas est faible, elle est de l'ordre de 2 à 10 kcal mol<sup>-1</sup> [21].

### II.2. Adsorption chimique

La chimisorption est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées. Ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 kcal mol<sup>-1</sup> [22].

### II.3. Isothermes d'adsorption

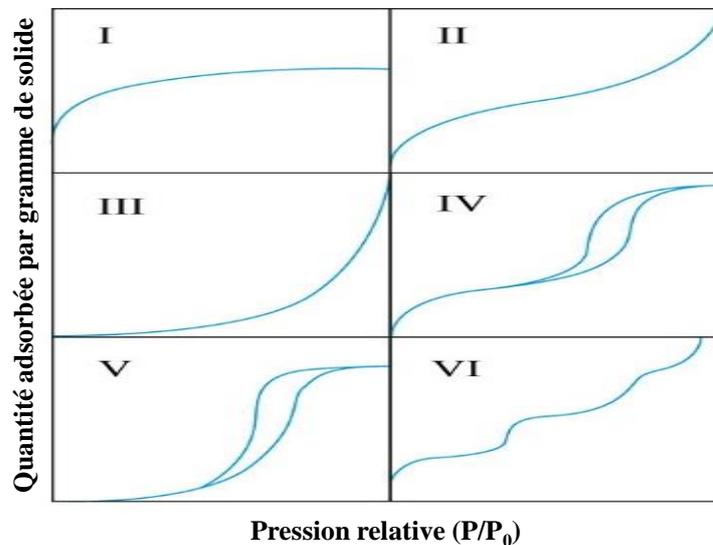
Les isothermes d'adsorption sont très importantes pour la caractérisation de la surface et la porosité des adsorbants. Un léger changement dans le tracé de ces isothermes est indicateur de propriétés bien particulières. Il existe différentes formes d'isothermes d'adsorptions, elles sont tracées en représentant 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 [23].

### II.3.1. 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 [24]. Les isothermes de physisorption sont très utilisées pour la caractérisation texturale des solides poreux. Des informations comme la surface, la distribution moyenne de la taille des pores, la mésoporosité, la microporosité ainsi que le volume poreux sont obtenus à partir de ces isothermes.

**Isotherme de type I** : Ce type est concave à l'axe des abscisses (pressions relatives). La quantité adsorbée augmente très fortement aux basses pressions relatives et s'approche d'une valeur limite lorsque  $P/P_0$  tend vers 1, indiquant la saturation de la surface par une monocouche. Ce plateau montre aussi qu'il y'a remplissage complet des micropores dans le cas des solides microporeux [24].



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

**Isothermes de 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 [24].

**L'isotherme de type III :** Elle 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 formation de la monocouche [24].

**L'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 mésoporosité d'un solide [24].

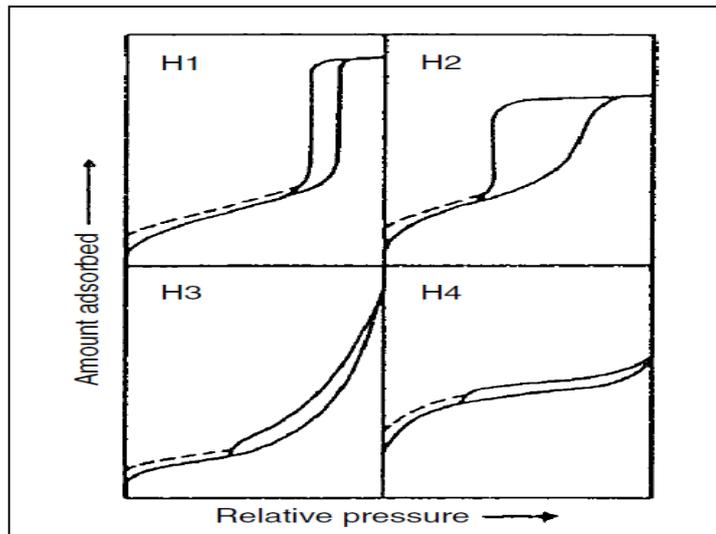
**L'isotherme de type V :** Elle ressemble au type III, caractéristique des faibles interactions adsorbant-adsorbant. La différence est également la présence d'une boucle d'hystérésis, due à la présence des mésopores [24].

**L'isotherme de type VI :** Ce type d'isotherme est très rare, il est associé à une adsorption couche par couche sur une surface hautement uniforme [25].

### ❖ Boucles d'Hystérésis

Il est largement accepté qu'il y a un rapport entre la forme de la boucle d'hystérésis et la géométrie des mésopores. Une classification empirique des boucles d'Hystérésis a été proposée par l'IUPAC, basée sur la classification de Deboer (Figure 4) [26].

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-adsorbant n'admet pas de limite d'adsorption même à pressions relatives très élevées, comme dans le cas des solides constitués d'agrégats non rigides de particules en feuillets. En fin, le type H4 est attribué aux solides ayant des pores sous forme de fentes, mais aussi il inclut des pores dans la région des micropores [26].



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

### II.3.2. Système liquide-solide

L'adsorption en phase liquide se distingue par le fait qu'il y a toujours compétition entre le solvant et le soluté qui doit être prise en considération. L'adsorption d'un soluté à partir de l'interface liquide-solide est toujours évaluée par la mesure de la concentration du soluté avant et à l'équilibre pour déterminer la quantité adsorbée. L'isotherme d'adsorption est ensuite construit en représentant la quantité adsorbée par gramme en fonction de la concentration à l'équilibre ( $q_{\text{adsorbé}} = f(C_{\text{équilibre}})$ ) [27].

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. [28], publiée en 1974 (Figure 5). On distingue quatre classes caractéristiques, basées sur la configuration de la partie initiale de la courbe (les classes C, L, H, S).

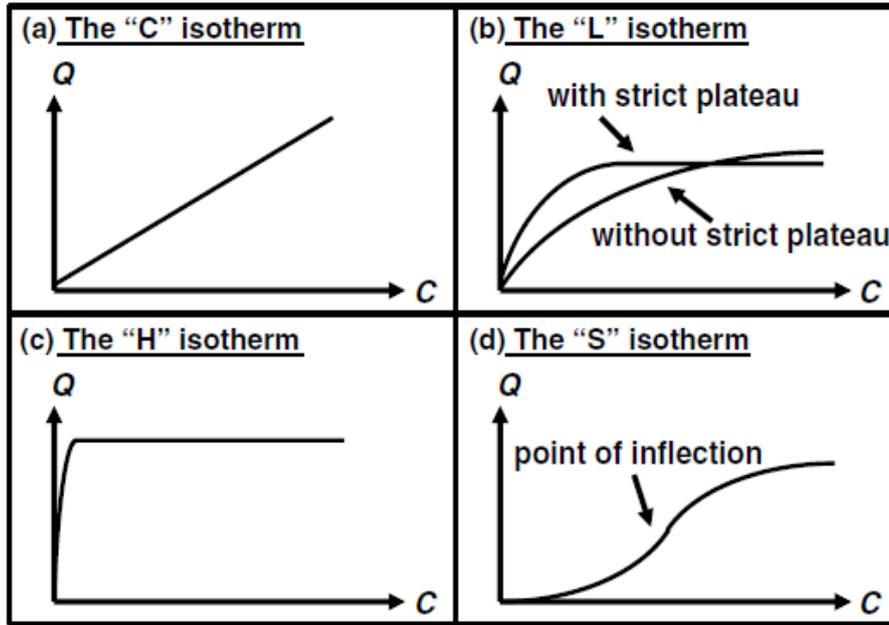


Figure 5. Classification de GILLES des isothermes.

### 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 constante à n'importe quelle concentration. Ce rapport est souvent appelé coefficient de distribution ( $K_d$ ) [29]. 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 [30].

### 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 [29]. Cette variante est également appelée le type Langmuir, qui décrit l'adsorption sur une surface homogène [30].
- ii) La courbe n'admet pas de plateaux, donc le solide ne montre pas clairement une limite d'adsorption [29]. Ce type est aussi appelé le type Freundlich, qui caractérise l'adsorption sur une surface hétérogène [30].

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 [29].

### **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 [30].

### **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 [29].

## **II.4. Modélisation des isothermes d'adsorption**

Plusieurs équations mathématiques permettent de modéliser les isothermes d'adsorptions, que ce soit en phase liquide ou en phase gaz. Les deux équations les plus largement utilisées sont celles de Langmuir et de Freundlich pour la description d'un grand nombre de systèmes d'adsorption en phase liquide. D'autres modèles plus complexes, ont été aussi proposés pour modéliser l'équilibre d'adsorption en phase liquide (*voir l'annexe*).

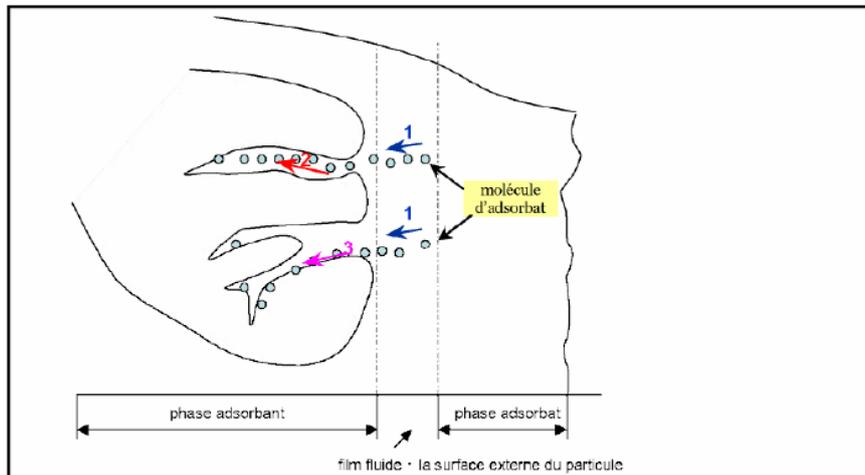
## **II.5. Cinétique d'adsorption**

### **II.5.1. Le transport de matière dans les adsorbants**

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (*Figure 6*) [30].

- 1. Le transfert de matière externe** : qui se fait par diffusion moléculaire à travers la couche limite de fluide présente autour du grain d'adsorbant ;

- 2. Diffusion de surface** : Les molécules adsorbées sur les parois des pores peuvent migrer en passant d'un site actif à un autre.
- 3. Le transfert de matière interne** : les molécules migrent à l'intérieur des pores de l'adsorbant, de la surface vers l'intérieur du grain [30, 31].



**Figure 6.** Adsorption sur un matériau microporeux [31].

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 (*voir annexe*).

## II.6. Grands types d'Adsorbants

On distingue cinq grands types d'adsorbants : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles activées. Il se fabrique environ 150 000 t.an<sup>-1</sup> de zéolithes pour adsorption, 400 000 t.an<sup>-1</sup> de charbons actifs, 75 000 t.an<sup>-1</sup> d'alumines activées, 400 000 t.an<sup>-1</sup> d'argiles et 25 000 t.an<sup>-1</sup> de gels de silice.

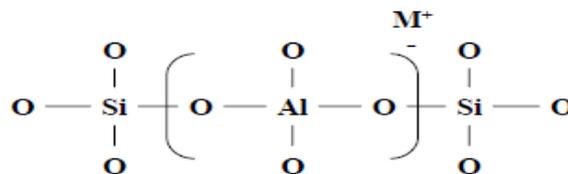
Les adsorbants sont des matériaux poreux solides, les performances d'un procédé dépendent des propriétés cinétiques et de l'équilibre d'adsorption de l'adsorbate. Un solide qui possède une bonne capacité d'adsorption et une cinétique très lente n'est pas un bon choix, un solide qui présente une cinétique assez rapide mais avec une faible capacité d'adsorption n'est pas un aussi. Donc un bon adsorbant est celui qui possède une bonne capacité d'adsorption avec une cinétique rapide. Ces deux facteurs sont corrélés à deux propriétés très importantes du solide qui sont sa surface spécifique et sa porosité.

### III. Zéolithes

Les zéolithes ont été découvertes il y a plus de 250 ans par le minéralogiste suédois Cronstedt d'un minéral (la Stabilité), il leur donna le nom de zéolithes dérivant des mots grecs *zeoetlithos* qui signifient pierre qui bout. Actuellement, une quarantaine de zéolithes naturelles ont été découvertes alors que plus de 200 structures ont été synthétisées. Leur nombre ne cesse de croître grâce à la grande créativité des scientifiques spécialistes dans ce domaine. Le plus grand avantage des zéolithes synthétiques est la possibilité d'ajustement de leurs propriétés, contrairement à celles naturelles qui sont toujours hétérogènes en composition et en propriétés [32].

#### III.1. Définition

Les zéolithes sont des aluminosilicates microporeux cristallisés, dont le diamètre des pores est inférieur à 10 Å. Leur structure résulte de l'assemblage de tétraèdres TO<sub>4</sub> (T = Si ou Al), où chaque atome d'oxygène étant commun à deux tétraèdres. La microporosité est ordonnée et régulière conduisant à des canaux et des cages répartis de façon périodique dans l'espace. D'une manière générale, la formule chimique de ces aluminosilicates peut s'écrire :



**Figure 7.** Structure générale des zéolithes [33].

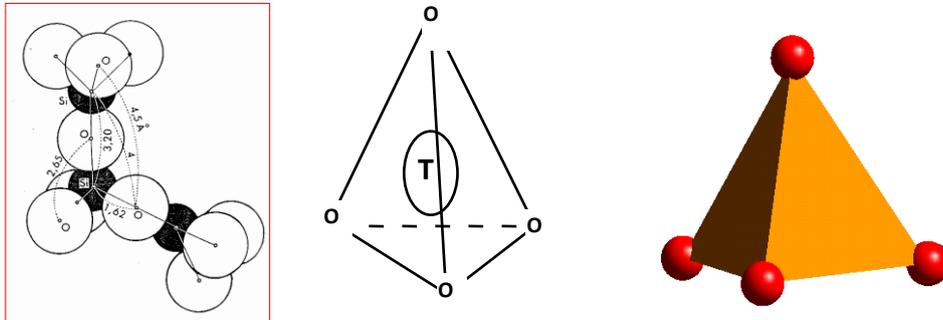
M représente un cation échangeable : alcalin, alcalino-terreux ou métal de transition et comme il peut être un ammonium ou un proton.

Ce cation sert à compenser la charge négative résultant de la présence de l'aluminium dans la charpente minérale. Dans le cas des synthèses industrielles, les cations Na<sup>+</sup> sont généralement les cations de compensation.

Aujourd'hui, le terme zéolithe n'est plus restreint aux aluminosilicates mais désigne tout solide microporeux cristallisé à base de silice dans lequel une partie du silicium est substitué par d'autres éléments tels que des éléments trivalents (Al, Fe, B ...) ou tétravalents (Ge, Ti ...) [32].

### III.2. Structure

Les espèces  $\text{AlO}_2$  et  $\text{SiO}_2$ , sont les cellules (unités) élémentaires qui par mise en commun de leurs atomes d'oxygène, forment les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4^-$  qui sont les unités de base ou élémentaires de toute structure zéolitique (Figure 8



**Figure 8.** Tétraèdre  $\text{TO}_4$  représentant la cellule de base dans la charpente des zéolites, avec  $\text{T}=\text{Si}, \text{Al}$ .

L'assemblage des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{AlO}_4^-$  forme les mailles ou la seconde unité de construction de la charpente zéolithique. La cage sodalite (ou cage  $\beta$ ) est l'une de ces unités secondaires constituant un grand nombre de structure zéolithique comme la zéolithe A, la Faujasite... (Figure 9). D'autres structures, comme la zéolithe ZSM-5, la mordénite, la zéolithe Beta sont obtenues lorsqu'on utilise des agents structurants. Pour désigner les structures zéolithiques, la commission de l'Association internationale des zéolithes (IZA) a défini un code composé de trois lettres majuscules. Par exemple, FAU correspond à la structure Faujasite à laquelle les zéolithes bien connues X et Y appartiennent, ou encore MFI pour la ZSM-5[32].

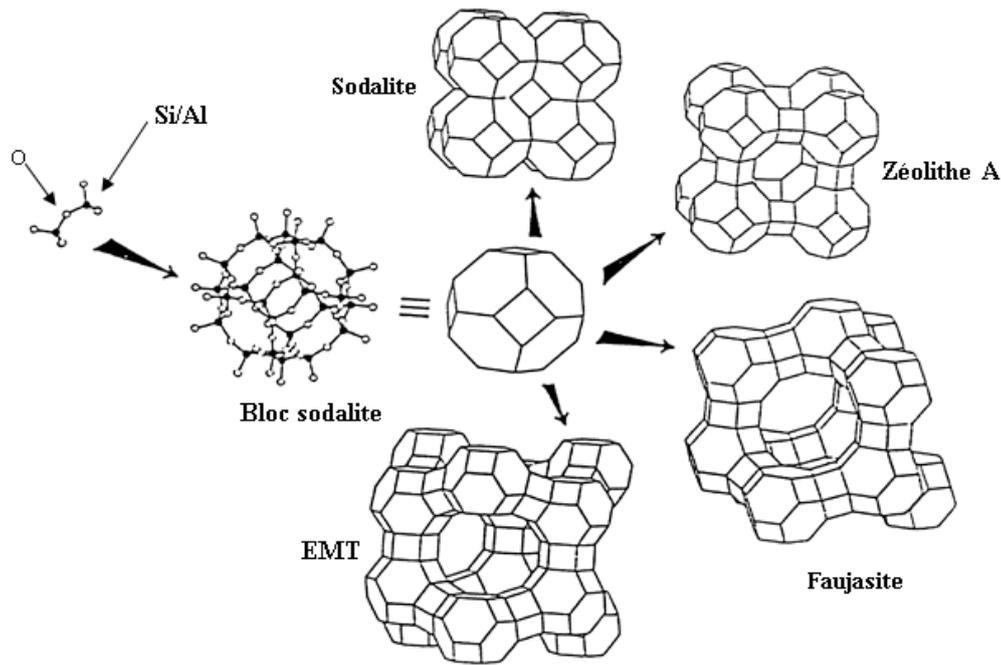


Figure 9. Zéolithes constituées à partir du bloc sodalite.

### III.3. Structure poreuse

La très grande majorité des sites actifs des zéolithes sont situés dans les micropores. De ce fait, l'adsorption et les réactions catalytiques nécessitent la diffusion des molécules dans les micropores des zéolithes. C'est pourquoi seuls les micropores ayant des ouvertures d'au moins 8 atomes T (Al et Si) et O suffisamment larges pour autoriser cette diffusion sont généralement considérés. La plupart des zéolithes sont classées en quatre catégories définies par le nombre d'atomes T (8, 10, 12 ou 14 atomes) dans les ouvertures de pores les plus larges [32] :

- zéolithes à petits pores avec des ouvertures à 8 atomes T qui ont des diamètres libres de 0,3 à 0,45 nm (3-4,5 Å) ;
- Zéolithes de taille de pore intermédiaire : ouvertures à 10 atomes T, diamètres libres de 0,45 à 0,6 nm (4,5-6 Å) ;
- zéolithes à larges pores : ouvertures à 12 atomes T, diamètres libres de 0,6 à 0,8 nm (6 à 8 Å) ;
- zéolithes à pores extra-larges : ouvertures à 14 atomes T, diamètre libre de 0,7 à 1 nm (7 à 10 Å).

### III.4. Les zéolithes utilisées dans notre étude

#### III.4.1. La zéolithe ZSM-5

La première zéolithe utilisée est la zéolithe ZSM-5. La zéolithe ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil Five*), de type structurale MFI, a été synthétisée pour la première fois par la société Mobil Oil vers la fin des années 1960 [34]. Sa structure poreuse, présentée Figure 10, est constituée d'un réseau tridimensionnel avec deux types de canaux (droits et sinusoïdaux) 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*) [32] si elle est surtout associée à la zéolithe Y.

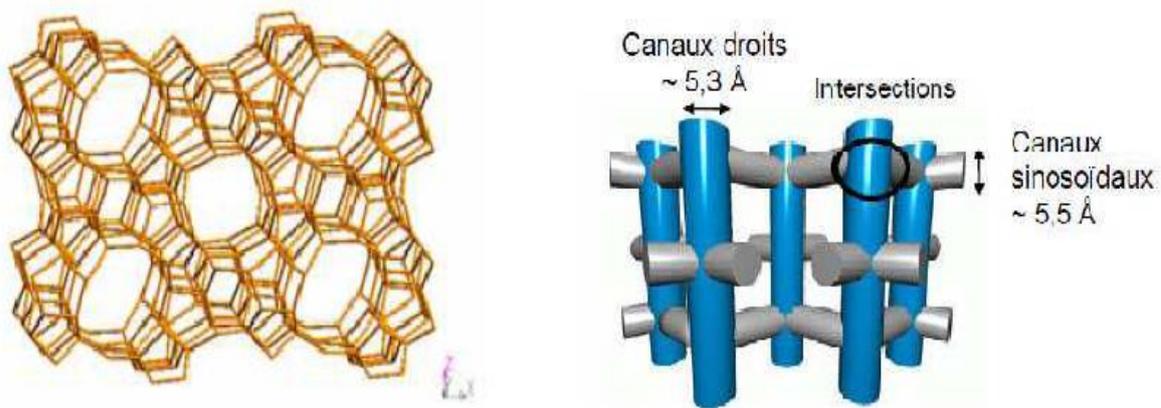


Figure 10. Structure de la zéolithe MFI [35, 36].

#### III.4.2. La mordénite

La zéolithe mordénite, dont le nom de code de la structure est MOR selon la classification de l'IZA (International Zeolite Association), est une zéolithe qui connaît une utilisation moins importante que la zéolithe Y type FAU ou la ZSM-5 type MFI. Ce type de structure existe dans la nature avec un rapport Si/Al d'environ 5 [37]. Leonard [38], est le premier à avoir synthétisé une zéolithe de type mordénite en 1927, à partir du feldspath et de carbonates alcalins à 200 °C, sous 15 atm et pendant 7 jours. Toutefois, sa caractérisation du produit a été remise en cause. La première synthèse qualifiée de sérieuse a été réalisée par Barrer [39]. La mordénite est utilisée dans l'industrie pour l'isomérisation des C<sub>8</sub> aromatiques et aussi dans l'hydro-isomérisation des alcanes à courte chaîne (Pt/H-MOR), pour

l'amélioration de l'indice d'octane des essences dans le procédé *Isosive* ; elle est également utilisée pour l'alkylation du biphényle avec le propène [32, 41].

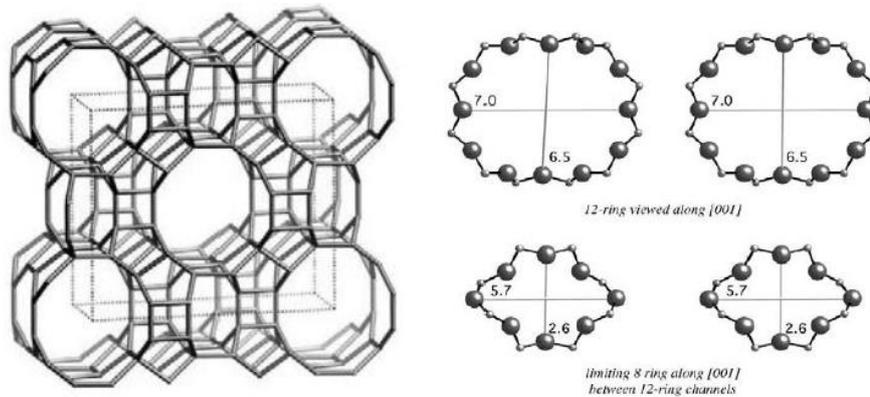


Figure 11. Structure de la mordénite [41].

La mordénite fait partie de la catégorie des zéolithes à larges pores. Sa charpente est constituée par l'inter-croissance de motifs à 5 atomes liés latéralement pour former un réseau tridimensionnel (Figure 11). Cet empilement engendre deux systèmes poreux monodimensionnels suivant la direction [001]. Le premier, est sous forme de canaux avec des ouvertures à 12 atomes (7,0 x 6,5 Å), qui communiquent entre eux par des ouvertures à 8 atomes (3,4 x 4,8 Å), décalées l'unes par rapport aux autres. Le second, est aussi un réseau de canaux monodimensionnels avec des ouvertures à 8 atomes (2,6 x 5,7 Å), qui sont adjacents aux canaux à 12 atomes [41].

En pratique, la zéolithe MOR est considérée comme étant monodimensionnelle, puisque les ouvertures à 8 atomes sont trop étroites pour la plupart des molécules organiques usuelles ; la diffusion peut se faire seulement suivant les canaux dotés d'ouvertures à 12 atomes. Cette caractéristique fondamentale a des implications très importantes sur les propriétés de cette zéolithe. Premièrement, la diffusion suivant une seule dimension est intrinsèquement plus lente qu'une diffusion tridimensionnelle. La diffusion est encore plus lente lorsque la taille des molécules est voisine de celle des ouvertures des pores, les contraignant ainsi à se déplacer comme une chaîne ordonnée de particules qui ne peuvent pas se croiser (*single-file diffusion* en Anglais) [41].

### III.5. Principales applications des zéolithes

Les zéolithes ont des applications dans les domaines suivants : échange ionique, adsorption, séparation et catalyse.

### **III.5.1. L'échange ionique**

L'échange cationique est possible car le cation de compensation peut être facilement échangé par un autre cation. De ce fait, les zéolites sont employées dans les lessives et le traitement des eaux comme adoucissant en substituant les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  par un ion  $\text{Na}^+$ , l'élimination des radio-isotopes ( $\text{Cs}^+$  et  $\text{Sr}^+$ ),  $\text{NH}_4^+$  et les cations métalliques des solutions aqueuses est également une autre application importante [42, 43].

### **III.5.2. L'adsorption**

La polarité de ces matériaux due à la présence de l'atome d'oxygène ainsi leur structure (Leurs propriétés de tamis moléculaires), leur confère des propriétés d'adsorption exploitées dans plusieurs domaines d'applications (le séchage des gaz naturels et les réfrigérants, élimination du  $\text{CO}_2$  et des sulfures des mélanges gazeux). Elles sont aussi utilisées pour la séparation des paraffines et iso-paraffines, séparation des xylènes, oléfines, solvants organiques, séparation de  $\text{O}_2$  de l'air, séparation du  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  et  $\text{NH}_3$  et séparation des sucres et acides aminés) [42, 43].

### **III.5.3. La catalyse**

Elle n'est pas l'application qui consomme la plus grande quantité de zéolithes mais elle possède la plus grande valeur marchande [44]. Plusieurs sortes de zéolithes sont employées comme catalyseurs acides dans divers procédés catalytiques à savoir : la transformation des hydrocarbures (alkylation, craquage, isomérisation et hydrocraquage) pour la production d'essences à haut indice d'octane et autres produits de base pour l'industrie chimique (monomères et intermédiaires chimiques). Elles sont aussi utilisées pour la conversion de composés fonctionnels en paraffines linéaires (conversion du méthanol en hydrocarbures linéaires) et la synthèse de plusieurs composés chimiques pour la chimie fine [45].

## **IV. Modification de la porosité des zéolithes**

Bien que la sélectivité de forme soit l'une des principales vertus des zéolithes qui découle de la microporosité ordonnée de ces matériaux, cette caractéristique fondamentale est cependant à l'origine des problèmes de limitations diffusionnelles. En effet, la diffusion de molécules volumineuses est limitée, ce qui réduit considérablement leurs champs d'application.

Les zéolithes à porosité hiérarchisée sont des matériaux possédant plusieurs niveaux de porosité. Ces matériaux associent des micropores qui sont propres à la zéolithe et des mésopores voire même des macropores [46]. La conception de tels matériaux est, depuis plusieurs décennies, au cœur d'une recherche intensive aussi bien fondamentale qu'industrielle. Pour répondre à cette problématique, plusieurs stratégies ont été développées, comme la hiérarchisation de la porosité et le contrôle de la taille des cristaux.

De manière générale pour avoir une porosité hiérarchisée (combinaison de mésopores et de micropores), il existe deux méthodes principales :

- lors de la synthèse, en utilisant des agents structurants, qui permettent de générer des porosités secondaires, c'est ce que l'on appelle la voie constructive ;
- des traitements post-synthèses, qui permettent de générer des mésopores (désilication et désalumination), dite aussi voie destructive.

### IV.1. La 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 [47]. 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.

## **IV.2. La désalumination**

La désalumination consiste à extraire l'aluminium de la charpente zéolithique par hydrolyse des liaisons Al–O–Si. Au cours du traitement, il y a formation de nids hydroxyles ou de défauts internes qui sont caractérisés en infrarouge par une augmentation de l'intensité d'une large bande entre  $3300\text{ cm}^{-1}$  et  $3660\text{ cm}^{-1}$  [37]. Les défauts créés dans la structure de la zéolithe lors de l'élimination d'atomes d'aluminium sont alors à l'origine d'un effondrement partiel de la charpente, générant ainsi des mésopores. La désalumination permet bien évidemment d'augmenter le rapport Si/Al mais surtout de contrôler la densité et la force des sites acides.

Lors des traitements thermiques ( $\approx 500\text{ °C}$ ), la mobilité des espèces aluminiques est augmentée. L'aluminium est ainsi expulsé du réseau pour former des aluminiums extra-réseau (ALER). Une partie de ces ALER va se déposer dans les pores et/ou à la surface externe conduisant à un bouchage partiel des micropores. L'élimination des ALER par lavage acide doux est alors nécessaire pour récupérer l'intégralité de la porosité. La désalumination peut être effectuée sur une large gamme de zéolithes avec des solutions soit d'acides minéraux ou organiques ou soit avec certains agents chimiques tels que l'hexafluorosilicate d'ammonium ( $\text{H}_8\text{F}_6\text{N}_2\text{Si}$ ) et le tétrachlorure de silicium ( $\text{SiCl}_4$ ). La désalumination par traitements chimiques nécessite une maîtrise parfaite des conditions opératoires (concentration, pH, température) pour générer des mésopores sans que la structure zéolithique ne s'effondre [48, 49].

La désalumination peut aussi être effectuée via un traitement hydrothermique, en utilisant la vapeur d'eau à des températures supérieures à  $500\text{ °C}$  ; c'est ce que l'on appelle en anglais le *steaming*. Cette méthode est plus adaptée pour les zéolithes riches en aluminium (Si/Al généralement inférieur à 10) [37].

## Références bibliographiques

- [1] F. Harrlekas, « Couplage des Procédés Membranaires aux Techniques Physico- Chimiques ou Biologiques pour le Traitement des Rejets Liquides de l'Industrie de Textile », THÈSE, Présenté à l'Université Cadi Ayyad de Marrakech et de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008.
- [2] S. Bendou, « Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture », Mémoire de Magistère, Présenté à UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA BOUMERDES, 2009.
- [3] K. Dutta, S. Mukhopadhyaya, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri "Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction". Journal of Hazardous Materials B 84 (2001) 57–71.
- [4]- R. Beer, M. Baumann, A. Kielbassa, "Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue", Thieme, 2006.
- [5] M. Rafatullaha, O. Sulaimana, R. Hashima, A. Ahmad "Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents A review", Journal of Hazardous Materials 177 (2010) 70–80.
- [6] Md. T. Uddin, Md. A. Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman, "Adsorptive removal of methylene blue by tea waste", Journal of Hazardous Materials 164 (2009) 53–60.
- [7] V. S. Sukumaran, A. Ramalingam, "Third order optical nonlinearities and spectral characteristics of methylene blue", Journal of Quantum Information Science 1 (2011) 69-72.
- [8] P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev, "Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution", Spectrochimica Acta Part A 64 (2006) 693–697.
- [9] P. Barriot, V. Danel, « Intoxications aiguës en réanimation », Groupe liaisons S.A. 2<sup>ème</sup> Edition, 1999.
- [10] J.J. Lefrère, « Transfusion sanguine : Une approche sécuritaire ». Jhon Libbey Eurotext, 2000.
- [11] K. Gobi, M.D. Mashitah, V.M. Vadivelu, "Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies", Chemical Engineering Journal 171 (2011) 1246- 1252.
- [12] L. W. Low, T. T. Teng, M. Rafatullah, N. Morad, B. Azahari, "Adsorption studies of methylene blue and malachite green from aqueous solutions by pretreated lignocellulosic materials", Separation Science and Technology, 48 (2013) 1688-1698.
- [13] Mémoire de magister présenté par Melle Fatima Zahra SAIDI : Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée ; Université Université Abou Bakr Belkaid - TLEMCEM.
- [14] K. Hunger, « Industrial dyes: chemistry, properties, applications », Edition: (2003).
- [15] T. Santo, Kurita, "handbook of water treatment", The Second English Edition, Nishi-Shinjuku 3-chome, Shinjuku-ku, 1999, Japan.
- [16] P. J. Delphos, G. M. Wesner, "Water treatment plant design", Fourth Edition, Mcgraw-Hill, 2005.

- [17] W. W. Eckenfelder, Davis L. Ford, A. Englande, "Industrial Water Quality", fourth edition, McGraw-Hill, 2008.
- [18] B. Bestani , N. Benderdouche, B. Benstaali , M. Belhakem, A. Addou, "Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant", *Bioresource Technology* 99 (2008) 8441–8444.
- [19] M. Ugurlu, "Adsorption of a textile dye onto activated sepiolite", *Microporous and Mesoporous Materials* 119 (2008)276-283.
- [20] H. Boulkrah, « Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents Adsorbants », Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955 SKIKDA, 2008, p49-56.
- [21] R.Desjardins « Le traitement des eaux » 2ème édition revue (1990).
- [20] N. Bougdah, « Etude De L'adsorption De MicropolluantsOrganiques Sur La Bentonite », Mémoire de Magister, Université 20 Août 55, Skikda, 2007.
- [23] H. Y. Erbil, "Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces", Blackwell Publishing, 2006.
- [24] F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing, "Adsorption by powders and porous solids: Principles, Methodology and Applications", Academic Press, 1999.
- [25] M. A. Slasli, « Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches Théorique et expérimentale », Thèse doctorat, Université de Neuchâte (2002).
- [26] M. Thommes, *Studies in Surface Science and Catalysis* vol 168, Elsevier, 2007.
- [27]F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing, *Adsorption by powders and porous solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, 1999, p: 18-21.
- [28] C. H. Giles, D. Smith, A. Huitson, "A general treatment and classification of the soluteadsorption isotherm. I. Theoretical", *J. Colloid Interface Science* 47 (1974) 755.
- [29] G. Limousin, J. P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès , M. Krimissa, "Sorptionisotherms: A review on physical bases, modeling and measurement", *AppliedGeochemistry* 22 (2007) 249–275.
- [30] C.M. Creanga, « Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non Biodégradables (Par adsorption puis oxydation catalytique) », thèse doctorat, université de Toulouse, (2007).
- [31] A. Dabrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki, M. Barczak, "Adsorption of phenolcompounds by activatedcarbon: a critical review", *Chemosphere* 58 (2005) 1049–1070.
- [32] M. Guisnet, F. Ramôa Ribeiro, « Les zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse », édition EDP Sciences, 2006.
- [33] L.m.Sun, F.Meunier, « Adsorption. Aspects théoriques », *J 2 730 Techniques de l'Ingénieur*, (2007) 1-20.
- [34] G.T. Kerr, "Synthetic Zeolites, in *Scientific American*", issue 1, (1989) 100-109.
- [35] C. Baerlocher, W. M. Meier et D. H. Olson, « Atlas of Zeolite Framework Type », Elsevier, 2001.

- [36] S. Walspurger, « Activation des petits alcanes par les acides solides et quelques exemples d'application des superacides et des acides solides en synthèse organique », thèse doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 2006.
- [37] M. Guisnet, "Characterization of acid catalysts by use of model reactions". In "Catalysis by Acid and Bases", B. Imelik, C. Naccach, G. Courdurier, Y. Ben Taarit and J.C. Vedrine (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1985. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 20, 283-298.
- [38] H.A. Benesi, B.H.C. Winquist, "Surface acidity of solid catalysts", *Adv. Catal.*, 27(1978) 97-182.
- [39] S. Bouzid, « Adsorption de polluants organiques sur une argile échangée aux Phosphoniums », Thèse de doctorat de l'université Mohamed Boudiaf d'Oran, 2015.
- [40] J.V. Frilette, W.O. Haag, R.M. Lago, "Catalysis by crystalline aluminosilicates: characterization of intermediate pore-size zeolites by the "Constraint Index". *J. Catal.* 67 (1981) 218-222.
- [41] J.A. Martens, M. Tielen, P.A. Jacobs, J. Weitkamp, "Estimation of the void structure and pore dimensions of molecular sieve zeolites using the hydroconversion of n-decane". *Zeolites* 4 (1984) 98-107.
- [42] T. Abdellah « Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée », Thèse De Doctorat, Université Mohammed V – AGDAL, 2006.
- [43] N.A.S. Amin, J. Akhtar, H.K. Rai, "Screening of combined zeolite-ozone system for phenol and COD removal", *Chemical Engineering Journal*, (2010).
- [44] J. Weitkamp and M. Hunger, *Studies in Surface Science and Catalysis* 168, Elsevier, 2007, p: 788.
- [45] P. Payra and P. K. Dutta, "Handbook of zeolite science and technology", Marcel Dekker, 2003.
- [46] C. A. Henriques, J. L. F. Monteiro, P. Magnoux, M. Guisnet "Characterization of the Coke Formed During o-Xylene Isomerization over Mordenites at Various Temperatures", *J. Catal.*, 172 (1997) 436- 445.
- [47] N. Chaouati, A. Soualah, M. Chater, M. Tarighi, L. Pinard, "Mechanisms of coke growth on mordenite zeolite", *Journal of Catalysis* 344 (2016) 354-364.
- [48] 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.
- [49] R. López-Fonseca, B. de Rivas, J.I. Gutiérrez-Ortiz, A. Aranzabal, J.R. González-Velasco, "Enhanced activity of zeolites by chemical dealumination for chlorinated VOC abatement" *Appl. Catal. B: Env.*, 41,1-2 (2003) 31-42.

## **Chapitre II : Matériels et Méthodes**

*Dans ce chapitre nous présenterons l'ensemble du matériel utilisé, les méthodes de caractérisations ainsi que les protocoles expérimentaux.*

## I. Matériels et réactifs utilisés

### I.1. Réactifs

#### II.1.1 Bleu de méthylène

Comme polluant modèle, nous avons choisi la molécule du bleu de méthylène. Ses propriétés physico-chimiques sont résumées dans le tableau 1 :

**Tableau 1.** Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de méthylène

Formule brute	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> SCl
Masse molaire (mg L <sup>-1</sup> )	319,85
Solubilité dans l'eau (g L <sup>-1</sup> ) à 20°C	40
Point de fusion (°C)	180
λ <sub>max</sub> (nm)	665
Couleur	Bleu foncé
Odeur	Presque inodore
Nomenclature selon l'IUPAC	Chlorure de bis-(diméthylamino)- 3,7 phenazathionium
Structure	

#### I.1.2 Réactif de désilication

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

## I.2 Zéolithes

Les zéolithes mères sont fournies par zeolyst international. Les différentes caractéristiques de ces zéolithes sont regroupées dans le tableau 2 :

**Tableau 2.** Principales caractéristiques des zéolithes utilisées.

Zéolithes	Si/Al	Diamètre d'ouverture des pores (Å)	Type de zéolithe	Forme	Type de réseau
ZSM-5	17	5,1 x 5,6 Å	Pores moyens	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3-D
MOR	10	7.0 x 5.7 Å	Large pores	H <sup>+</sup>	1-D

### I.3. Matériels

Balance analytique : SCALTEC SBC32, de précision ± 0,001mg.

Centrifugeuse : Hettich modèle D-7200 Tuttlingen avec une vitesse maximale de rotation de 6000 rpm.

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

Agitateur : GFL 1086

Four : VECSTARLTD

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

## **II. Techniques de caractérisation**

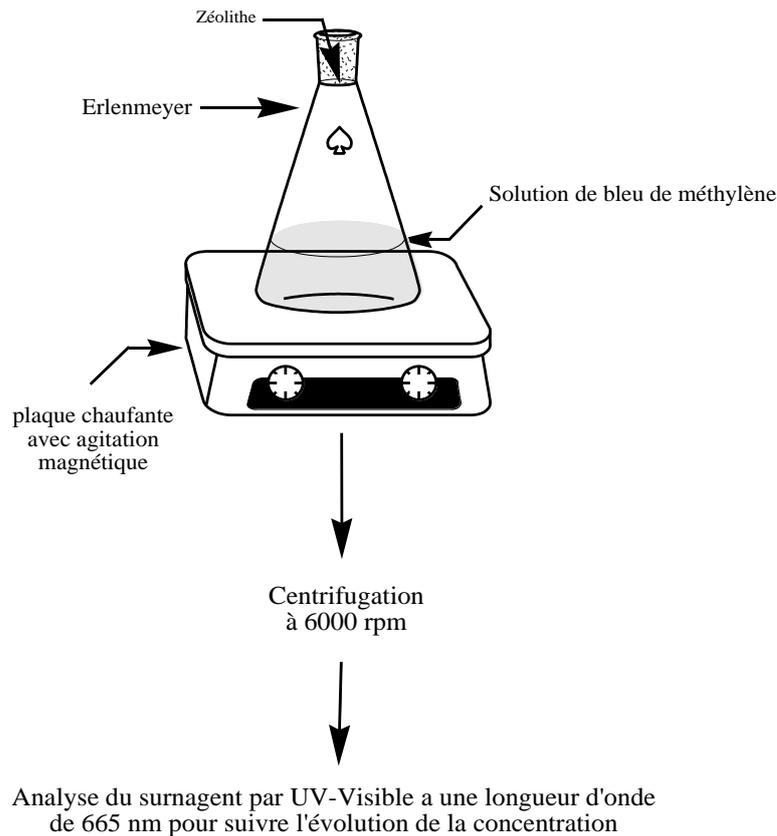
Lors de ce travail, nous avons utilisé quatre méthodes essentielles pour la caractérisation structurale et textuelle de nos échantillons afin d'évaluer principalement l'effet des traitements sur les zeolithes. Le détail de ces méthodes à savoir : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la caractérisation par adsorption-désorption d'azote à 77 et la méthode Brunauer-Emett-Teller (BET) sont donnés en annexe.

## **III. Etude de l'adsorption**

### **III.1. Adsorption en mode statique**

En conditions statiques, l'adsorption est réalisée à température ambiante et sous pression atmosphérique dans un réacteur (Erlen Meyer).

Tous les essais d'adsorption, quel que soit le paramètre étudié, ont été réalisés dans un réacteur batch avec agitation. Une masse de 0,01g de zéolithe est introduite dans un erlenmeyer en verre de 100 ml, contenant 20 ml d'une solution aqueuse de bleu de méthylène à la concentration désirée. Le mélange est déposé sur une plaque chauffante muni d'une agitation magnétique réglée à la vitesse d'agitation désirée. Par la suite, le contenu des erlenmeyers est centrifugé à 6000 rpm pour séparer les deux phases (zéolithe et solution). Le surnageant est analysé par spectrophotométrie UV-visible pour déterminer la concentration du polluant suivant la loi de Beer-Lambert, à une longueur d'onde maximale de 665 nm.



**Figure 1.** Dispositif expérimental (Réacteur parfaitement agité).

### III.2. Analyse de la concentration du bleu de méthylène

Nous avons utilisé est un spectrophotomètre à double faisceaux de marque UV-SCAN Spectroscan 50, piloté par un ordinateur à lecture directe des densités optiques. L'absorbance (A) de la solution est ensuite calculée à partir de l'équation de Beer-Lambert.

$$A = \varepsilon Cl = \log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (9)$$

A : absorbance ou densité optique (sans dimension) ;

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

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

$\varepsilon$  : coefficient d'adsorption molaire (1/cm.mole) ;

$I_0$ : 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  $\lambda_{\max}$  correspondant au maximum d'absorption du bleu de méthylène.  $\lambda_{\max}$  est déterminée après balayage des longueurs d'ondes comprises entre 200 et 800 nm sur un échantillon de solution du bleu de méthylène. Les concentrations résiduelles du bleu de méthylène sont obtenues grâce à l'établissement d'une courbe d'étalonnage. Les échantillons les plus concentrés sont dilués

avant leur dosage. Des cuves en quartz 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 2.** Couleur de bleu de méthylène avant et après adsorption pour faible et forte concentration.

### III.3. Modification des zéolithes

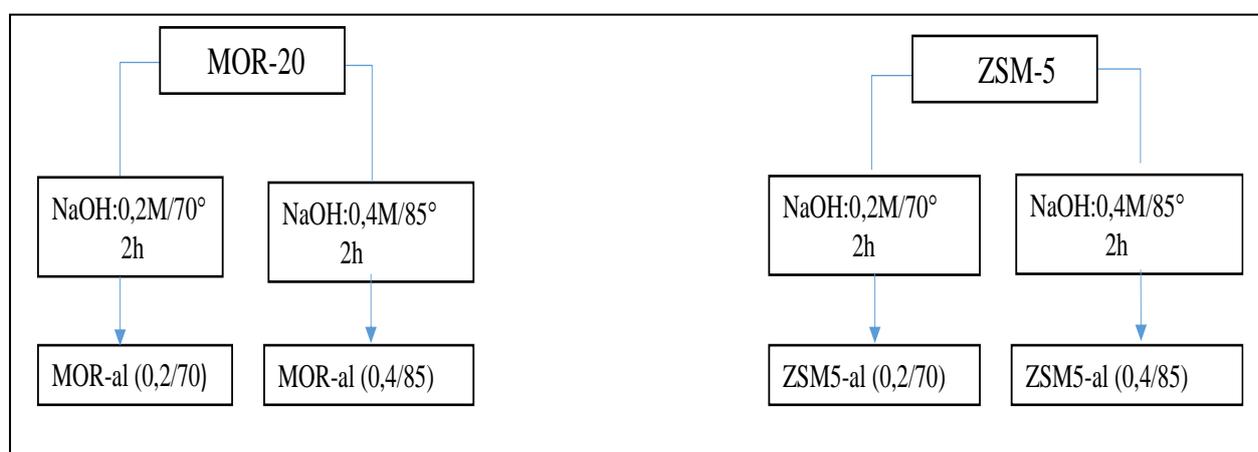
La mordénite de départ est une zéolithe commerciale de rapport Si/Al molaire de 10 sous forme protonique, fournie par la société Clariant (ex Süd Chemie). La ZSM-5 de départ est une zéolithe commerciale de rapport Si/Al molaire de 17 sous forme ammoniacale, fournie par la société Zeolyst International.

#### III.3.1.1. Préparation des zéolithes à porosité hiérarchisée

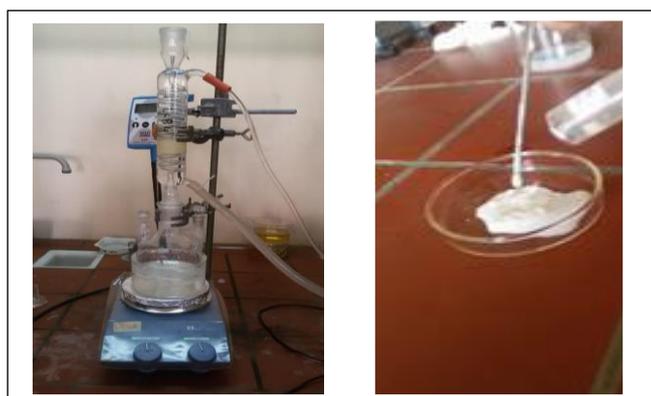
Les zéolithes hiérarchisées sont préparées par traitement alcalin, en utilisant la soude comme agent de désilication. La procédure consiste à mettre en contact 5 g de zéolithe mère, avec 150 ml d'une solution de soude, d'une concentration donnée, dans un ballon tricol plongé dans un cristalliseur contenant de l'eau, placé sur une plaque chauffante à agitation magnétique. La réaction est à reflux, la vitesse d'agitation est réglée à 400 rpm et la durée du traitement est de 2 h. Une fois la réaction terminée, le ballon est mis dans de la glace, pour faire baisser rapidement la température et arrêter la réaction. La séparation entre les deux phases (liquide et solide) est réalisée par centrifugation, et un lavage à l'eau distillée est

effectué jusqu'à ce que le pH de la solution de lavage soit égal à 7. Enfin, la zéolithe est récupérée, puis séchée à 120 °C dans une étuve pendant toute la nuit.

Dans notre étude, nous avons utilisé deux conditions de désilication, pour avoir des taux de hiérarchisation différents. Les deux premières zéolithes désilicées sont obtenue dans les conditions suivantes : 0,2 M, de NaOH, 70 °C, 2 h de réaction, 400 rpm et rapport liquide/solide = 30 mL g<sup>-1</sup>. On les appellera MOR-al(0,2/70) et ZSM5-al(0.2/70). Les secondes zéolithes désilicées sont obtenue en utilisant des conditions plus sévères : une concentration 0,4 M de soude, 85 °C, 2 h de réaction, 400 rpm et un rapport liquide/solide = 30 ml g<sup>-1</sup>. On les nommera MOR-al(0,4/85) et ZSM-5(0.4/85).



**Figure 3.** Conditions des deux traitements doux et sévère de la désilication.



**Figure 4.** Dispositif expérimentales utilisé pour la désilication.

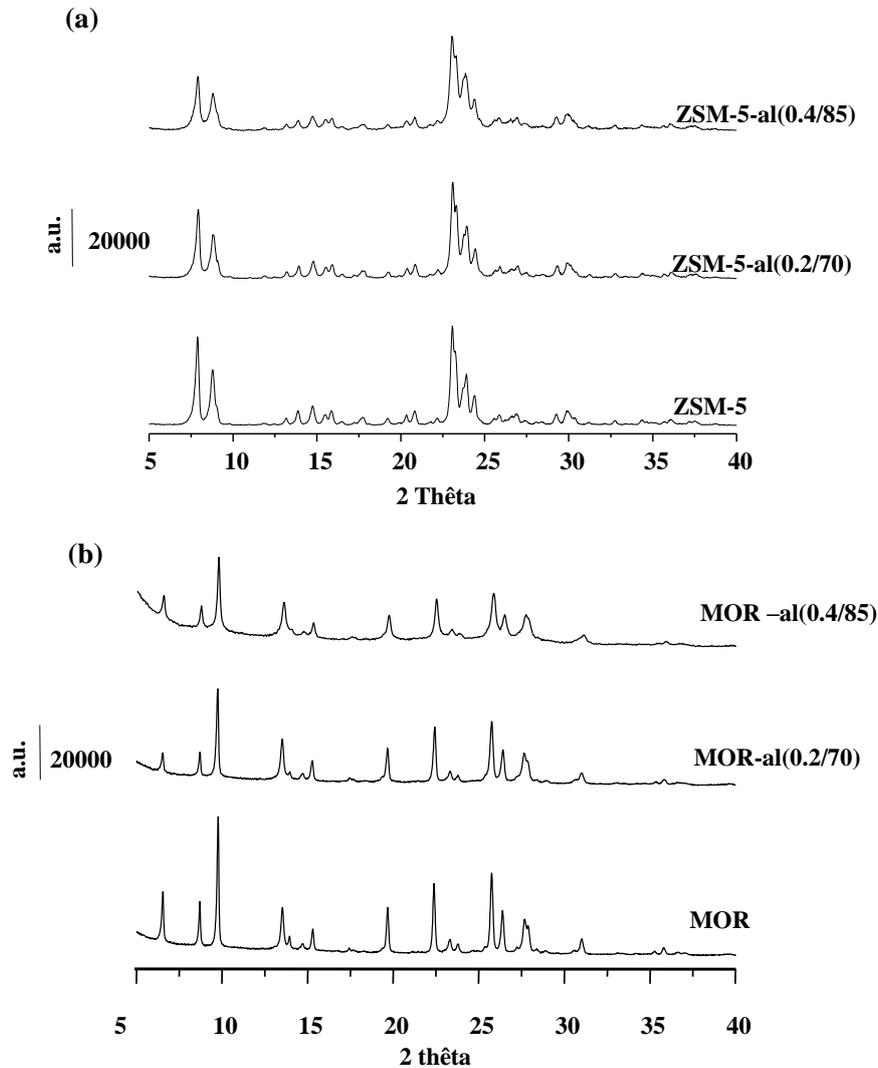
## **Chapitre III : Caractérisation des échantillons**

*Dans ce chapitre, nous allons présenterons les différents résultats obtenus après caractérisation des différents adsorbants zéolithiques, avant et après leurs modifications par désilication.*

## I. Structure et morphologie

### I.1. Structure

Afin d'examiner l'effet des différents traitements alcalin sur la structure des deux échantillons en l'occurrence la ZSM-5 et la mordenite, nous les avons caractérisé dans un premier temps par diffraction des rayons X (DRX). Les résultats obtenus sont présentés sur la *Figure 1*.



**Figure 1.** Diffractogrammes des différents échantillons. (a) la ZSM-5 et celles désilicées, (b) la mordenite et celles désilicées.

Les diffractogrammes des différents adsorbants montrent que quel que soit le traitement effectué, il y a conservation de la structure cristalline dans le cas des deux zéolites. Par ailleurs, la désilication provoque une diminution de la cristallinité (déduite du rapport des aires des pics de diffraction des zéolites modifiées et de la zéolithe mère prise comme référence) d'environ 20 à 30 % dans le cas de la mordenite, tandis que pour la ZSM-5

la diminution est de l'ordre de 10 à 20 % (*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 spectres avec un spectre de référence [1], confirme qu'il s'agit des structures MFI de la ZSM-5 et MOR de la mordénite et qu'aucune autre phase n'est détectée.

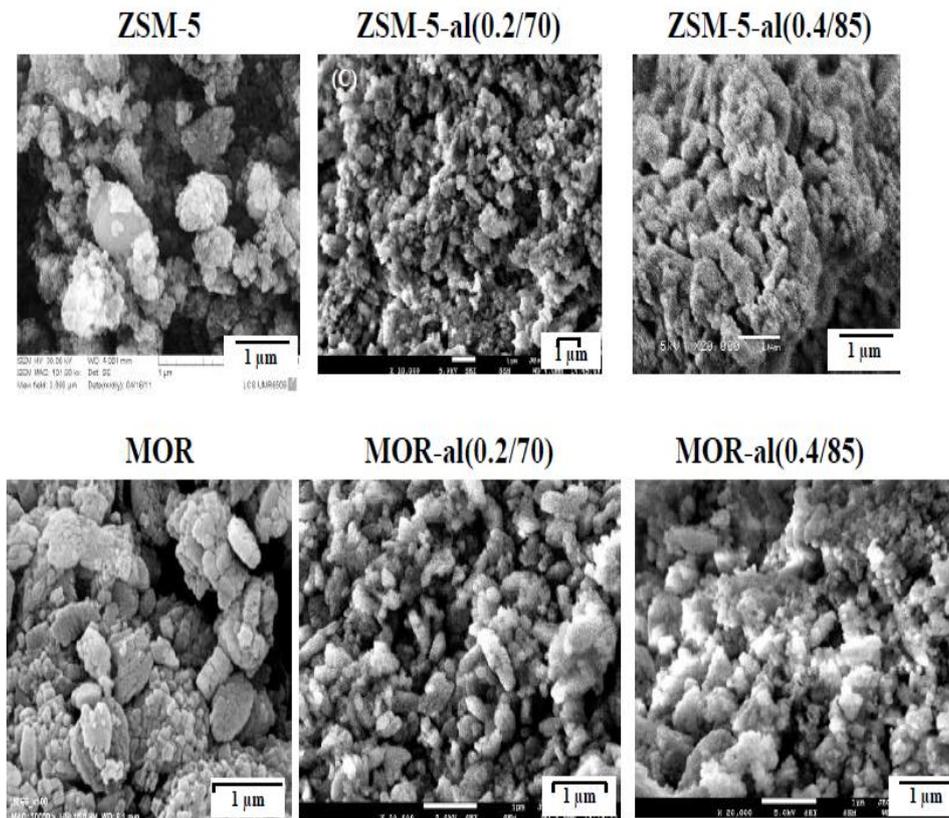
**Tableau 1.** Pourcentages de cristallinité et taille des cristallites des différents échantillons.

	unité	MOR	MOR-al(0.2/70)	MOR-al(0.4/85)	ZSM-5	ZSM-5-al(0.2/70)	ZSM-5-al(0.4/85)
Taille des cristallites	nm	100-500	100-500	100-500	100-500	100-500	100-500
Cristallinité <sup>c</sup>	%	100	78	72	100	92	83

## I.2. Morphologie

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

La forme et la taille des cristallites ont été caractérisées par MEB. Les micrographes présentés sur la *Figure 2* indiquent que la ZSM-5 et la mordénite sont constituées 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 (sévère et moyen) n'entraînent pas de changements apparents sur la morphologie.



**Figure 2.** Image MEB des différentes zéolithes.

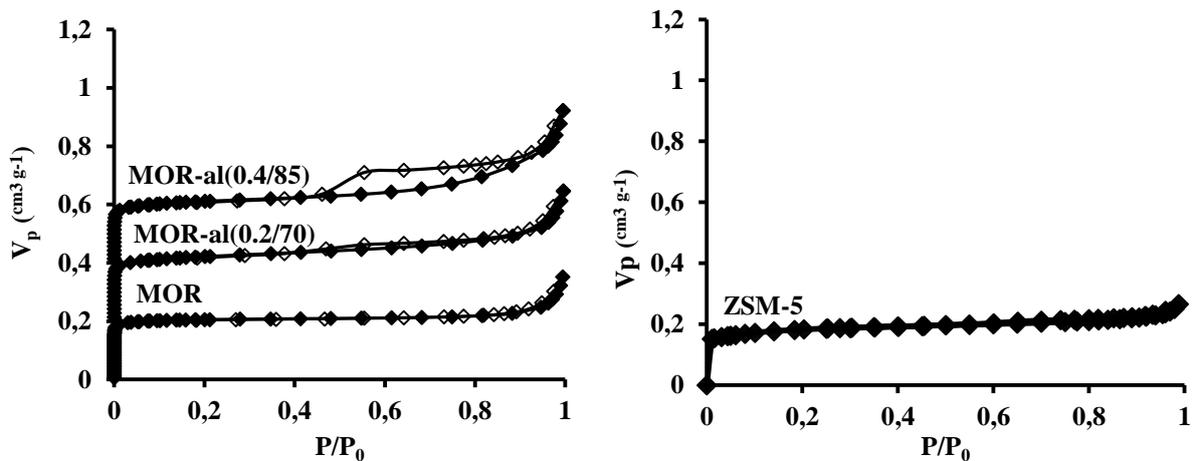
### I.2.2. La microscopie électronique à transmission (MET)

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.

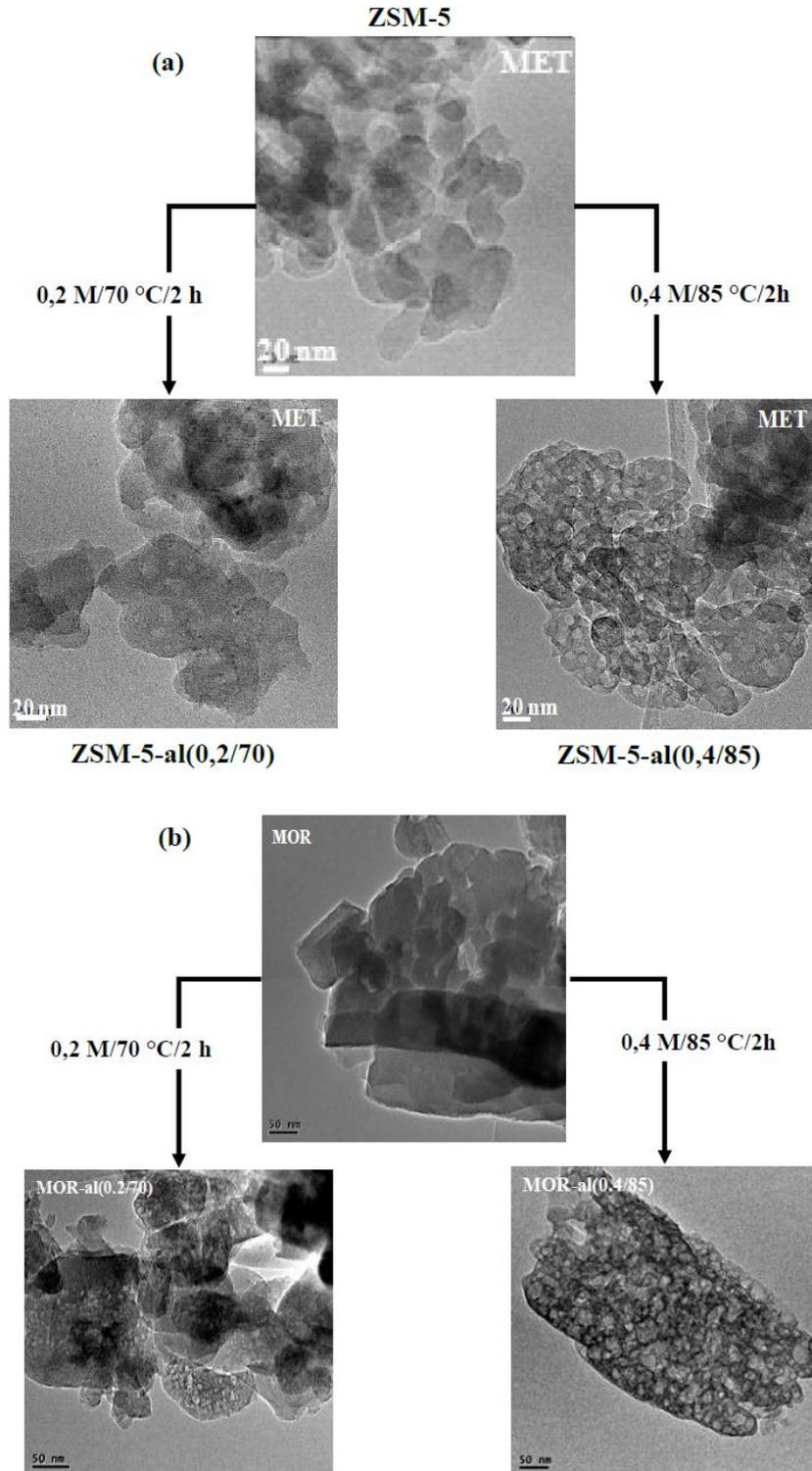
Les images MET qu'on voit sur la *Figure 3* montre qu'après traitement à la soude, il y a apparition de petits points blancs à la surface des cristallites pour les deux zéolithes et que le nombre de ces petits points blancs est plus important lorsque le traitement est plus sévère. Ces derniers sont des mésopores intra-particulaires 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.

## II. Texture

La texture des zéolithes a été analysée par physisorption de N<sub>2</sub> à 77 K, pour mesurer de manière plus précise les modifications de porosité engendrées par le traitement de hiérarchisation.



**Figure 4.** Isothermes d'adsorption (symboles plein) et de désorption (symboles creux) de N<sub>2</sub> à 77 K de la série des mordenites (les distributions et les isothermes sont décalés de + 0,1) et la ZSM-5.



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

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 ( $P/P_0 > 0.9$ ), elle correspond à une mésoporosité créée par l'agglomération des cristallites [2]. En effet, les images MET (Figure 3) montrent que les

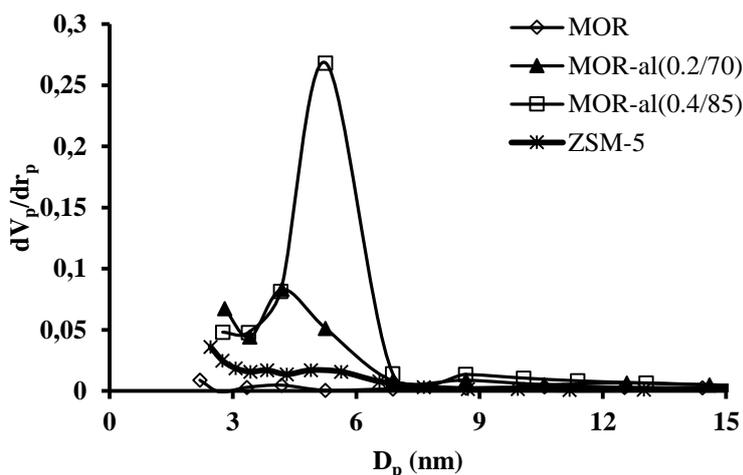
cristaux de la MOR sont de petite taille (100-500 nm) et qu'ils sont bien agglomérés. L'espace entre les grains peut être assimilé à une mésoporosité inter-cristalline. Le traitement de désilication sous des conditions moyennes (0,2 M NaOH et 70 °C) n'est pas suffisant pour générer d'importants changements (*Tableau 2*). Par contre, une augmentation de la concentration de la soude (0,4 M) ainsi que la température (85 °C) sont nécessaires pour générer une hystérèse à faible  $P/P_0$  ( $> 0,4$ ). Cette hystérèse traduit la présence de mésopores (*Figure 4*). Durant le traitement alcalin, la plus grande modification texturale est la formation d'un volume mésoporeux de  $0,26 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , qui automatiquement conduit à l'augmentation de la surface externe ( $S_{\text{ext}} = 170 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).

**Tableau 2.** Propriétés texturales des zéolithes

	unité	MOR	MOR-al(0.2/70)	MOR-al(0.4/85)	ZSM-5	ZSM-5-al(0.2/70)	ZSM-5-al(0.4/85)
$S_{\text{BET}}$ <sup>a</sup>	$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	524	544	544	439		
$S_{\text{ext}}$ <sup>b</sup>	$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	23	72	130	50		
$V_{\text{ultramic.}}$ <sup>c</sup>	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	0,20	0,19	0,17	0,17	-	-
$V_{\text{total mic.}}$ <sup>d</sup>	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	0,20	0,22	0,20	0,18		
$V_{\text{mésos}}$ <sup>e</sup>	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	0,06	0,14	0,23	0,10	-	-
$D_p$ (BJH) <sup>f</sup>	nm	-	4,20	5,25	-		
$D_p$ (TEM) <sup>g</sup>	nm	-	<10	<10	-		

<sup>a</sup>Surface spécifique mesurée par BET;<sup>b,c</sup> Surface externe et volume microporeux déterminés par la méthode *t*-plot; <sup>d</sup>volume microporeux totalestimé par la méthode DR; <sup>e</sup> volume mésoporeux =  $V_{\text{total}} - V_{\text{micro}}$  ( $V_{\text{total}}$ : déterminé pour un volume adsorbé à  $P/P_0=0,96$ ); <sup>f</sup>distribution de la taille des mésopores estimée par la méthode BJH et; <sup>g</sup>mesurés à partir des images MET (*Figure.3*).

La distribution de la taille des mésopores est donnée sur la *Figure 5*. La courbe montre, d'abord de manière qualitative, que le traitement alcalin provoque la formation de mésopores dont la taille et le nombre augmentent avec la sévérité du traitement, qui se traduit par l'apparition de la cloche dont le centre se déplace vers les valeurs plus grandes de  $D_p$  (diamètre des pores) et une augmentation de sa hauteur. Quantitativement parlant, le diamètre moyen des pores est de 4.20 nm pour la MOR-al(0.2/70) et 5.25 pour la MOR-al(0.4/85) (tableau 2).



**Figure 5.** Courbes de distribution de la taille des mésopores déterminée par la méthode BJH.

Les résultats des analyses texturales et structurales montrent qu'on a réussi à obtenir des zéolithes avec une porosité hiérarchisée (zéolithes hiérarchisées) avec différents degrés d'hiérarchisation, car il y'a formation de mésopores intra-cristallins d'une distribution de taille assez homogène, ainsi qu'une conservation de la structure cristalline de la zéolithe, qui se traduit par la conservation de la microporosité des zéolithes. Il faut noter aussi le fait que le traitement moyen (0,2/70) génère beaucoup plus des petits mésopores et aussi des super-micropores ( $D_p > 0,7$  nm), alors que le traitement sévère lui permet d'obtenir une meilleure hiérarchisation.

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

L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été effectuée pour mettre en évidence les différents groupements fonctionnels qui constituent les zéolithes, ainsi que l'effet des traitements sur ces groupements. Les spectres IRTF sont rapportés sur la *Figure 6*. D'après ces spectres, on constate bien que le traitement alcalin (moyen et sévère) ne modifie pas les spectres IRTF de la ZSM-5 et de la Mordénite. On distingue principalement deux régions relatives aux groupements de structure et aux groupements hydroxyles des zéolithes.

#### III.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 zéolithique (les différents modes de vibrations des liaisons Si-O et Al-O). Ces groupements sont classés en deux types de vibrations [3-6] :

- **Les bandes insensibles** : qui sont présentes dans chaque zéolithe même si la structure est différente. On voit qu'il y'a trois bandes qui sont présentes sur les trois échantillons de la mordénite et la ZSM-5, en l'occurrence celles situés 1097, 1225 et 450  $\text{cm}^{-1}$ . La bande à 1225  $\text{cm}^{-1}$  (1227  $\text{cm}^{-1}$  dans le cas de la MOR) et 1097  $\text{cm}^{-1}$  (1085  $\text{cm}^{-1}$  dans le cas de la MOR) sont dues aux vibrations d'élongation asymétriques des liaisons internes des motifs  $\text{TO}_4$  (avec T=Si ou Al). La bande vers 450  $\text{cm}^{-1}$  (461  $\text{cm}^{-1}$  dans le cas de la MOR) attribuée aux vibrations de déformation des liaisons internes des tétraèdres  $\text{TO}_4$  [3-6].
- **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, alors qu'elles n'apparaissent pas dans celles des mordénites. 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.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.

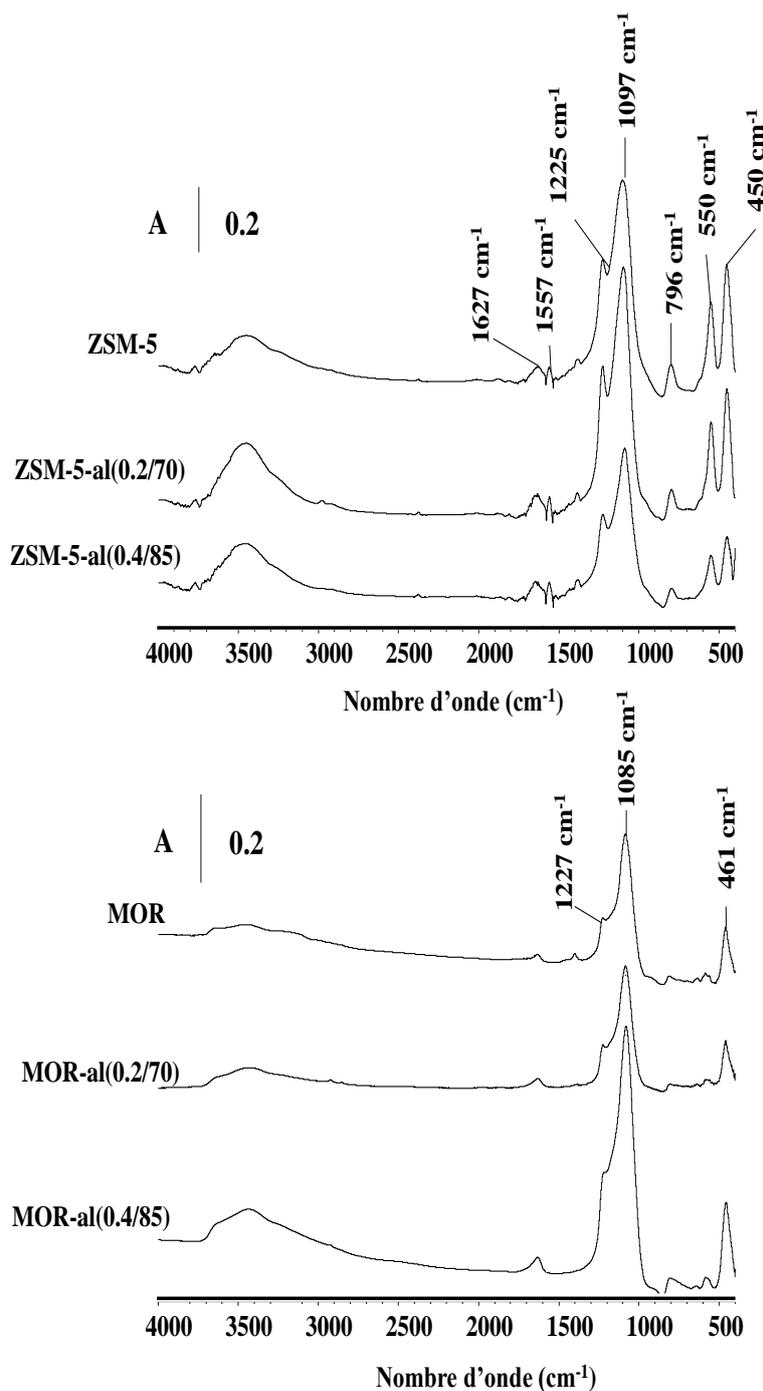
## IV. Composition

Le rapport silicium sur aluminium global des différentes zéolithes a été déterminé par fluorescence X, alors que celui de la charpente a été déterminé à partir des spectres IRTF des bandes TOT par la méthode décrite dans la référence [4]. D'après les résultats du *Tableau 2*, on constate que les traitements à la soude n'entraînent pas de grande modification du rapport Si/Al, mettant ainsi en évidence le fait que l'extraction de Si par la soude entraîne avec elle l'Al avec des proportions plus faibles (1/10 environ dans le cas de MOR et 1/17 dans le cas de la ZSM-5). Par conséquent, la capacité d'échange cationique (CEC), qui est directement liée au nombre de Al dans la charpente zéolithique, est elle aussi constante (1300  $\mu\text{mol g}^{-1}$  environ pour la MOR).

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

	unité	MOR	MOR-al(0,2/70)	MOR-al(0,4/85)	ZSM-5	ZSM-5-al(0,2/70)	ZSM-5-al(0,4/85)
Si/Al <sub>global</sub>	mole	10,0	9,2	9,8	17,0		
Si/Al <sub>charpente</sub>	mole	11,6	11,9	10,9	19,0		
CEC <sub>théorique</sub> *	μmol g <sup>-1</sup>	1329	1289	1333	1136		

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



**Figure 6.** Spectres IRTF des différents échantillons.

## Références bibliographique

- [1] M. M. J. Treacy and J. B. Higgins, “Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites”, Elsevier, 2001.
- [2] V. Paixaoa, R. Monteiro, M. Andrade, A. Fernandes, J. Rocha, A.P. Carvalho, A. Martins, “Desilication of MOR zeolite: Conventional versus microwave assisted heating”, Appl. Catal. A: General, 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.

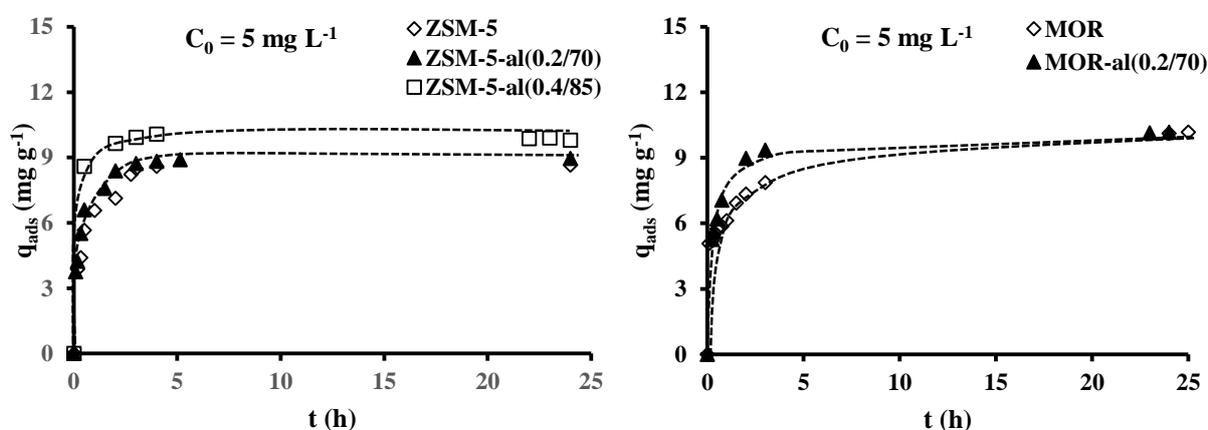
## **Chapitre IV : Elimination de bleu de méthylène par adsorption**

*L'étude de l'élimination du bleu de méthylène (BM) dans un milieu aqueux a été réalisée sur la ZSM-5 (Si/Al = 17) et la Mordénite (Si/Al = 10) ainsi que leurs dérivées obtenues après désilication. Le choix de ces zéolithes a été principalement dicté par la taille de l'ouverture des pores (5,4 x 5,6 Å) pour la ZSM-5 et (7,0 x 5,7 Å) pour la MOR. Les expériences ont été effectuées en conditions statiques à température ambiante et à pression atmosphérique.*

## I. Cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique est effectuée dans le but de déterminer le temps d'équilibre en fixant les autres paramètres : agitation de 120 rpm, masse de la zéolithe de 0.5 g/L (0,01 g dans 20 mL de solution), pH égal à 6 (pH de l'eau distillée). Vu que le temps d'équilibre qui dépend de la concentration initiale de l'effluent, nous avons étudié le temps de contact à faibles et à fortes concentrations initiales respectivement ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ) et ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) en BM.

### I.1. A faibles concentrations ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ )



**Figure 1.** Evolution de la quantité du colorant adsorbée en fonction du temps de contact sur les différentes zéolithes à faible concentration ( $C_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ).

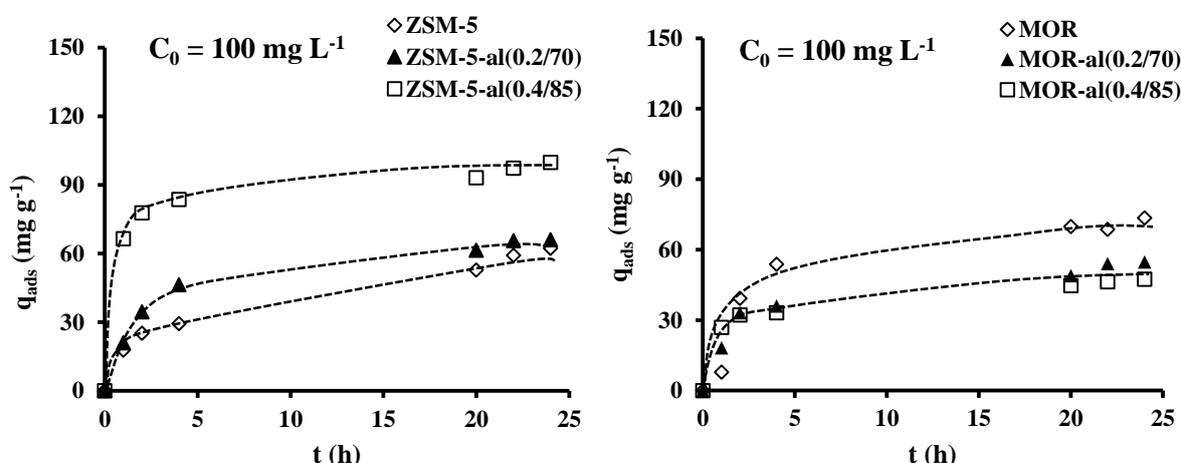
Pour une faible concentration en colorant (*Figure 1*), nous avons constaté que la cinétique d'adsorption comporte deux étapes. On a une étape initiale rapide où la quantité adsorbée augmente très rapidement avec le temps et une seconde étape très lente qui correspond à la formation d'un palier. On a constaté également que pour cette concentration initiale, l'équilibre est atteint après quelques heures (avant 10 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. La diminution de la vitesse d'adsorption au cours du temps est due à l'occupation moins rapide des sites encore vacants.

Par ailleurs, on a conclu que la désilication améliore la cinétique d'adsorption du BM, en particulier dans le cas de la ZSM-5-al (0.4/85) qui présente une cinétique d'élimination supérieure. Cet effet est aussi constaté dans le cas de la Mordénite.

## I.2. A fortes concentrations (100 mg L<sup>-1</sup>)

Lorsque la concentration initiale du BM est très élevée (100 mg L<sup>-1</sup>), l'élimination du BM est toujours très rapide initialement, alors que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est plus long (24 h pour tous les échantillons). Dans le cas de la ZSM-5, on voit clairement que l'adsorption du BM est plus importante et initialement, est plus rapide, ce qui est probablement dû à l'amélioration du transfert de masse engendrée par la présence d'une mésoporosité supplémentaire. Par ailleurs, dans le cas de la MOR, nous avons constaté qu'il y a une diminution de la quantité adsorbée dans le cas des Mordénites désilicées malgré la hiérarchisation de la porosité.



**Figure 2.** Evolution de la quantité du colorant adsorbée en fonction du temps de contact sur les différentes zéolithes à fortes concentrations ( $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ).

## I.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption

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

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 six zéolithes. Pour le modèle du pseudo-premier ordre et de diffusion intra-particulaire, sont moins satisfaisant avec des valeurs de  $R^2$  comprises entre 0.94 et 0.99.

De ce tableau, on constate que les résultats expérimentaux sont bien représentés par le modèle cinétique du second ordre avec une corrélation supérieure à 0,99. Nous avons également 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 (cela est plus visible dans le cas de la ZSM-5 et ses dérivés), ce qui dénote une augmentation de la vitesse d'adsorption.

Ces résultats montrent que la cinétique d'adsorption du BM dans nos conditions est contrôlée 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 décilication 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.

## **II. 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. A cet effet, nous avons étudié l'effet de la masse de la zéolithe, le pH, la concentration initiale et la température sur ZSM-5-al(0.4/85) qui présente la meilleure performance d'adsorption de BM.

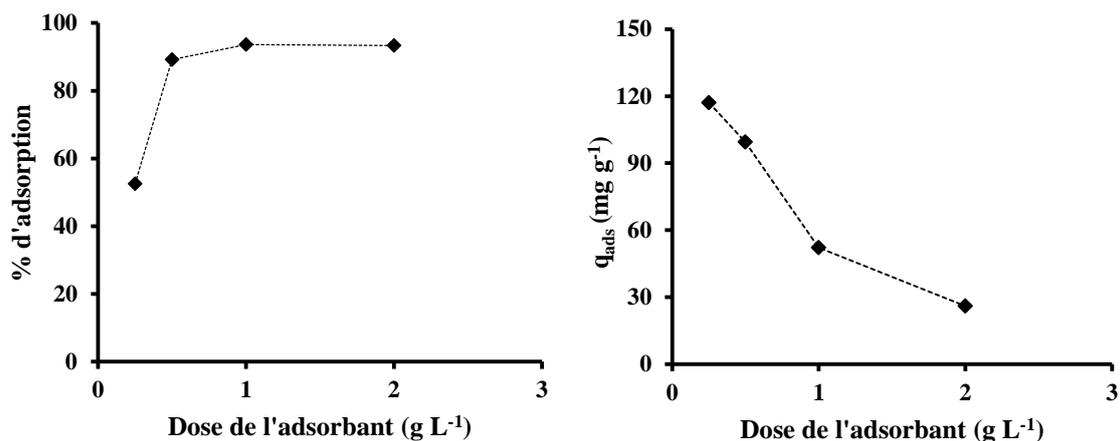
### **II.2. Effet de la masse de l'adsorbant**

L'étude de l'effet de la masse de l'adsorbant a été réalisée en faisant varier celle-ci de 0,25 ; 0,5 ; 1 ; 2 gL<sup>-1</sup>, en maintenant les autres paramètres constants (agitation de 120 rpm, pH est celui de l'eau distillée = 6 ; C<sub>0</sub> = 50 mg/L et la durée de l'expérience 24 h qui largement suffisant pour atteindre l'équilibre).

Le pourcentage d'adsorption augmente avec la dose de l'adsorbant (*Figure 3*). Cette augmentation peut s'expliquer par la génération d'une surface active supplémentaire due à l'augmentation de la quantité de la zéolithe. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature [1-3]. Au-delà de la concentration de 0,5 g L<sup>-1</sup> en zéolithe, le pourcentage d'adsorption ne varie pratiquement pas et qui sera considéré comme un optimum pour la suite de notre étude.

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

Adsorbant	Pseudo-second ordre					Pseudo-premier ordre			Diffusion intra-particulaire		
	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>	k <sub>1</sub> (h <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> ) (théorique)	R <sup>2</sup>	k <sub>i</sub> (mg <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	C <sub>D</sub>	R <sup>2</sup>
<b>ZSM-5</b>	5	0.530	8.75	8.66	0.99	1.093	5.12	0.98	3.270	2.84	0.95
	100	0.004	70.42	63.28	0.99	0.168	58.86	0.99	10.962	7.88	0.98
<b>ZSM-5- al(0.2/70)</b>	5	0.690	9.03	8.96	0.99	1.160	5.93	0.99	3.928	2.99	0.99
	100	0.005	73.52	68.51	1	0.128	50.21	0.96	11.682	9.31	0.99
<b>ZSM-5- al(0.4/85)</b>	5	2.96	9.82	9.80	1	1.802	6.69	0.95	1.175	7.84	0.96
	100	0.013	102.4	100.83	0.99	0.122	32.60	0.94	8.352	57.77	0.99
<b>MOR</b>	5	0.180	10.35	10.18	0.99	0.179	4.70	0.99	2.077	4.26	0.97
	100	0.021	75.75	70.92	0.99	0.129	37.85	0.97	9.501	23.69	0.98
<b>MOR- al(0.2/70)</b>	5	0.320	10.28	10.14	1	0.674	5.12	0.98	3.448	3.74	0.97
	100	0.008	58.88	55.85	0.99	0.024	56.67	0.99	9.319	8.851	0.99
<b>MOR- al(0.4/85)</b>	5										
	100	0.015	49.75	47.90	0.99	0.029	48.65	0.99	5.064	22.438	0.99



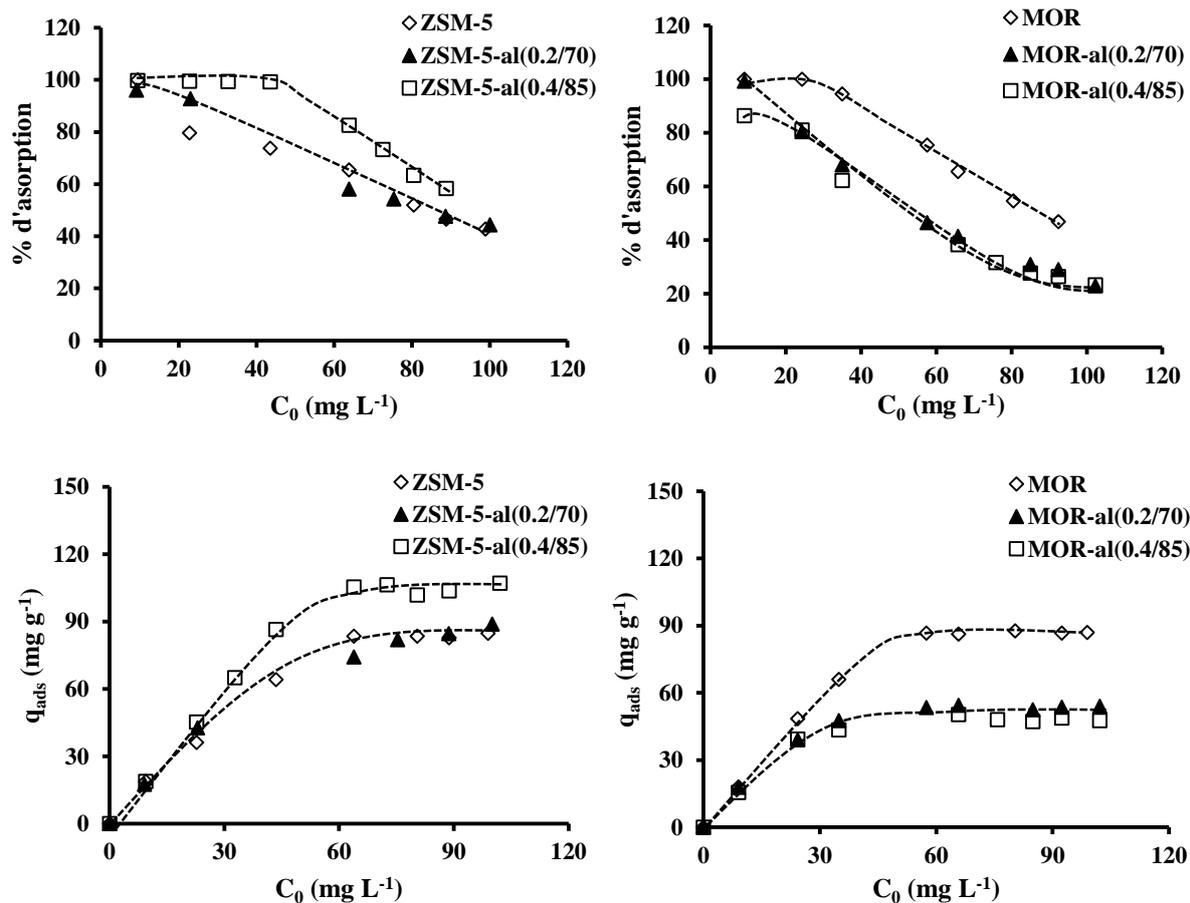
**Figure 3.** Evolution de la quantité adsorbée et du % d'adsorption en fonction de la dose de l'adsorbant de la ZSM-5-al (0.4M/85). Conditions : agitation de 120 prm ; la durée de l'expérience est de 24 h et  $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ .

On observe l'inverse pour la quantité adsorbée par gramme de solide qui diminue avec l'augmentation de la quantité de l'adsorbant (*Figure 3*). Cette diminution est attribuée au fait qu'il y a une disponibilité d'un nombre plus élevé de sites d'adsorption (car il y a une plus grande quantité de solide), alors que le nombre de molécules de BM est fixe ( $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ). 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.

### II.3. Effet de la concentration initiale du bleu de méthylène

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

De la *Figure 4*, on constate que le rendement d'adsorption a tendance à diminuer lorsque la concentration initiale du BM a été augmentée. 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].

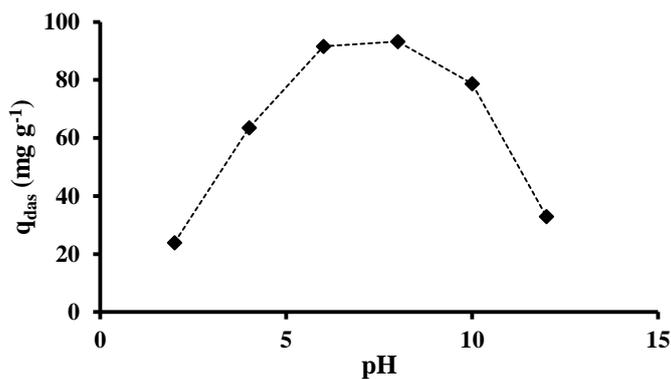


**Figure 4.** Evolution de la quantité adsorbée et du % d'adsorption en fonction de la concentration initiale du BM sur les différents adsorbants. Conditions : dose de l'adsorbant = 0.5g/l ; agitation de 120 rpm ; la durée de l'expérience est de 24 h.

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

#### II.4. 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.

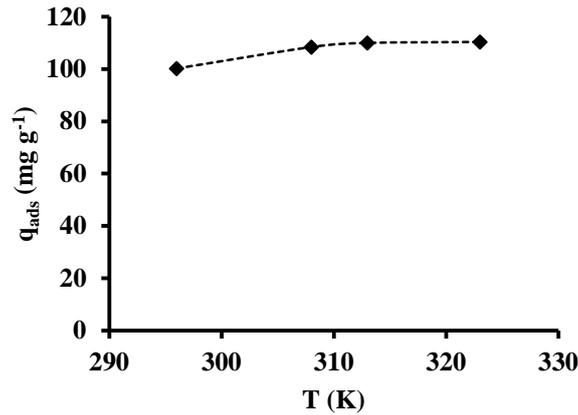


**Figure 5.** Effet du pH sur l'équilibre d'adsorption de la ZSM-5-al(0.4M/85). Conditions : dose de l'adsorbant = 0,5g/l ; agitation de 120 prm, la durée de l'expérience est de 24 h et  $C_0=50$  mg/L.

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 5* montre une augmentation de la quantité adsorbée du BM entre pH = 2 est de 23,15 mg g<sup>-1</sup>, pour atteindre un maximum qui est de l'ordre de 93,30 mg g<sup>-1</sup> à pH = 8 et au-delà de cette valeur, on remarque une diminution de la quantité adsorbée pour atteindre un minimum de 32,92 mg g<sup>-1</sup> à pH = 12. Cela peut être expliqué 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 cationique pour les sites d'adsorption. 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 [3]. Cependant, au-delà du pH = 8, on observe que la quantité adsorbée diminue brusquement 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 cations de BM et empêchent l'adsorption sur les sites actifs. Donc la gamme de pH optimale est comprise entre 6 et 8 qui englobe celle du pH de l'eau distillée.

### II.5. 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 6.** Effet de la température sur l'équilibre d'adsorption de la ZSM-5-al(0.4/85). Conditions : dose de l'adsorbant = 0.5 g L<sup>-1</sup> ; agitation de 120 prm, la durée de l'expérience est de 24 h et C<sub>0</sub> = 50 mg/L.

De la *Figure 6*, on voit que la quantité adsorbée augmente avec la température pour se stabiliser ensuite. 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 :

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

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

Les valeurs de l'enthalpie  $\Delta H^0$  et l'entropie  $\Delta S^0$  standard sont déduites des deux équations suivantes :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2)$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \Delta S^0/R \quad (3)$$

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  $\Delta S^0/R$ .

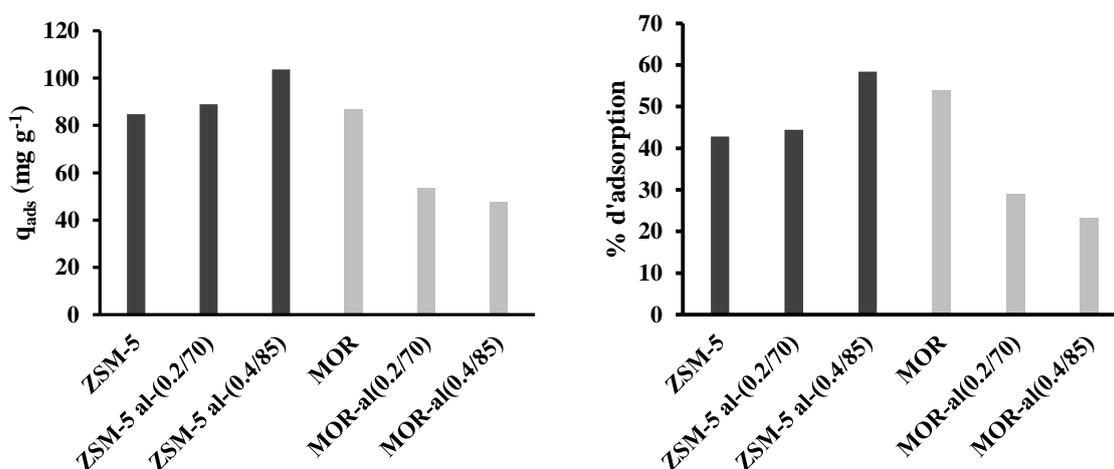
Les résultats obtenus sont donnés dans le *Tableau 2*. D'après ces résultats, l'adsorption qui se fait par le processus d'échange est spontanée ( $\Delta G^0 < 0$ ) et est favorisée avec l'augmentation de la température. La valeur de  $\Delta H^0$  montre que l'adsorption est endothermique et les interactions sont assez fortes. 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)
	23	35	40	50		
	-7,08	-10,90	-12,80	-14,76	51,73	205,42

### III. Effet de la hiérarchisation sur la capacité d'adsorption

L'effet de la hiérarchisation de la porosité des zéolithes par les différents traitements de désilication par la soude est présenté sur la *Figure 7*.



**Figure 7.** Effet de la hiérarchisation sur la capacité d'adsorption et le taux d'abattement du BM.

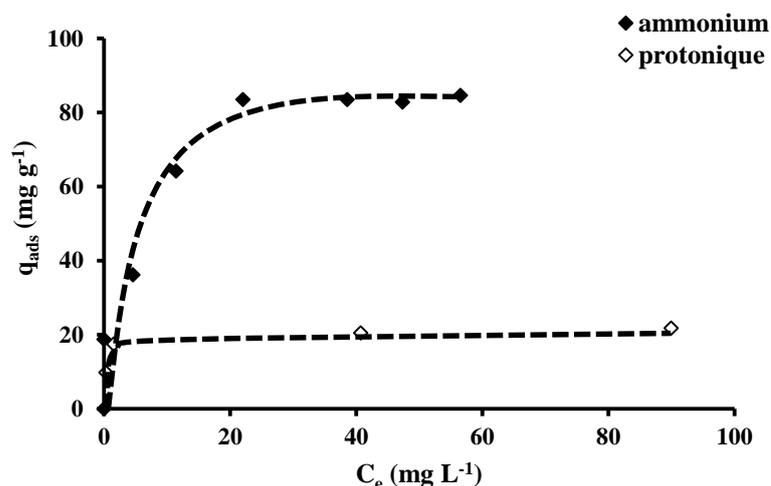
Les histogrammes (*Figure 8*) mettent en évidence les faits suivants :

- Dans le cas de la ZMS-5, la désilication induit une augmentation de la quantité adsorbée, en particulier lorsque le traitement est sévère. 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.
- Pour la Mordénite, on constate l'inverse, il y a diminution de la quantité adsorbée lorsque qu'on effectue le traitement alcalin, malgré une amélioration de la texture et malgré la conservation de la structure.

#### III.1. Effet de la nature du cation de compensation dans la zéolithe sur la capacité d'adsorption

Par ailleurs, Nous avons constaté une influence notable de la nature du cation de compensation dans les zéolithes étudiées. En effet, les Mordénites (désilicées et non désilicées) étudiées sont sous forme protoniques, tandis que la ZSM-5 est sous forme ammonium alors que ses dérivées désilicées sont sous forme sodique. Or, il est bien établi

dans la littérature [7, 8] que les protons sont plus difficiles à échanger que les  $\text{Na}^+$  ou les  $\text{NH}_4^+$ . Pour vérifier la validité de cette hypothèse nous avons comparé entre les taux d'adsorption de ZSM-5 sous forme  $\text{NH}_4^+$  et la forme protonique obtenue par calcination de la forme  $\text{NH}_4^+$ . Les résultats illustrés sur la *Figure 8*, confirment cette tendance. En effet, la quantité adsorbée par la zéolithe de type ZSM-5 sous forme ammonium est 4 fois plus élevée que la forme protonique, bien qu'il s'agit de la même structure avec le même rapport Si/Al.

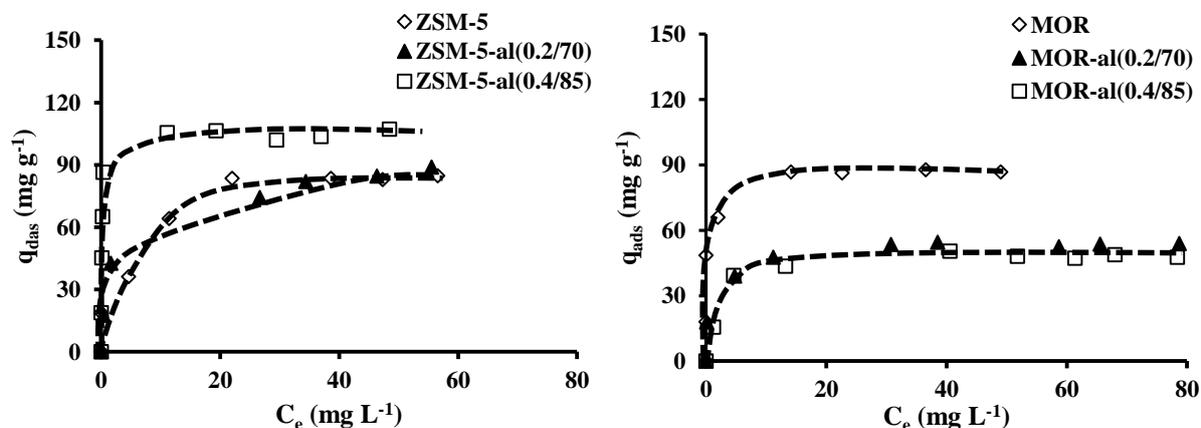


**Figure 8.** Quantités adsorbées des ZSM-5 protoniques et sodiques.

#### IV. Equilibre d'adsorption

##### IV. 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 120 rpm, dose de l'adsorbant = 0,5 g L<sup>-1</sup>, pH = 6, la durée de l'expérience 24 heure et  $T = 23 \pm 1^\circ\text{C}$  ;  $V = 20$  mL ;  $m_{\text{solide}} = 0,01$  g.



**Figure 9.** Isothermes d'adsorption du BM sur les différentes zéolites.

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 du l'adsorbant. Les courbes montrent également que ces isothermes sont de type H dans le cas de la ZSM-5-al(0.4/85) et sur la MOR alors que sur les autres zéolithes (MOR-al(0.2/70), MOR-al(0.4/85), ZSM-5 et ZSM-5-al(0.2/70)) elles sont de type L, selon la classification de GILES, 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 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. 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 aussi une plus forte adsorption aux faibles concentrations. Dans le cas de Mordénite, il se produit l'inverse, à savoir une diminution de la quantité d'adsorption malgré une amélioration notable de la texture. Mais, cela n'est pas suffisant pour améliorer les propriétés sportives de ce type de matériaux, car en plus d'augmenter l'accessibilité des sites d'échanges aux molécules de BM, il faut que ces derniers soient facilement substituables.

### **IV.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*.

D'après ces valeurs (*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 leur nombre est limité, traduit 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 tout comprises entre 8 et 16

Kj/mol, confirment ainsi le fait que l'adsorption du BM sur les différents adsorbants se fait par échange cationique.

**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)	$R^2$
ZSM-5	92,59	0,198	0,99	25,79	0,320	3,12	0,84	293,41	9,20	0,96
ZSM-5-al(0.2/70)	85,47	0,735	0,98	49,71	0,223	4,47	0,96	440,89	8,98	0,98
ZSM-5-al(0.4/85)	104,17	13,714	1	28,49	0,294	3,40	0,95	329,04	8,83	0,99
MOR	89,28	1,474	0,99	63,96	0,090	11,09	0,87	162,53	13,87	0,96
MOR-al(0.2/70)	56,50	0,473	0,99	29,26	0,158	6,30	0,96	160,22	10,10	0,99
MOR-al(0.4/85)	52,08	0,350	0,99	20,17	0,225	4,44	0,75	81,81	13,87	0,99

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 adsorbés maximales théoriques et expérimentales.

Adsorbant	$q_{max}$ (Langmuir)	$q_{max}$ (expérimentale)
ZSM-5	92,59	84,73
ZSM-5-al(0.2/70)	85,47	88,91
ZSM-5-al(0.4/85)	104,17	103,66
MOR	89,28	86,71
MOR-al(0.2/70)	56,50	53,66
MOR-al(0.4/85)	52,08	47,59

**Références bibliographiques**

- [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, Yuanfeng Wang, 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 générale**

## Conclusion générale

---

L'objectif de notre travail est l'étude de l'élimination des polluants organiques présents dans les effluents aqueux par les différentes zéolithes en l'occurrence la ZSM-5 et la Mordénite. 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 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 de 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 ZSM-5-al (0.4/85) a révélé que :

- L'adsorption est très rapide à faible concentration, alors que pour des concentrations plus élevés, 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 par les différentes zéolithes se fait par ~~un~~ échange cationique.

## Conclusion générale

---

- 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 part leurs régénérations permettant ainsi un développement durable.

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

**Annexe**

## I. MODELISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION EN PHASE LIQUIDE

### I.1 Modèle de Langmuir

Enoncé en 1918, c'est la première théorie cohérente décrivant l'adsorption sur une surface plate. Elle est basée sur un raisonnement cinétique qui suppose qu'à l'équilibre les vitesses d'adsorption et de désorption sur une surface énergétiquement homogène sont égales. Le modèle est fondé sur les hypothèses suivantes [1] :

- La surface est énergétiquement homogène, i.e. l'énergie d'adsorption des sites est la même ;
- L'adsorption est localisée, i.e. les molécules ou les atomes sont adsorbés sur des sites bien définis (localisés) ;
- Chaque site ne peut accommoder qu'une seule molécule.

Ce modèle représente très bien l'isotherme de type I de la classification de l'IUPAC (adsorption en monocouche). Son expansion pour la description de l'adsorption en phase liquide donne lieu à l'équation (1), qui décrit l'équilibre :

Soluté en solution + surface libre (non recouverte)  $\leftrightarrow$  soluté dans la phase adsorbée

La constante de cet équilibre est :  $b = \frac{q_{ads}}{(q_{max} - q_{ads})C_e}$ , ce qui nous donne l'équation (1).

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

- $q_{ads}$  : quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ;
- $q_{max}$  : capacité maximale d'adsorption du solide ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ;
- $b$  : constante d'affinité ou constante de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ) ;
- $C_e$  : concentration du soluté à l'équilibre ( $\text{mg L}^{-1}$ ).
- $q_{max}$  représente la capacité d'adsorption du solide qui correspond à l'occupation de la totalité des sites d'adsorptions,  $b$  représente l'affinité du soluté en vers l'adsorbant (est la constante de l'équilibre les deux phases) [2].

L'équation de Langmuir peut être linéarisée comme suit :

$$\frac{1}{q_{ads}} = \frac{1}{q_{max}bC_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (2)$$

Hall et al. [3], ont défini un paramètre  $R_L$  défini par :

$$R_L = 1/1 + bC_0 \quad (3)$$

Avec :  $C_0$  : la concentration initiale du soluté dans la solution ( $\text{mg L}^{-1}$ )

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

## I.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:

$$q_{ads} = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

- $K_F$  : constante de Freundlich ;
- $n$  : coefficient de Freundlich.

$K_F$  et  $n$  sont les constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné [4].

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

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

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  $\ln K_F$  [5]. 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  $1/n$ , l'isotherme peut avoir plusieurs allures. Si :

- $1/n = 1$ , 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'adsorption.

## I.3. Modèle de Dubinin-Raduskevich (D-R)

L'équation de D-R est l'une des équations les plus simples et utiles pour la description de l'équilibre et les capacités d'adsorption des vapeurs des composés organiques sur des charbons actifs commerciaux. Ce modèle est basé sur la théorie du potentiel d'adsorption de Polanyi. Dubinin suppose que l'adsorption dans les micropores se produit par le remplissage de leur volume non pas couche par couche [6]. Pour l'adsorption en solution aqueuse, ce modèle est utilisé pour déterminer le type d'adsorption (physique ou chimique) [7] :

$$q_{\text{ads}} = q_{\text{max}} \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (6)$$

$$\varepsilon = RT \ln (C_s/C_e) \quad (7)$$

- $q_{\text{max}}$  : capacité maximale d'adsorption correspondant à la saturation des micropores par une monocouche (mg/g) ;
- $\beta$  : constante reliée à l'énergie d'adsorption ( $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ ) ;
- $R$  : constante des gaz parfaits  $8,31 \times 10^{-3} \text{kJ/mol K}$  ;
- $T$  : température (K) ;
- $\varepsilon$  : 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  $q_{\text{max}}$  et  $\beta$ . Le paramètre  $q_{\text{max}}$  représente la quantité nécessaire pour le remplissage des micropores de l'adsorbant. Le potentiel d'adsorption  $\varepsilon$  varie en fonction de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat [8].  $\varepsilon$  est considéré comme étant le travail nécessaire pour ramener une mole de molécules de l'infini (de la solution) vers la surface du solide [9]. 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 [7].

$$\ln q_{\text{ads}} = \ln q_{\text{max}} - \beta \varepsilon^2 \quad (9)$$

$$E = (2\beta)^{-1/2} \quad (10)$$

## II. MODELISATION DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION

### II.1. Modèle pseudo- premier ordre

C'est le plus ancien des modèles cinétiques, a été proposé par Lagergren en 1898 [10]. 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 1er ordre est :

$$\frac{dq_{ads}}{dt} = k_1 (q_e - q_{ads}) \quad (11)$$

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

$$\ln (q_e - q_{ads}) = \ln (q_e) - k_1 t \quad (12)$$

La valeur de  $q_{ads}$  en mg/g est à l'instant  $t$  est calculé à l'aide de la relation 13 :

$$q_{ads} = (C_0 - C_t)V/m \quad (13)$$

Avec :

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

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

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

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

### II.2. Modèle pseudo- second ordre

Ce modèle développé par Y.S. Ho et G. McKay [10] en 1998 traduit l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée. Ici, on suppose que la cinétique est contrôlée non pas par une, mais par plusieurs étapes incluant la diffusion externe, interne et la cinétique de l'adsorption. L'équation différentielle est :

$$\frac{dq_{ads}}{dt} = k_2 (q_e - q_{ads})^2 \quad (14)$$

Qui a pour solution :

$$\frac{1}{q_e - q_{ads}} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (15)$$

Elle s'écrit aussi sous la forme linéarisée suivante :

$$\frac{1}{q_{ads}} = \frac{1}{k_2} q_e^2 + \frac{1}{q_e} t \quad (16)$$

$k_2$ : Constante de vitesse du second ordre ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Notons que  $k_2$  et  $q_e$  sont déterminés en traçant  $\frac{1}{q_e - q_{ads}}$  en fonction de  $t$ . Cette équation s'avère plus adapté pour décrire les données

expérimentales que le modèle pseudo-première-ordre pour de nombreux systèmes d'adsorptions.

### II.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Comme les deux modèles précédents ne peuvent pas décrire exactement le mécanisme de diffusion, Weber et Morris [11] ont proposé un modèle théorique basé sur la diffusion intra-particulaire, décrit par l'équation 17 :

$$q_{\text{ads}} = K_i t^{1/2} + C \quad (17)$$

Avec :

$K_i$  : constante de diffusion intra particule ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ ). La constante  $K_i$  est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle. Lorsqu'on trace  $q_{\text{ads}} = f(t^{1/2})$ , on trouve une droite de pente  $K_i$  et d'ordonnée à l'origine  $C$  qui renseigne sur l'épaisseur de la couche limite [11]. Si  $C = 0$ , la cinétique est purement régit pas la diffusion intra-particulaire.

## II. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

### Ii.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse non destructive. C'est la première technique employée dans la caractérisation des zéolithes car elle met en évidence soit la présence d'une structure zéolithique plus ou moins cristallisée, soit la présence d'une phase amorphe silicique provenant du gel de synthèse de la zéolithe. Les analyses ont été effectuées sur un appareil de type X Pert Pro Panalytical en utilisant la raie  $K_{\alpha 1}$  du cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ . Les diffractogrammes ont été enregistrés de  $0^\circ$  à  $50^\circ$  (2 $\theta$ ) avec un pas de  $0,01^\circ$ .

### Ii.2. Analyse par microscopie électronique a balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode d'analyse qui permet de déterminer la morphologie et l'état de surface d'un matériau. Elle fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. Les observations en microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur un microscope de type Philips. Les échantillons sont dispersés sur une pastille recouverte d'une fine couche d'or dont la surface est adhésive. Les zéolithes ont également été caractérisées par microscopie électronique à transmission (MET) en utilisant un microscope Philips CM 120 équipé d'un filament  $\text{LaB}_6$ .

### II.3. Analyse par spectroscopie infrarouge a transformee 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.4. Caracterisation Par Adsorption-Desorption d'azote A 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 mésoporosité. 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 1h puis à 350 °C pendant 5 h et sont ensuite maintenus à la température de l'azote liquide. L'injection automatique d'azote est assistée par un ordinateur couplé au Micromeritics. Cinquante-deux mesures sont généralement effectuées pour des pressions relatives d'azote variant de 0 à 1.

### II.4. Methode Brunauer-Emett-Teller (BET)

L'équation BET pour l'adsorption d'un gaz (l'azote dans notre cas) sur un solide permet de déterminer la surface spécifique de l'échantillon analysé. Rappelons que l'équation BET est utilisée en pratique sous sa forme linéaire:

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

- 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.

On détermine la surface spécifique par la méthode BET en reportant sur un graphe les valeurs du premier membre de l'équation BET  $\frac{P}{V_{\text{ads}}(P_0 - P)}$  en fonction de  $P/P_0$ . On obtient une droite de pente  $\alpha$  ( $\alpha = \frac{C-1}{C V_m}$ ) et d'ordonnée à l'origine  $\beta$  ( $\beta = \frac{1}{C V_m}$ ) permettant de déterminer les

constantes  $V_m$  et  $C$ , et donc la surface spécifique (Figure 1). Le tracé de la courbe BET dans le domaine de pression 0,05 – 0,35 nous a donné une valeur négative de  $C$ . Pour lever cette équivoque (valeur de  $C$  positive). On doit appliquer la loi BET sur le domaine restreint des pressions relatives  $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,10$ .

La surface BET est calculée par la relation suivante :

$$S_{BET} = n_m N_a \sigma \quad (2)$$

Avec :

- $S_{BET}$  : surface spécifique BET ( $m^2/g$ )
- $N_a$  : nombre d'Avogadro ;
- $\sigma$  : Surface occupée par une molécule de vapeur (pour  $N_2$   $\sigma = 16,2 \text{ \AA}^2$ )
- $n_m$  : nombre de moles nécessaire à la formation d'une monocouche (mol/g)

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

- $V_M$  : volume molaire de l'azote ( $V_M = 22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$  dans les conditions CNPT)

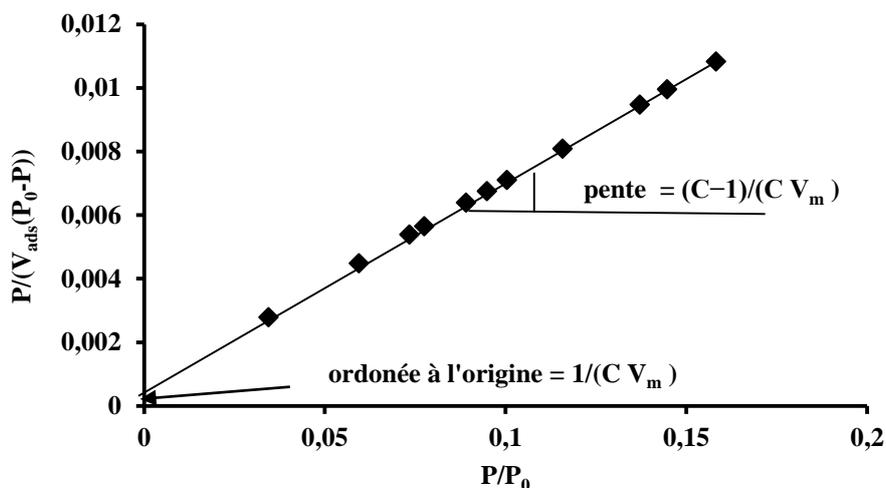


Figure 1. Transformée linéaire BET.

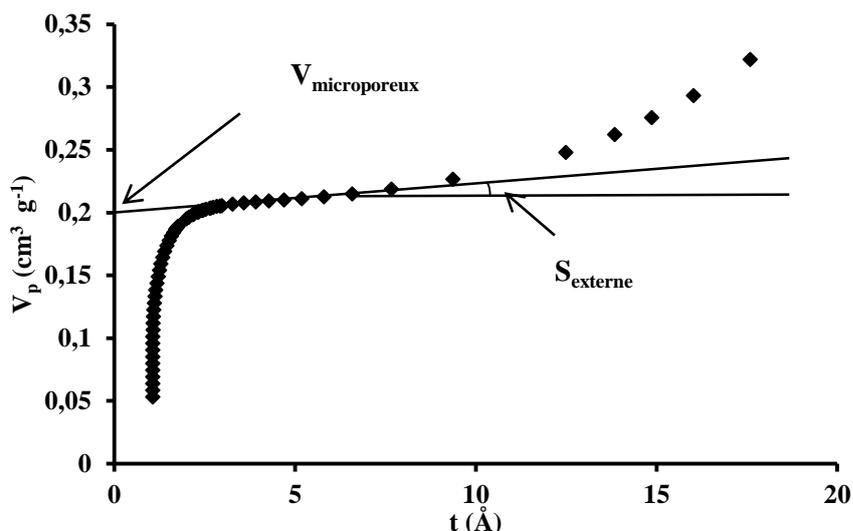
## II.5. Methode deboer ou la methode t-plot

La méthode t-plot, développée par Lippens et DeBoer permet de déterminer le volume microporeux et la surface externe des matériaux microporeux de type zéolithe. Cette méthode est basée sur le concept introduit par Frenkel-Halsay-Hill, qui stipule qu'il est possible de calculer l'épaisseur statistique de la couche adsorbée  $t$ , cette dernière est assimilée à un film liquide qui adhère à la surface du solide. Différentes équations ont été proposées pour le

calcul de  $t$  (épaisseur statistique de la couche adsorbée). Le logiciel utilise l'équation de Harkins-Jura dont l'expression est la suivante :

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

En traçant le volume poreux en fonction de  $t$ , l'extrapolation à  $t = 0$  de la partie linéaire du  $t$ -plot donnera la valeur du volume microporeux de la zéolithe tandis que la pente permettra d'accéder à la valeur de la surface externe (Figure 2).



**Figure 2.** Représentation du  $t$ -plot (Volume poreux en fonction de l'épaisseur).

## II.6. Methode 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 ( $V_{\text{microporeux}}$ ) qui correspond à la somme des volumes microporeux et ultramicroporeux (Figure 3).

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

Où

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

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

- $V_{\text{ads}}$  : 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 C.N.T.P (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.

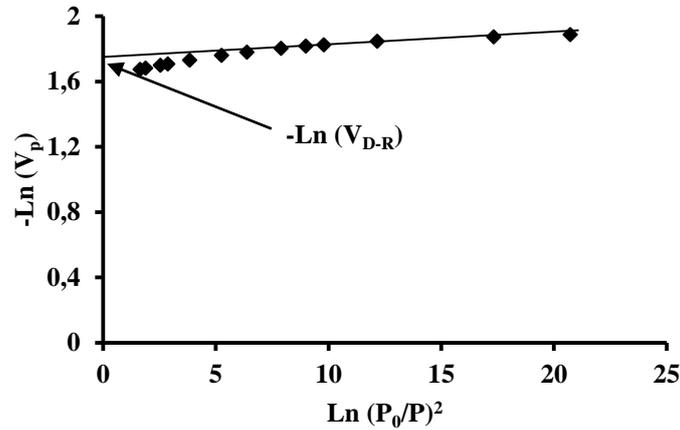


Figure 3. Transformée linéaire de Dubinin-Raduskevich.

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

### II.7. Methode 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 (équation 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 nous 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 la relation suivante :  $r_K = \frac{0,415}{\text{Log}_{10}(\frac{P}{P_0})}$  (8)

## Références bibliographiques

- [1] D. D. Do, “Adsorption analysis: equilibria and kinetics vol 2”, Imperial College Press, 1998.
- [2] G. Limousin, J. P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès, M. Krimissa, “Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement”, *Applied Geochemistry* 22 (2007) 249–275.
- [3] E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat, “The removal of heavy metal cations by natural Zeolites”, *Journal of Colloid and Interface Science* 280 (2004) 309–314.
- [4] N. Baraka, « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté », Thèse, 2008,
- [5] W. W. Eckenfelder, Davis L. Ford, A. Engle, “Industrial Water Quality”, fourth edition, McGraw-Hill, 2008.
- [6] V. J. Inglezakis, “Solubility-normalized Dubinin–Astakhov adsorption isotherm for ion exchange systems”, *Microporous and Mesoporous Materials* 103 (2007) 72–81.
- [7] S. Vasiliu, I. Bunia, S. Racovita, V. Neagu, “Adsorption of cefotaxime sodium salt on polymer coated ion exchange resin microparticles: Kinetics, equilibrium and Thermodynamic studies”, *Carbohydrate Polymers* 85 (2011) 376–387.
- [8] E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat, “The removal of heavy metal cations by natural Zeolites”, *Journal of Colloid and Interface Science* 280 (2004) 309–314.
- [9] R. C. Bansal and M. Goyal, “Activated Carbon Adsorption”, Taylor & Francis Group, 2005.
- [10] E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat, “The removal of heavy metal cations by natural zeolites”, *Journal of Colloid and Interface Science* 280 (2004) 309–314.
- [11] H.Y. Wang, Y.L. Zhang, H.W. Gao, “Preparation and characterization of silver thiocyanate – tetrabromo - tetrachlorofluorescein inclusion material and its adsorption to synthetic dye”, *Colloids and surfaces A: Physicochemical. Engineering. Aspects*, 333 (2009) 126-132.

## **Résumé**

Dans ce mémoire de master, nous avons étudié les propriétés d'adsorption des matériaux zéolitiques comme la ZSM-5 et la Mordénite, pour l'élimination de colorant à savoir : le bleu de méthylène (BM) dans un milieu aqueux. Afin d'améliorer les capacités d'adsorption de ces matériaux nous les avons modifié par la méthode post-synthèse très répandue qui est la désilication par traitement alcalin. Les différentes techniques de caractérisation que nous avons utilisé (DRX, MEB, MET, adsorption de N<sub>2</sub>...) ont mis à l'évidence que pour avoir une bonne hiérarchisation de la porosité, il faut utiliser des conditions sévères de désilication (85 °C et 0,4 M de NaOH pendant 2 h), permettant une formation conséquente de mésopore avec préservation de la structure microporeuse. Les tests d'adsorption du bleu de méthylène ont révélé que dans le cas de la zéolithe de type ZSM-5 la désilication permet d'augmenter la capacité d'adsorption du colorant. La cinétique d'adsorption du BM en mode statique est bien décrite par le modèle du pseudo-second ordre, indiquant que la cinétique d'adsorption est contrôlée par plusieurs étapes à savoir : la diffusion interne, externe, intra-particulaire et l'adsorption. L'équilibre d'adsorption est bien décrit par le modèle de Langmuir, alors que le modèle de Dubinin-Raduskievich (D-R) montre que l'adsorption se fait par échange ionique entre le colorant cationique et le cation de compensation de la zéolithe. Par ailleurs, notre étude a montré que la modification texturale à elle seule ne suffit pas à améliorer la capacité d'adsorption, mais qu'il faut que le cation de la zéolithe d'échange soit facilement substituable, comme c'est le cas pour Na<sup>+</sup> ou NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, contrairement aux protons qui sont plus difficile à échanger.

**Mot clés** : hiérarchisation, désilication, adsorption, zéolithe.

## **Abstract**

In this work, we have studied the adsorption properties of zeolitic materials as ZSM-5 and mordenite, for elimination of methylene blue (MB) on aqueous media. In order to enhance adsorption capacity of such materials, we have modify them by the very largely used post-synthetic method, which is desilication by alkaline treatment. The different physicochemical techniques (XRD, SEM, TEM, N<sub>2</sub> physisorption...) reveal that to have a good hierarchisation of porosity, severe desilication condition are required (85 °C and 0.4 M of NaOH during 2 hours), allowing formation of consequent mesoporous fraction and preservation of microporous structure of zeolites. Adsorption tests of MB indicate that in the case of ZSM-5 zeolite type, desilication induces an increase of adsorption capacity of dye. Adsorption kinetics of MB under batch conditions is well described by the pseudo-second order model, demonstrating that many steps control kinetics, such: external, internal and intra-particular diffusion and adsorption kinetics. Adsorption isotherms data are well fitted by the Langmuir model, whereas the Dubinin-Raduskievich (D-R) model shows that adsorption of MB take place by cationic exchange between the zeolite cations and MB. In addition, ours contribution evidenced the fact that to enhance adsorption amount, only a textural modification is not enough, the compensation cations of the zeolite must be easily exchangeable, as it is the case of Na<sup>+</sup> NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, at the opposite of the protons which are more difficult to substitute.

**Key words**: hierarchisation, desilication, adsorption, zeolite