

UNIVERSITE DE SAAD DAHLAB-BLIDA
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
Département de chimie industrielle



MÉMOIRE DE MASTER

Option : Technologie Des Matériaux

SYNTHÈSE ET APPLICATION D'UNE ZÉOLITHE Y DANS L'ADSORPTION DU BLEU DE METHYLÈNE ET DU CUIVRE

Réaliser par :

- M^{elle}. OULD BABA ALI Sabiha

Proposer et dirigé par :

- Dr. BENMAAMAR Zoubir

Co-promoteur :

- Dr. OUZZANE Slim

Blida, octobre 2011

ملخص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو تصنيع الزيوليت Y ، لاستخدامها في امتزاز أزرق الميثيلين والنحاس. الدراسة المقارنة للامتزاز بين الزيوليت Y و الزيوليت أخرى تجارية تظهر نتائج مرضية مع معدلات كبيرة من الامتزاز، لتركيز الأولي الميثيلين الأزرق $C_0=5$ ملغم / لتر من معدل امتصاص للزيوليت Z2 والزيوليت DaY متساوون على التوالي 97.2% و 96.8% و تركيز النحاس الأولي $C_0=10$ ملغم / لتر معدل الامتزاز من الزيوليت Z2 والزيوليت DaY على التوالي يساوي اليوم 98.3% و 69.9%. دراسة نتائج الامتزاز تبين أن الامتزاز يعتمد بشكل كبير على بنية الممزازات والإنجذاب بين الماص والممتر. الكلمات الرئيسية: الزيوليت Y ، والتوليف الهيدروحرارية ، الامتزاز.

ABSTRACT

The main objective of this work is synthesized zeolite Y, a purpose of use in the adsorption of methylene blue and copper. The comparative study of the adsorption between a synthesized zeolite Y and zeolite Y another trade shows satisfactory results with significant rates of adsorption, for an initial concentration of methylene blue $C_0 = 5$ mg / l the adsorption rate of the zeolite Z₂ and zeolite DaY are respectively equal to 97.2% and 96.8% and for an initial copper concentration $C_0 = 10$ mg / l the adsorption rate of the zeolite Z₂ and zeolite DaY are respectively equal to DaY 98.3% and 69.9%. The study of adsorption deferential results show that the adsorption is highly dependent on the structure of adsorbent and adsorbate-adsorbent affinity.

Keywords: Zeolite Y, hydrothermal synthesis, faujasite, adsorption.

RÉSUMÉ

L'objectif essentiel de ce travail consiste a synthétisé la zéolithe Y, a fin de la utiliser dans l'adsorption du Bleu de méthylène et du Cuivre. L'étude comparative de l'adsorption entre une zéolithe Y synthétisé et une autre zéolithe Y commerciale montre des résultats satisfaisante avec des taux d'adsorption importantes; pour une concentration initial du bleu méthylène $C_0= 5$ mg/l les taux d'adsorption de la zéolithe Z₂ et la zéolithe DaY sont respectivement égale a 97,2 % et 96,8 %, ainsi que pour une concentration initial du cuivre $C_0= 10$ mg/l les taux d'adsorption de la zéolithe Z₂ et la zéolithe DaY sont respectivement égale a 98,3 % et 69,9 %. L'étude des déférentes résultats d'adsorption a montrer que l'adsorption dépend fortement a la structure d'adsorbant et l'affinité adsorbant-adsorbat.

Mots clés : Zéolithe Y, synthèse hydrothermal, faujasite, adsorption.

REMERCIEMENT

Je remerciée d'abord notre dieu le tout puissant de m'avoir donné assez de courage et de persévérance pour réaliser ce travail

Ce travail à été réalisé au laboratoire 226 au niveau de Département de chimie industrielle de l'Université de SAAD DAHLAB à BILDA

Mes reconnaissances s'adresse à Mr BENMAAMAR mon promoteur de m'avoir suggéré ce travail et d'avoir suivi son élaboration; je tiens à lui remercier pour tous ses précieux conseils ; ses critiques et ses encouragements

Je voudrais à présent, exprimer mes remerciements les plus respectueux à mon co-promoteur Mr OUZZANE, pour l'aide et les précieux conseils dont j'ai bénéficiés tout au long de ms étude.

Je tiens aussi à remercier Mme ZERMANE pour m'avoir fait un grand honneur en acceptant de présider le jury.

Je remercie aussi Mr CHRIET et Mme CHEMAT pour m'avoir fait honneur et plaisir en acceptant d'examiner ce travail.

Je remercie RAZIKA et tous mes collègues qui m'ont aidé de près au de loin à la réalisation de ce mémoire.

Merci à ma famille qui m'a soutenu tout au long de cette période et merci à tous ceux que j'ai malheureusement oubliés.

DÉDICACE

Je dédie ce modeste travail :

A mon très cher père

A ma très chère mère

A mes frères : Fethi, Bilel

A mes sœurs : Kenza, Radia, Hakima

A ma belle sœur Soumia

A mes beaux frères

A mes très chers neveux : Anas, Aymen

A toute ma famille

A mes très chères amies : Razika, Hassina, Lamia

A toutes ma promotion 2010/2011

A tous ceux qui me sont chers

TABLES DES MATIÈRES

RÉESUMÉ	1
REMERCIEMENTS	2
DÉDICACE	3
LISTE DES ILLUSTRATION GRAPHIQUES ET TABLEAUX	6
INTRODUCTION GÉNÉRALE	9
CHAPITRE I GÉNÉRALITÉS SUR LES ZÉOLITHES	11
I.1. Historique	12
I.2. Structure et propriétés des zeolithes	13
I.2.1 Structure des zéolithes	13
I.2.2 Propriétés des zéolithes	15
I.3 Caractéristiques de différentes types de zéolithes	17
I.4 Application des zéolithes	18
CHAPITRE II SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES ZÉOLITHES	19
II.1 Introduction	20
II.2 Bref historique de la synthese des zeolithes	20
II.3 Mécanismes de formation	21
II.3.1 La Faujasite	23
II.4 Caractérisation des échantillons	24
CHAPITRE III L'ADSORPTION	26
III.1 Generalites sur le phenomene d'adsorption	27
III.1. 1. adsorption chimique (ou chimisorption)	27
III.1. 2 Adsorption physique (ou physisorption)	27
III.2 Les modèles d'adsorption	28
III.3 Cinétique de l'adsorption	28

III.3.1 Les modèles cinétiques d'adsorption	39
III.4 Isothermes d'adsorption	30
III.4.1. Classification des isothermes d'adsorption	31
III.4.2 Modèles d'isothermes	32
III.5 Applications	34
III.6 Les adsorbants	34
III.6.1 Les principaux adsorbants	34
III.7 Pollution et environnement	35
III.7.1. Généralités sur les métaux lourds	35
III.7.2 Généralités sur les colorants	36
CHAPITRE IV MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE	39
IV.1 Introduction	40
IV.2 Produits et appareillage	40
IV.2.1 Produits	40
IV.2.2 Appareillage	40
VI.3 Protocole de synthèse	41
IV.3.1 Le protocole de Synthèse de la 1 ^{ère} zéolithe Z ₀	42
IV.3.2 Le protocole Synthèse de la 2 ^{ème} zéolithe Z ₁	44
IV.3.3 Le protocole Synthèse de la 3 ^{ème} zéolithe Z ₂	44
IV.4 Méthodes et techniques de caractérisation	45
IV.4.1 Diffraction des rayons X	45
IV.5 Application à l'adsorption	45
IV.5.1 Le choix des polluants organiques	45

IV.5.2 Protocoles expérimentaux	46
IV.5.3 Cinétiques d'adsorption	47
IV.5.4 Isothermes d'adsorption	48
CHAPITRE V RESULTATS ET DISCUSSION	49
V.1 Caractérisation des matériaux	50
V.2 Etude en système statique de l'adsorption	51
V.2.1 Cinétique d'adsorption	51
V.2.2 Modélisation de cinétique d'adsorption	52
V.2.3 Isothermes d'adsorption	53
V.2.4 Influence de pH sur l'adsorption de BM	55
V.2.5 Modélisation d'isotherme d'adsorption	56
CONCLUSION GENERALE	62
LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATION	66
ANNEXE	67
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUE	75

LISTE DES ILLUSTRATION GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure I.1	Deux zéolithes naturelles : la Scolecite (à droite) et la Stilbite (à gauche)	12
Figure I.2	Structure microscopique de la zéolite	13
Figure I.3	Une structure tétraédrique analogue à la silice	14
Figure I.4	zéolite est un empilement de cages sodalite	14
Figure I.5	structure de zéolithe ZSM-5	15
Figure I.6	Mécanismes de sélectivité de forme	17
Figure I.7	Domaines d'application des zéolithes	18
Figure II.1	Mécanismes de formation des zéolithes	22
Figure II.2	La faujasite vue sous binoculaire et au microscope électronique	23
Figure III.1	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	29
Figure III.2	classification des isothermes d'adsorption selon Giles et <i>al.</i>	31
Figure III.3	Aspect du Cuivre.	35
Figure III.4	Le Bleu de Méthylène.	37
Figure IV.1	Protocole de synthèse de la zéolithe Z_0 .	43
Figure IV.2	Schéma représente le protocole de synthèse suivie.	44
Figure IV.3	Un diffractomètre Philips PW 1710.	45
Figure IV.4	Courbes d'étalonnage de BM.	46
Figure IV.5	Courbes d'étalonnage de Cu.	47
Figure V.1	Diagramme de diffraction de rayon X de la zéolithe Z_1 .	50
Figure V.2	Diagramme de diffraction de rayon X de la zéolithe Z_2 .	50
Figure V.3	Cinétiques d'adsorption du BM sur les adsorbants utilisées.	51
Figure V.4	Cinétiques d'adsorption du cuivre sur les adsorbants utilisées.	52

Figure V.5	Isothermes d'adsorption de Bleu de méthylène sur les deux zéolithe pH=5.	54
Figure V.6	Isothermes d'adsorption de Cu sur les deux zéolithe à pH=5.	54
Figure V.7	Zeta potentiel zeolite Y crystals in aqueous suspension.	55
Figure V.8	Effet du pH sur l'adsorption du BM sur (A) : Z ₂ ; et (B) : DaY.	55
Figure V.9	Modélisation d'isotherme de BM avec la linéarisation de modèle de Langmuir de différents adsorbants (A) :Z ₂ ;(B) :DaY.	57
Figure V.10	Modélisation d'isotherme de BM avec la linéarisation de modèle de Freundlich de différents adsorbants (A) :Z ₂ ; (B) : DaY.	58
Figure V.11	Modélisation d'isotherme de Cu avec la linéarisation de modèle de Langmuir de différents adsorbants (A) :Z ₂ ; (B) : DaY.	59
Figure V.12	Modélisation d'isotherme de Cu avec la linéarisation de modèle de Freundlich de différents adsorbants (A) :Z ₂ ; (B) : DaY.	60
Tableau I.1	Étapes clés du développement des zéolithes synthétiques	13
Tableau I.2	Les principales caractéristiques des différents types de Zeolithes	17
Tableau II.1	Caractérisation des catalyseurs zéolithiques. Techniques et information obtenue	24
Tableau III.1	Les isothermes d'adsorption.	34
Tableau III.2	Caractéristique des principaux adsorbants industriels (Sun et Meunier, 2007).	34
Tableau III.3	Effets des métaux sur l'environnement	36
Tableau IV.1	Caractéristique de la zéolithe commerciale DaY.	41
Tableau V.1	constantes cinétiques d'adsorption des deux adsorbats pour le modèle du pseudo-premier et du pseudo-deuxième ordre.	53
Tableau V.2	Constants des modèles d'isothermes d'adsorption du BM et Cu sur la Z ₂ et la DaY.	61

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'intérêt industriel pour les zéolithes s'est développé depuis la mise en évidence de leur effet de tamis moléculaires par Mac BAIN [1] et leur utilisation pour la séparation des n- des iso-paraffines par BARRER et IBBITSON [2]. Dès lors, des recherches intensives furent menées sanctionnées par un bilan éloquent : une centaine de zéolithes synthétiques découvertes, un large emploi en catalyse, notamment en pétrochimie (alkylation, cracking...), ainsi que plusieurs procédés d'adsorption couronnés de succès commerciaux (le procédé ENSORB développé par EXXON pour séparer les iso- des n-paraffines dans une variété de kérosène, le procédé PAREX de UOP pour la récupération du paraxylène à partir des aromatiques C₈ ...)[3].

Les propriétés exceptionnelles des zéolithes ont captivé des générations de chercheurs fondamentalistes comme industriels depuis leur découverte par le Baron Cronstedt. Ces curieuses briques, ces merveilleux assemblages de tétraèdres qui laissent des cavités énormes dans la matière réalisent annuellement des chiffres d'affaires de 500 milliards de dollars dans le monde (Pétrochimie, environnement, détergence, électronique, biochimie etc).

Une bonne maîtrise de la synthèse zéolithique et surtout une compréhension approfondie des mécanismes de formation (nucléation et croissance) de ces matériaux en milieu hydrothermale sont indispensables. Cette dernière approche n'est cependant pas facile vu la complexité des systèmes réactionnels et le nombre de réactions mises en jeu.

Même si de nombreux travaux ont permis de dégager un mécanisme très général décrivant la genèse de ces matériaux, toute information aidant à la compréhension des processus de nucléation et de croissance des zéolithes reste précieuse [4].

Ce mémoire s'articule autour de deux grandes parties ; la première traitant la synthèse de la zéolithe Y et la seconde relative à l'adsorption de bleu de méthylène et du cuivre.

Dans le premier chapitre, nous présentons d'une part des généralités sur les zéolithes et d'autre part leurs propriétés et applications.

Le second chapitre est consacré à la synthèse et la caractérisation des zéolithes et les différentes approches de synthèse dans la littérature de plus les principales techniques de caractérisations.

Le troisième chapitre résume la théorie d'adsorption.

Le quatrième chapitre présentera les matériels et méthodes utilisés.

Le cinquième chapitre sera consacré à la présentation des différents résultats obtenus ainsi que leur discussion.

CHAPITRE I
GENERALITES SUR LES ZEOLITHES

I.1 HISTORIQUE :

L'histoire des zéolithes a véritablement commencé avec la découverte, il y a 250 ans, par le minéralogiste suédois Cronstedt d'un minéral (la stilbite) qui, par suite de sa grande teneur en eau, gonflait quand on le chauffait dans une flamme [5]. À cette nouvelle famille de minéraux (aluminosilicates hydratés), Cronstedt donna le nom de zéolithes dérivant des mots grecs *zeo* et *lithos* : la pierre qui bout. Pendant près de 200 ans, les zéolithes furent encore essentiellement utilisées pour la beauté de leurs cristaux (joaillerie). C'est l'avènement de zéolithes synthétiques et simultanément la découverte de larges bassins sédimentaires qui ont permis leur utilisation pour de nombreuses applications. Notons que la quasi-impossibilité de disposer de lots de zéolithes naturelles, homogènes en composition et propriétés, limite considérablement leur utilisation industrielle les réservant pour des usages particuliers en relation directe avec l'homme et son environnement (matériaux de construction isolants, pisciculture, élevage, etc.).



Figure I.1 : Deux zéolithes naturelles : la Scolecite (à droite) et la Stilbite (à gauche)

Les spécialistes en synthèse des zéolithes ont été (et continuent à être) particulièrement créatifs : ainsi alors que seulement une quarantaine de zéolithes différentes ont été trouvées dans la nature, plus de 130 ont été synthétisées. Par ailleurs, le champ de la synthèse reste largement ouvert, des considérations théoriques suggérant la possibilité d'un nombre bien plus élevé de structures zéolithiques a permis de les utiliser ensuite dans diverses applications allant de la séparation de gaz à des procédés catalytiques [6].

Les premières zéolithes synthétiques (appelées X, Y, A) ont rapidement trouvé des applications dans trois grands domaines (tableau I.1).

Tableau. I.1 : étapes clés du développement des zéolites synthétiques.

1930-1940	Travaux pionniers de Barrer en synthèse et adsorption
1949-1954	Découverte et synthèse des zéolites A, X, Y (Milton, Breck)
1954	Commercialisation des zéolites A, X, Y (Union Carbide) Applications en : <ul style="list-style-type: none"> - séchage, séparation n-isoalcanes (Union Carbide, 1959) - catalyse : isomérisation Y (Union Carbide, 1959), craquage X (Mobil, 1962) - échange d'ion : zéolithe A en remplacement des phosphates dans les détergents (Henkel, 1974)
1967-1969	Synthèses de zéolites (MFI, BEA) riches en silice (Mobil) Applications de la zéolithe MFI dans des procédés à sélectivité de forme : <ul style="list-style-type: none"> - conversion du méthanol en essence (années 1970, MTG Nouvelle-Zélande, 1986) - déparaffinage (1981) - isomérisation des xylènes (1974)
1980 (années)	Synthèse secondaire (désalumination, substitution isomorphique)
1982-1986	Synthèse d'aluminophosphates, SAPO, MeAPO, etc. (Union Carbide) Applications en : <ul style="list-style-type: none"> - isodéparaffinage (SAPO11, Chevron, 1997) - conversion du méthanol en oléfines MTO (SAPO34, UOP-Norsk Hydro)
1983	Synthèse de titanosilicalites TS1 (Enichem) Application en hydroxylation du phénol (1986)
1992	Synthèse de tamis moléculaires mésoporeux MCM41 (Mobil)
1994, 1998	Zéolites nanocristallines, Délamination (Corma)

I.2 STRUCTURE ET PROPRIETES DES ZEOLITHES :

I.2.1 Structure des zéolites :

Les zéolites sont des aluminosilicates parfaitement cristallisés de formule générale $M_{2/n}O$, Al_2O_3 , $zSiO_2$ où n est la valence du cation M et où z peut varier de 2 (règle de Lowenstein) à l'infini. Structuellement, les zéolites sont des polymères cristallins basés sur un arrangement tridimensionnel

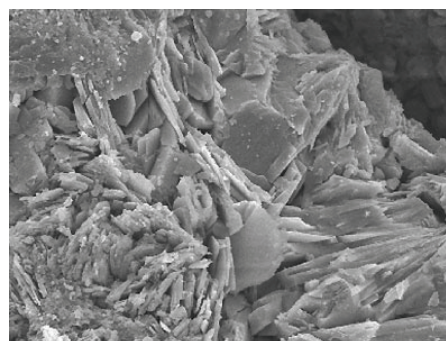


Figure I.2 : Structure microscopique de la zéolite

de tétraèdres TO_4 (SiO_4 ou AlO_4^-) liés par leurs atomes d'oxygène pour former des sous-unités et finalement de larges réseaux constitués de blocs identiques (les mailles élémentaires). Il en résulte une structure très aérée constituée d'un réseau très régulier de canaux et cages avec des ouvertures inférieures à 10 Å (micropores). Pour l'essentiel, les processus intervenant en adsorption, catalyse et échange d'ions se produisent dans ces pores de taille très voisine des molécules.

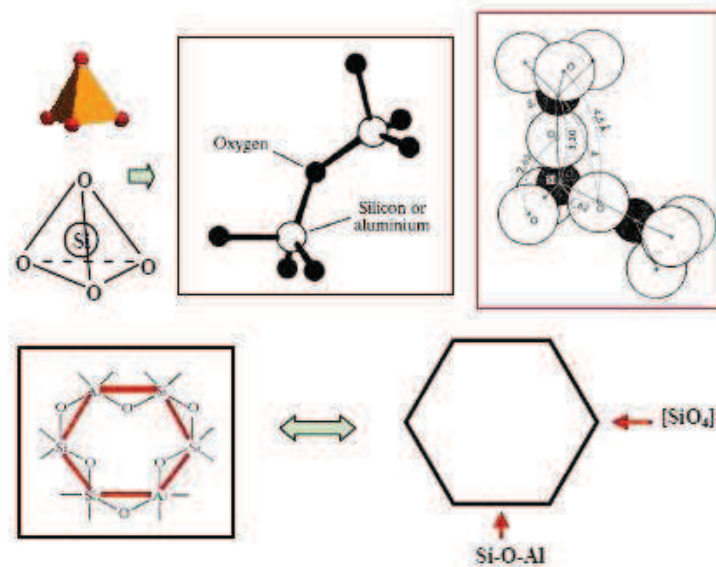


Figure I.3 : Une structure tétraédrique analogue à la silice.

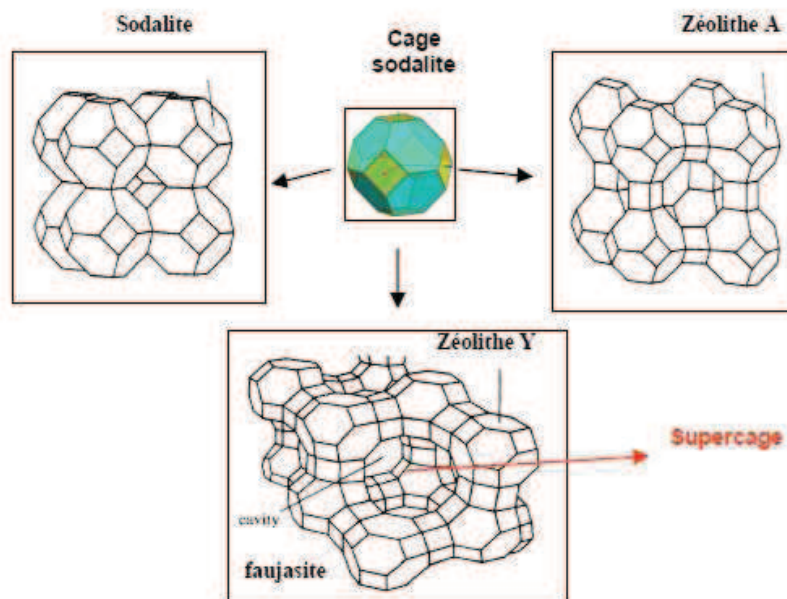


Figure I.4: Une zéolite est un empilement de cages sodalite[7].

Il existe de nombreux types structuraux de zéolithes (ZSM-5, Bêta, Y...) et chacun est caractérisé par son rapport silicium sur aluminium (Si/Al) (acidité) et sa structure tridimensionnelle (accessibilité). La spécificité des zéolithes est de posséder un réseau de canaux interconnectés leur conférant une très grande surface spécifique, une structure poreuse contrôlée et également un comportement particulier vis-à-vis des produits et réactifs.

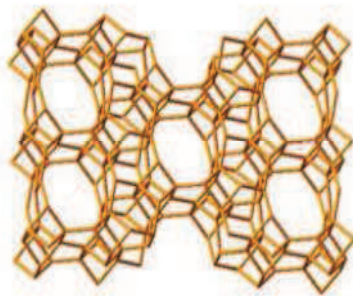


Figure I.5 : structure de zéolithe ZSM-5.

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. La cinquième édition de l'Atlas des types de zéolithe récemment publiée par l'IZA [8] décrit 133 structures zéolithiques. Des mises à jour régulières peuvent être trouvées sur le site web de l'IZA (<http://www.iza-structure.org/databases/>). Une notation courte donne une description du système poreux : direction des canaux, nombre d'atomes T (en gras) dans les ouvertures de pore, diamètre cristallographique libre de l'ouverture (en Å), 1, 2 ou 3 astérisques indiquant si le système est mono-, bi- ou tridimensionnel.

Cette notation courte doit cependant être complétée par la représentation graphique du système poreux, celle-ci montrant la présence de cages ou/et de canaux et leur taille, information essentielle pour les applications catalytiques.

I.2.2 Propriétés des zéolithes :

a) L'échange ionique :

Jusqu'à un passé récent, l'hypothèse d'un échange binaire, entre un cation métallique et un cation métallique sortant, était incontestée. Or, de nombreuses études [9] [10].ont montré

que le processus d'échange n'est pas une opération aussi simple et qu'il y a également intervention d'un proton.

L'obtention de Zéolithes échangées s'effectue de diverses manières :

- Echange au contact d'une solution saline aqueuse (échange hydrothermal) ou dans un solvant non aqueux [11].
- Echange au contact d'un sel fondu : exemple de Ca-A au contact de nitrates de Li, Na, K et Rb fondus vers 350°C [11].
- Echange au contact d'un composé gazeux : exemples de H-Y , Na-Y , H-M et Na-M au contact de HCl anhydre ou NH₄Cl vers 250 °C [12].

L'échange hydrothermal est le procédé le plus utilisé, dans le cas des zéolithes.

b) L'activité catalytique :

L'activité catalytique est l'une des propriétés la plus importante qui est proportionnelle au taux de substitution de l'ion alcalin (Na,..).

L'une des causes de l'activité catalytique est la réaction du champ électrostatique qui est dû à la substitution de deux ions alcalins monovalents par un cation bivalent dans la structure Zéolithique.

La délocalisation du cation bivalent introduit ne peut compenser qu'à distance les charges excédentaires de deux tétraèdres d'aluminium.

c) Porosité et sélectivité de forme :

La porosité est due à la présence des pores, des canaux et des cavités de différentes dimensions.

On parle de la sélectivité de forme lorsque des molécules de tailles réduites ou de formes linéaires peuvent y accéder. il ya deux types de sélectivités :

- sélectivité due aux contraintes stériques exercées par les parois des pores sur la formation des intermédiaires et états de transition des réactions (*transition state selectivity*).
- sélectivité provoquée par la concentration des réactifs dans les pores avec augmentation préférentielle des vitesses des réactions bimoléculaires[13].

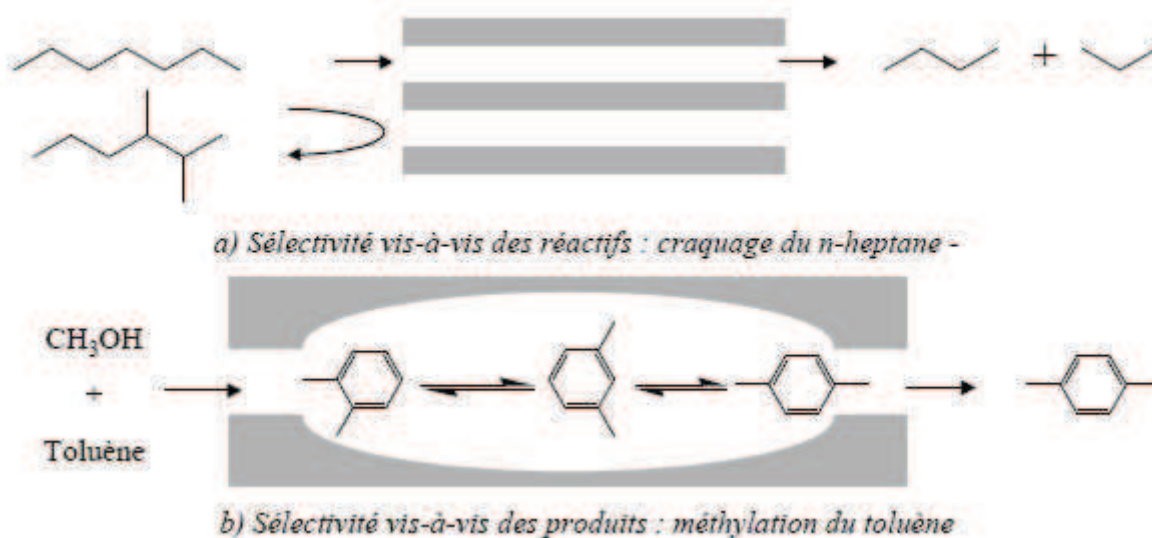


Figure I.6 : Mécanismes de sélectivité de forme.

d) L'adsorption :

l'adsorption peut être physique ou chimique, cette propriété sera détaillée dans le chapitre III .

I.3 CARACTERISTIQUES DE DIFFERENTES TYPES DE ZEOLITHES :

Les principales caractéristiques des différents types de Zéolithes sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau I.2: Les principales caractéristiques des différents types de Zeolithes

Nom	Rapport Si/Al	Cations échangeables	Ø Å canaux principaux
Alcalcine	½	Na	2.6
ZSM-5	Variant	Na, K, Ca	5 – 7
Phillipsite	1/3	K, Na, Ca	4.2 – 4.4
Erionite	1/3	Na, K, Ca	3.6 – 5.2
Heulanchite	1/3,5	Ca, Na	3.5 – 7.1
Clinoptilotite	1/5	Na, K, Ca	--
Chabasite	1/2	Na, Ca	3.6 – 3.7

I.4 APPLICATION DES ZEOLITHES :

Les applications des zéolithes dans l'industrie sont nombreuses et variées :

- leur caractère hydrophile est employé dans le séchage des gaz ;
- l'effet de tamis moléculaire est employé dans des procédés de séparation ;
- la possibilité d'échanger le cation compensateur permet l'utilisation des zéolithes dans des procédés d'échanges ioniques tels que l'adoucissement de l'eau ;
- lorsque le cation est remplacé par un proton, la zéolithe possède un caractère acide mis à profit dans des réactions catalytiques, notamment dans l'industrie pétrolière ;
- enfin, leurs propriétés d'adsorption sont employées dans des procédés de purification dans l'industrie pharmaceutique ou encore dans la protection de l'environnement pour l'adsorption de COV dans les effluents gazeux ou de métaux lourds ou de polluant organiques dans les effluents aqueux [14].

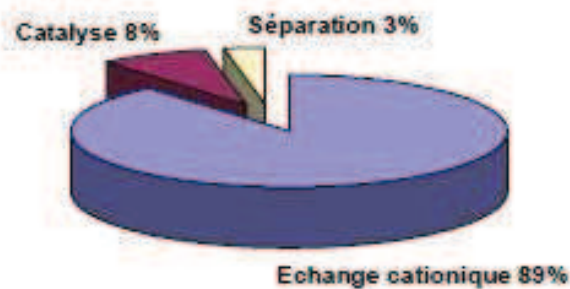


Figure I.7 : Domaines d'application des zéolithes.

CHAPITRE II

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES ZEOLITHES

II.1 INTRODUCTION

Les zéolithes sont généralement préparées par voie hydrothermale à partir d'un gel contenant les espèces silicium et aluminium, ainsi qu'un structurant. C'est suivant ce principe observé dans la nature que la première zéolithe artificielle, la zéolithe A de type structural LTA, a été synthétisée en laboratoire et brevetée par Milton en 1953[15]. Depuis, la synthèse des zéolithes n'a cessé d'évoluer afin d'obtenir de nouvelles structures et de nouvelles propriétés de sélection de forme et/ou taille, et une plus importante échelle d'acidité. Ces évolutions ont été possibles notamment grâce à l'utilisation de nouveaux structurants comme les cations ammoniums quaternaires et éther-couronnes[16] [17] [18], mais aussi grâce aux études menées sur le rôle des minéralisants (F- ou OH-) pendant la synthèse des zéolithes[19].

II.2 BREF HISTORIQUE DE LA SYNTHÈSE DES ZEOLITHES

La première synthèse hydrothermale de zéolithes (la lévyne) remonte à l'année 1862 par la Sainte Claire Deville [20]. Les travaux qui se sont succédés [21] ont porté sur l'étude du système $M_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ (M: Métal alcalin) dans des conditions hydrothermales à des températures dépassant les 200°C et des pressions supérieures à 100 bars, des conditions pensait-on, proches des conditions géologiques favorisant la formation des zéolithes naturelles. Au début des années 50, Milton et coll., en travaillant dans des conditions plus douces (pressions autogènes et températures inférieures à 200°C), ont pu avoir des zéolithes qui n'ont pas d'équivalents naturels, ainsi les zéolithes A et X ont pu être formées [22] . En revanche, le rapport molaire Si/Al trop faible ($Si/Al < 5$) pour ces matériaux ne peut générer qu'une faible stabilité thermique malgré les excellentes propriétés d'échanges d'ions. C'est l'utilisation des molécules organiques de types amine, ammonium quaternaire,... qui permet la synthèse de zéolithes possédant des rapport molaire Si/Al de plus en plus élevés, c'est le cas des zéolithes de type ZSM-5 (type structural MFI) [23] ou de type β (type structural BEA, ($10 < Si/Al < 250$) [24]. Il convient de noter que récemment, une variété polymorphe de silice correspondant au type structural BEA a été obtenue. En 1977, Flanigen et Coll [25] réussirent à obtenir un matériau purement silicique (la silicalite-1 de type structural MFI, Mobil Five). La richesse en silicium de ces matériaux leur donne une excellente stabilité thermique.

Outre cela, des chercheurs s'orientèrent vers l'exploration de nouvelles compositions du milieu réactionnel, en particulier en changeant la nature du solvant. Ainsi, une porte grande ouverte, s'ouvrit dans le domaine de synthèse des zéolithes : la synthèse organothermale, avec de nombreuses perspectives comme celle de découvrir de nouvelles structures ou morphologies ou encore d'obtenir des matériaux déjà connus, mais avec des caractéristiques particulières. Le mérite revient à Bibby et Dale [26] qui obtinrent la forme purement silicique de la sodalite en utilisant l'éthylène glycol comme solvant.

L'historique de la synthèse des zéolithes ne peut être complet sans qu'on ait cité l'introduction dans les milieux réactionnels d'anions fluorures et leurs effets sur les phases formées. En fait, ce fût Flanigen et coll. qui initièrent le projet lors de la synthèse de la silicalite-1[25] où ces anions furent utilisés comme agent minéralisateur, à la place ou en complément des anions OH⁻. Cette idée fût ensuite développée plus tard par Guth et coll.[19], ce qui permit entre autres, l'obtention du clathrasil purement silicique de type AST[27].

Le changement de nature de l'espèce organique structurante va également être un des points forts de la recherche. On peut notamment citer l'utilisation d'éthers-couronnes qui permettent la synthèse de la zéolithe de type structural EMT[28] (ouvertures à 12 tétraèdres) et plus récemment l'utilisation du complexe métallique cobalticinium pour la synthèse de l'UTD-1 dont la charpente présente des tunnels délimités par des cycles à 14 tétraèdres[29] et qui est avec la zéolithe CIT-5 (cycles à 14 tétraèdres) [30] une des zéolithes présentant la plus grande taille de pores. Pour clore cette partie, nous citons les dernières inventions dans ce domaine en l'occurrence, la synthèse en milieu fluorure de la zéolithe purement silicique Mu-26 [31] de code IZA « STF » ; la synthèse de la zéolithe UZM-5 de code IZA « UFI », préparée en présence d'un mélange de tétraméthyl- et tétréthylammonium [32] ; et la zéolithe IM-12 à très larges pores possédant des diamètres de canaux de 12 et 14T, qui est un nouveau type structural dont le code IZA attribué est UTL [33] .

II.3 MÉCANISMES DE FORMATION

Il existe dans la littérature deux mécanismes qui permettent d'expliquer la formation de zéolithes, composés ordonnés et cristallisés, à partir d'un hydrogel, qui est une phase amorphe. Ces mécanismes sont une suite de processus consécutifs, entrant en compétition les uns avec les autres, et ayant différentes énergies d'activation. Cependant, ces processus – qui dépendent d'un grand nombre de paramètres physico-chimiques, tel que le pH, la température,

la nature et la concentration des différents réactifs – étant complexes, leur interprétation et compréhension ne sont pas triviales et sont encore sujettes à de nombreuses controverses (figure II.1).

Le premier de ces mécanismes consiste en une cristallisation depuis la phase liquide du gel. Cette cristallisation s'effectue en plusieurs étapes : tout d'abord la phase solide du gel est dissoute progressivement grâce à des agents minéralisants, comme les ions hydroxyde ou fluorure. Elle permet de réguler la concentration des réactifs au cours de la synthèse. Vient ensuite une étape dite de germination et de croissance, c'est-à-dire une étape où les premiers cristaux de zéolithe vont apparaître et grandir.

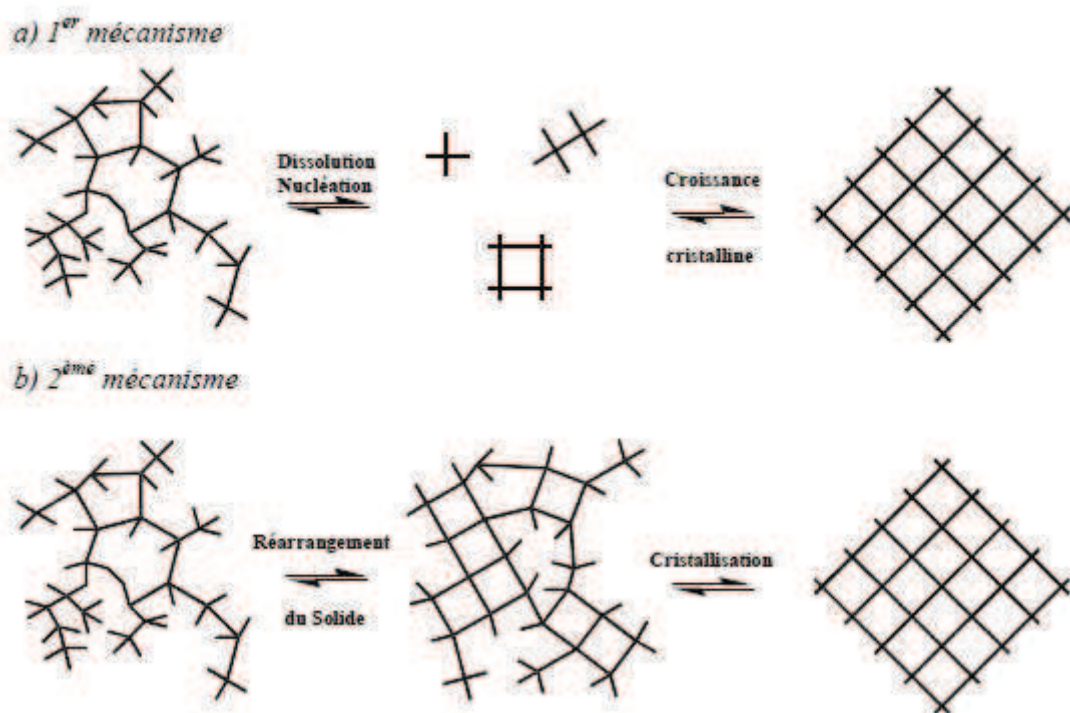


Figure II.1 : Mécanismes de formation des zéolithes

Dans le second mécanisme, la formation de la zéolithe peut être expliquée par le réarrangement de la phase solide amorphe du gel en un solide cristallisé.

Dans les deux cas, la présence de structurant est nécessaire à la formation de la structure cristalline. Ces structurants sont essentiellement de 3 types, soit des ions alcalins ou alcalino-terreux (Na^+ , K^+ , $\text{Ca}^{++}\dots$), des ammoniums quaternaires ($\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$, $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+\dots$) ou bien des molécules d'eau.

Cependant, même s'il est raisonnable de penser que les réactifs présents dans le gel de synthèse s'organisent autour du structurant lors de la formation de la zéolithe [19] [34] [35], il

n'est pas possible de définir précisément quel effet peut avoir le structurant sur ces mêmes réactifs.

En effet, des travaux ont montré qu'il n'y a pas de relations établies entre la forme du structurant et la structure même de la zéolithe

En résumé, un même structurant peut engendrer plusieurs structures différentes, et une même structure peut être obtenue par plusieurs structurants. De plus, la capacité de générer un grand nombre de structures zéolithiques diminue lorsque la taille du structurant augmente.

Dans ces conditions, on ne peut pas prévoir le type de structure que l'on va obtenir en faisant varier le structurant.

II.3.1 La Faujasite

La Faujasite est une zéolite X ou Y hydratée de formule $[(Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+})_{29} (H_2O)_{240}] [Al_{58}Si_{134} O_{384}]$ de structure cubique (groupe d'espace Fd-3m, $a = 24.94$, $b = 24.94$, $c = 24.94$ Å ; $\alpha = 90$, $\beta = 90$, $\gamma = 90^\circ$).

Elle présente une structure en cages elles mêmes organisées autour de super cages dont le diamètre d'entrée peut atteindre 7.4 Angstroms. La Faujasite 13X étudiée à des tailles intérieures de cage de l'ordre de 13 Å (diamètre d'entrée 7.4 Å). C'est donc une zéolite très poreuse (masse volumique de 1.93 g/cm³). Elle présente une très forte capacité d'hydratation ou de déshydratation ou encore une forte sélectivité pour retenir de nombreux polluants. Du fait de sa haute porosité, on peut alors espérer s'en servir pour atténuer l'effet des ondes de chocs dues à des explosions par exemple, l'énergie de l'onde de pression étant très bien absorbée lors de l'effondrement sur elle-même de la faujasite[7].

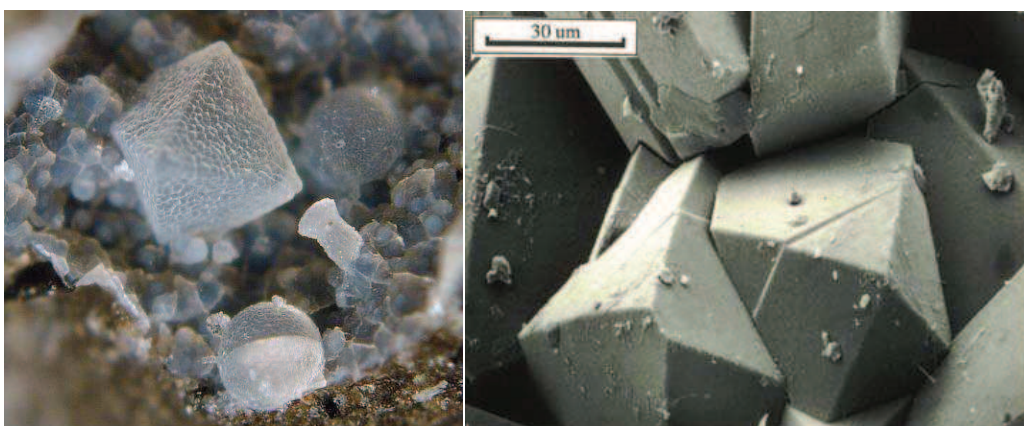


Figure II.2: La faujasite vue sous binoculaire et au microscope électronique.

II.4 CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

Les propriétés des zéolithes dépendent d'une part des conditions opératoires choisies pour les transformations souhaitées, d'autre part de leurs propriétés chimiques, physiques et physicochimiques. L'objectif est ici de décrire brièvement comment ces propriétés peuvent être caractérisées. Le lecteur trouvera dans divers livres [36][37][38][39][40] consacrés aux techniques de caractérisation des catalyseurs solides des informations plus détaillées sur le principe de ces techniques et sur leurs limitations.

Les caractéristiques des zéolithes qui déterminent leurs propriétés catalytiques sont relativement nombreuses :

- structure de ces zéolithes et degré de perfection de cette structure ;
- composition chimique globale et surtout composition de la maille élémentaire ;
- taille et forme des cristallites ;
- propriétés d'adsorption ;
- nature, localisation, concentration et force des sites actifs.

Déterminer toutes ces caractéristiques demande un temps non négligeable et impose de disposer d'un éventail très large de techniques (tableau II.1). Généralement, le chercheur se limitera donc à l'établissement des caractéristiques qui lui semblent déterminantes de les plus importantes caractéristiques. Il devra alors être prudent dans ses conclusions, gardant à l'esprit l'effet possible des caractéristiques non déterminées.

Tableau II.1 : Caractérisation des catalyseurs zéolithiques. Techniques et information obtenue

Information	Techniques	Abréviation des principales techniques
Structure – Cristallinité	XRD	AAS <i>Atomic Absorption Spectroscopy</i>
Composition chimique	AAS, XRF, ICP, PIXE	EPR <i>Electron Paramagnetic Resonance</i>
Composition superficielle	XPS, SIMS	FTIR <i>Fourier Transformation Infrared</i>
Composition de charpente	²⁹ Si, ²⁷ Al, MAS-NMR, XRD, IR	ICP <i>Induced Coupled Plasma</i>
Morphologie	SEM	MAS-NMR <i>Magic Angle Spinning – Nuclear Magnetic Resonance</i>
Porosité	Physisorption (N ₂ , alcanes...)	PIXE <i>Proton-Induced X-Ray Emission</i>
Acidité	FTIR (OH) Chimisorption de bases : TPD, calorimétrie, FTIR	SEM <i>Scanning Electron Microscopy</i>
Dispersion Métaux	TEM, Chimisorption, titrage H ₂ -O ₂	SIMS <i>Secondary Ion Mass Spectroscopy</i>
		TEM <i>Transmission Electron Microscopy</i>
		TPD <i>Temperature Programmed Desorption</i>
		XPS <i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>
		XRD <i>X-Ray Diffraction</i>
		XRF <i>X-Ray Fluorescence Spectroscopy</i>

Quelle que soit l'application du matériau zéolithique, il est essentiel de vérifier que l'échantillon utilisé contient bien la zéolithe désirée et avec un bon degré de pureté (absence d'autres structures zéolithiques, etc.). Cette vérification se fait par diffraction des rayons X, chaque structure zéolithique possédant un spectre souvent bien spécifique. Les données cristallines et les spectres simulés de 133 structures zéolithiques ont été récemment publiés : *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, 4th revised edition par la Commission Structure de l'Association Internationale des Zéolithes [41]. Si tous les pics observés dans le spectre simulé se trouvent dans le spectre de l'échantillon et avec des intensités comparables, celui-ci contient bien la zéolithe désirée et avec un bon degré de pureté [42].

CHAPITRE III
L'ADSORPTION

III.1 GENERALITES SUR LE PHENOMENE D'ADSORPTION

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [43]. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [44]. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide et de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption.

III.1. 1. Adsorption chimique (ou chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [45]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

III.1. 2. Adsorption physique (ou physisorption)

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole [46][47][48][49]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals [50][51]. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées.

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.

III.2 LES MODELES D'ADSORPTION

Plusieurs auteurs ont proposés des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre (Q_e) et la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e). Il s'agit de relations non cinétiques $Q_e = f(C_e)$, que l'on nomme isothermes [52].

Soit :

Les quantités d'adsorbées en milligrammes par gramme de chaque adsorbant sont données par la relation suivante :

$$q = (V_0/m) * (C_0 - C_e) \quad (\text{III.1})$$

Où les paramètres suivants représentent :

V_0 : le volume initial (ml)

m : la masse d'adsorbant (g)

C_0 : la concentration initiale (mg/l)

C_e : la concentration résiduelle (mg/l)

III.3 CINÉTIQUE DE L'ADSORPTION

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle, et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible[54].

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure III.1 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

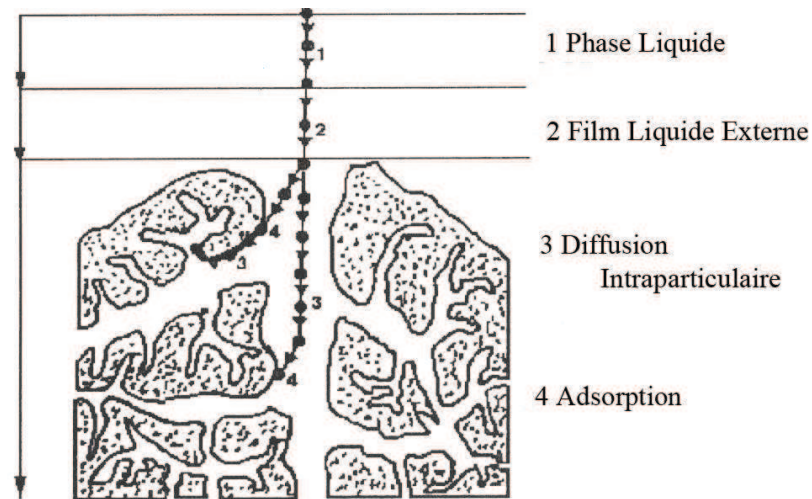


Figure III.1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [55].

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

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

III.3.1 Les modèles cinétiques d'adsorption

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption, ceux qu'on a testés dans notre étude sont les suivants :

a) Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimée par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (\text{III. 2})$$

Où :

K_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1}) ;

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre

L'intégration de l'équation (III.2) donne :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303}t \quad (\text{III.3})$$

b) Modèle de la cinétique du deuxième ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimio sorption, un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (\text{III.4})$$

Où :

K_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre

L'intégration de l'équation (III.4) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{III.5})$$

III.4 ISOTHERMES D'ADSORPTION

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

III.4.1. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure III.2 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

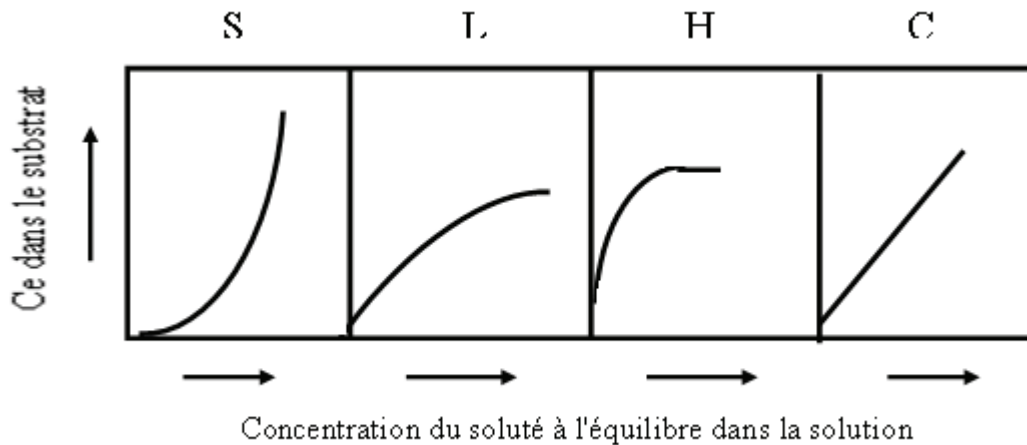


Figure III.2: classification des isothermes d'adsorption selon Giles et *al.* [56].

Cette classification tient compte entre autres d'un certain nombre d'hypothèses [56]:

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

Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der

Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant

Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté.

Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [57].

III.4.2 Modèles d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

III.4.2.1. Isotherme de Langmuir :

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques.

A une température constante, la quantité adsorbée Q est liée à la capacité maximale d'adsorption q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation:

$$q = \frac{q_m KC}{1+KC} \quad (\text{III.7})$$

q_m : la capacité maximale d'adsorption (mg/g)

K : la constante de l'équilibre d'adsorption de Langmuir

Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m K} + \frac{1}{c} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{III.8})$$

L'équation obtenue est celle d'une droite permettant ainsi de déterminer les deux paramètres d'équilibre de la relation à savoir : q_m et K .

III.4.2.2 Isotherme de Freundlich

Cette équation d'isotherme, la plus générale, décrit convenablement les données expérimentales. Elle n'a pas pu être établie théoriquement d'une manière rigoureuse. Elle est de la forme :

$$q = k_f * c^{1/n} \quad (\text{III.9})$$

Où :

K_f, n : représentent les constantes de Freundlich.

Cette équation de Freundlich peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$\ln(q) = \ln(k_f) + \frac{1}{n} * \ln(C) \quad (\text{III.10})$$

En conclusion, LANGMUIR repose sur des hypothèses rarement satisfaites, mais il reste le plus utilisable. FREUNDLICH est fort proche de LANGMUIR aux concentrations moyennes. Les trois principaux modèles sont linéarisable en construisant un graphique aux dimensions appropriées [58].

Tableau III.1 Les isothermes d'adsorption.

Isotherme	Ordonnée	Abscisse
Langmuir	1/q	1/c
Freundlich	Ln(q)	Ln (c)

III.5 APPLICATIONS

L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant.

III.6 LES ADSORBANTS

Au sens strict, tous les matériaux sont des adsorbants mais seuls ceux possédant d'importantes capacités d'adsorption sont intéressants pour des applications industrielles. Cette capacité d'adsorption est en partie liée à la structure interne du matériau et les adsorbants intéressants possèdent un réseau poreux très développé et une grande surface spécifique.

III.6.1. Les principaux adsorbants

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices et les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Caractéristique des principaux adsorbants industriels (Sun et Meunier, 2007).

Adsorbant	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Tailles des pores (nm)	Porosité interne
Charbons actifs	400 à 2 000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8
Zéolithes	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4
Gels de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6

III.7 POLLUTION ET ENVIRONNEMENT

La pollution des eaux et des sols, accidentelle ou volontaire, par certains produits chimiques d'origine industrielle (phosphates, métaux lourds, hydrocarbures, phénols, colorants,...etc.) ou d'origine agricole (pesticides, engrais,...etc.) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale [59].

L'importance qu'on attache aujourd'hui à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux ne cesse de croître. Différentes instances internationales chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement, comme l'agence de protection de l'environnement (aux USA) sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus rigoureuses [60].

III.7.1. Généralités sur les métaux lourds

Les métaux lourds sont les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5g/ml. 59 éléments du tableau périodique sont classés métaux lourds. 17 entre eux sont considérés comme très toxiques mais 13 sont classés polluants prioritaires, ce sont: antimoine, arsenic, béryllium, cadmium, chrome, cuivre, plomb, mercure, nickel, sélénium, argent, thallium et zinc.

Les principaux métaux rejetés par l'industrie des traitements de surfaces sont: le nickel, le cobalt, le cuivre, le zinc, le fer et le chrome.

III.7.1.2 Cuivre :

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29, il appartient au groupe 11 et de période 4. Sa masse atomique est de 63,546g/mole, il est représenté sur notre planète par deux isotopes stables :

^{63}Cu (69,17%), ^{65}Cu (30,83%).

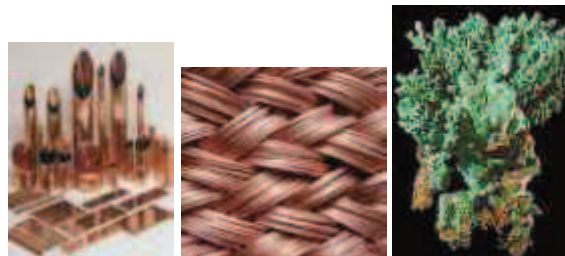


Figure III.3 : Aspect du cuivre.

Le cuivre est un métal malléable et ductile, et présente sur ses surfaces fraîches une teinte rosée à pêche, excellent conducteur de la chaleur et de l'électricité, très peu altéré dans ses propriétés fonctionnelles par l'exposition à l'air sec.

Le cuivre existe dans la croûte terrestre avec une concentration d'environ 50mg/Kg.

Les principaux minerais du cuivre sont: soit des sulfures, comme la covellite (CuS), le chalcocite (Cu₂S), la chalcopryrite CuFeS₂) et la bornite (Cu₃FS₃), soit des oxydes, comme la malachite [Cu₂CO₃(OH)₂], le chrysocolle (CuSiO₃.2H₂O) et la chalcanthite (CuSO₄.5H₂O).

En raison de ses propriétés, le cuivre est utilisé dans des nombreuses industries. Parmi ces industries les plus importantes sont: l'électrotechnique (75% de la production), les matériaux de couverture des bâtiments, le matériel de cuisine, le matériel des laboratoires de chimie ou de pharmacie et la production des alliages.

Tableau III.3: Effets des métaux sur l'environnement [61]

Métal	Sur les plantes	Sur les poissons	Sur les invertébrés
Cuivre	Très toxique sur les plantes aquatiques. Inhibe la croissance de ces plantes à des concentrations inférieures à 0.1mg/l. réduction de la désorption du carbone à partir d'environ 0.003–0.03mg/l.	l'inhibition de l'activité de l'acétylcholinestérase, le changement cellulaire dans le foie et la réduction de l'immunité. Concentration létale est 0.02 à 1mg/l.	l'augmentation d'acide lactique dans les tissus, la diminution du triglycéride et la nécrose du tissu épithélium. La concentration mortelle typique est inférieure à 0.5mg/l.

III.7.2 Généralités sur les Colorants

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements.

Plusieurs industries utilisent des pigments pour colorer leurs produits, à titre d'exemple les effluents de textiles, papier, plastique, bois et des industries du traitement minérales [62]. La présence de ces effluents dans l'eau, même à faibles concentrations, est fortement indésirable et peuvent causer de sérieux problèmes de la pollution des eaux [63].

Généralement il y a quatre méthodes principales de réduire la couleur dans les jets effluents de textile : méthodes physiques telles que la technologie de membrane (Gholami *et autres*, 2001),

méthodes chimiques telles que la coagulation (Nabi Bidhendi *et autres*, 2007), processus photochimiques d'oxydation (Rezaee *et autres*, 2008), méthodes biologiques telles que le processus séquentiel anaérobie/aérobie (Naimabadi *et autres*, 2009) et processus physico-chimiques. Parmi les processus physico-chimiques, la technologie d'adsorption est considérée la technologie la plus efficace et la plus prouvée ayant l'application potentielle dans l'eau et le traitement des eaux résiduaires (Venkat Mohan *et autres*, 2000).

L'information d'équilibres d'adsorption est l'information la plus importante dans l'arrangement d'un processus d'adsorption. N'importe comment beaucoup de composants sont présents dans le système, les équilibres d'adsorption des composants purs sont l'élément essentiel pour l'arrangement derrière de combien ces composants peuvent être adaptés par un adsorbant plein (Duong, 1998)[64].

III.7.2.1 Le Bleu De Méthylène :

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

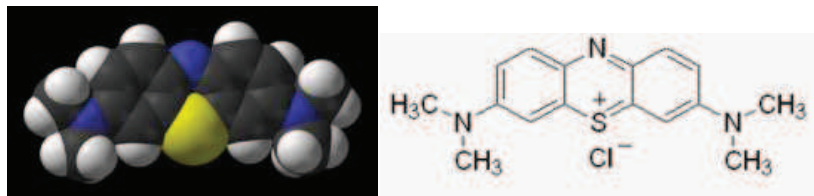


Figure III.4: Le Bleu de Méthylène.

Il est utilisé dans divers domaines :

- Il sert d'indicateur coloré redox : sa forme oxydée est bleue tandis que sa forme réduite est incolore. On l'utilise dans la fameuse expérience de la bouteille bleue.
- Il est employé comme colorant histologique. Le bleu de méthylène teint le collagène des tissus en bleu.
- Il permet de calculer le taux de dureté de l'eau (en °Th : Taux Hydrotimétrique).
- Il est utilisé pour colorer le Curaçao et certaines variétés de Gin.

- En médecine, il est fréquemment utilisé comme marqueur afin de tester la perméabilité d'une structure (par exemple des trompes utérines lors d'une hystérosalpingographie) ou de préciser le trajet d'une fistule. Il est aussi utilisé lors de chimiothérapie anticancéreuse comme antidote à l'ifosfamide afin de prévenir les crises de convulsions liées à la neuro-toxicité du produit.
- Le bleu de méthylène est utilisé en quantité importante pour lutter contre la méthémoglobine
- Si ingéré, il peut colorer l'urine et les selles.
- Il peut servir d'antiseptique, notamment en aquariophilie, ou en traitement d'appoint des plaies superficielles (chez le cheval par exemple), bien que sa faible activité antimicrobienne l'ait fait progressivement abandonner chez l'homme.

L'élimination des colorants organiques et en particulier le bleu de méthylène (B.M) par des argiles a été étudiée par plusieurs auteurs [65][66][67][68].

Ils ont montré que les argiles présentent une affinité d'adsorption vis-à-vis des formes heteroaromatiques cationiques.

L'adsorption du B.M cationique a été utilisée récemment pour la détermination des surfaces spécifiques des zéolites [69][70].

Dans ce travail il a été question d'étudier l'adsorption du bleu de méthylène sur les Zéolithes qu'on a synthétisé, le bleu de méthylène est choisi comme une molécule organique polluante.

CHAPITRE IV
MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

IV.1 INTRODUCTION

Comme nous l'avons rappelé, la dépollution de l'eau est devenue de nos jours un enjeu important. Ce chapitre expose La nature et les propriétés des matériaux et les réactifs utilisés, la procédure et le protocole expérimental concernant la synthèse et l'application dans la dépollution d'eau , Les méthodes d'analyse sont aussi détaillées .

Notre étude expérimentale comporte les parties suivantes :

- ❖ La Synthèse des zéolithes.
- ❖ L'Etude de l'adsorption de Bleu de Méthylène et de Cuivre sur les zéolithes.

IV.2 PRODUITS ET APPAREILLAGE

IV.2.1 Produits

- Aluminate de Sodium NaAlO_2 (Marque PANREAC QUIMICA).
- Silicate de Sodium Na_2SiO_3 (Marque DOLDER).
- Aluminium Sulfaté $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18\text{H}_2\text{O}$ (Marque PANREAC QUIMICA).
- Hydroxyde de sodium NaOH (98%) (Marque PANREAC QUIMICA).
- Sodium Métasilicaté $\text{O}_3\text{Na}_2\text{Si}, 5\text{H}_2\text{O}$ (Marque PANREAC QUIMICA).
- Chlorure de sodium NaCl cristallisé purs (98%) (Marque PANREAC QUIMICA).
- Nitrate de Cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$ (Marque PANREAC QUIMICA).
- Bleu de Méthylène (ou chlorure de méthylthioninium) $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ (Marque BIOCHEM CHEMOPHARMA).
- Zéolithe DaY commercialisée sous le nom de Wessalith®DaYF-20, Elle a un rapport Si/Al élevé qui lui confère un caractère hydrophobe/organophile marqué ; le tableau suivant représente ces caractéristique :

Tableau IV.1 : caractéristique de la zéolithe commerciale DaY.

zéolithe DaY	une faujasite Y désaluminée
surface spécifique BET(m ² .g ⁻¹)	800
volume des micropores (cm ³ .g ⁻¹)	0.3
stabilité thermique	jusqu'à 1000°C
Le rapport Si/Al	>100
granulés Ø(mm)	6/3(Ø _{ext} /Ø _{int})
diamètre des pores (nm)	0.74

IV.2.2 Appareillage

- Balance analytique de marque (KERN ALS 220-4N).
- Erlen mayer en pp (polypropylène) (utiliser comme réacteur).
- pH mètre (HANNA PH 211).
- Secoueur (B.Braun.Meisangen AG, type : 850).
- Spectrophotometre Absorption Atomique (PYE UNICAM SP9).
- Etuve (WST 5020).
- Spectrophotomètre UV/VIS (UV-1700 PHARMA SPEC ; SHIMADZU)
- Agitateur magnétique .
- Pompe à vide (PHYWE, de type WIDER STANDS DEKADE).

VI.3 PROTOCOLE DE SYNTHÈSE

Nous avons tout d'abord synthétisé la zéolithe Y , La procédure utilisée a été mise au point par Bell et al [71]. Elle se divise en deux étapes : tout d'abord, la préparation du gel contenant les germes de croissance de la zéolithe (gel de germination) puis la préparation du gel dans lequel vont croître les germes (gel de croissance).

IV.3.1 Protocole de Synthèse de la 1^{ère} zéolithe Z₀

Le gel de germination est préparé de la manière suivante : 1,02 g de NaOH ainsi que 0,552 g de NaAlO₂ (aluminate de sodium) sont dissous dans 4,98 g d'eau distillé. Après dissolution on rajoute 5,68 g Na₂SiO₃ (silicate de sodium) au mélange. le gel est mis à murir pendant 24h à température ambiante sous agitation.

Le gel de croissance est lui préparé de la manière suivante : 0,035 g de NaOH et 3,28 g d'aluminate de sodium sont dissous dans 32,7 g d'eau distillée. Après dissolution, 35,6 g de silicate de sodium sont ajouté très progressivement sous forte agitation. Le gel est mis à murir pendant deux heures après la de l'ajout.

Une fois le gel de croissance prêt, le gel de germination est ajouté toujours sous forte agitation fermé et le tout est placé à l'étuve à 100°C pour 24h dans un réacteur en pp fermé. Après étuvage la Zéolithe est filtré et lavé à l'eau distillé sur Büchner et enfin séchée en étuve a 80°C pendant 18h .

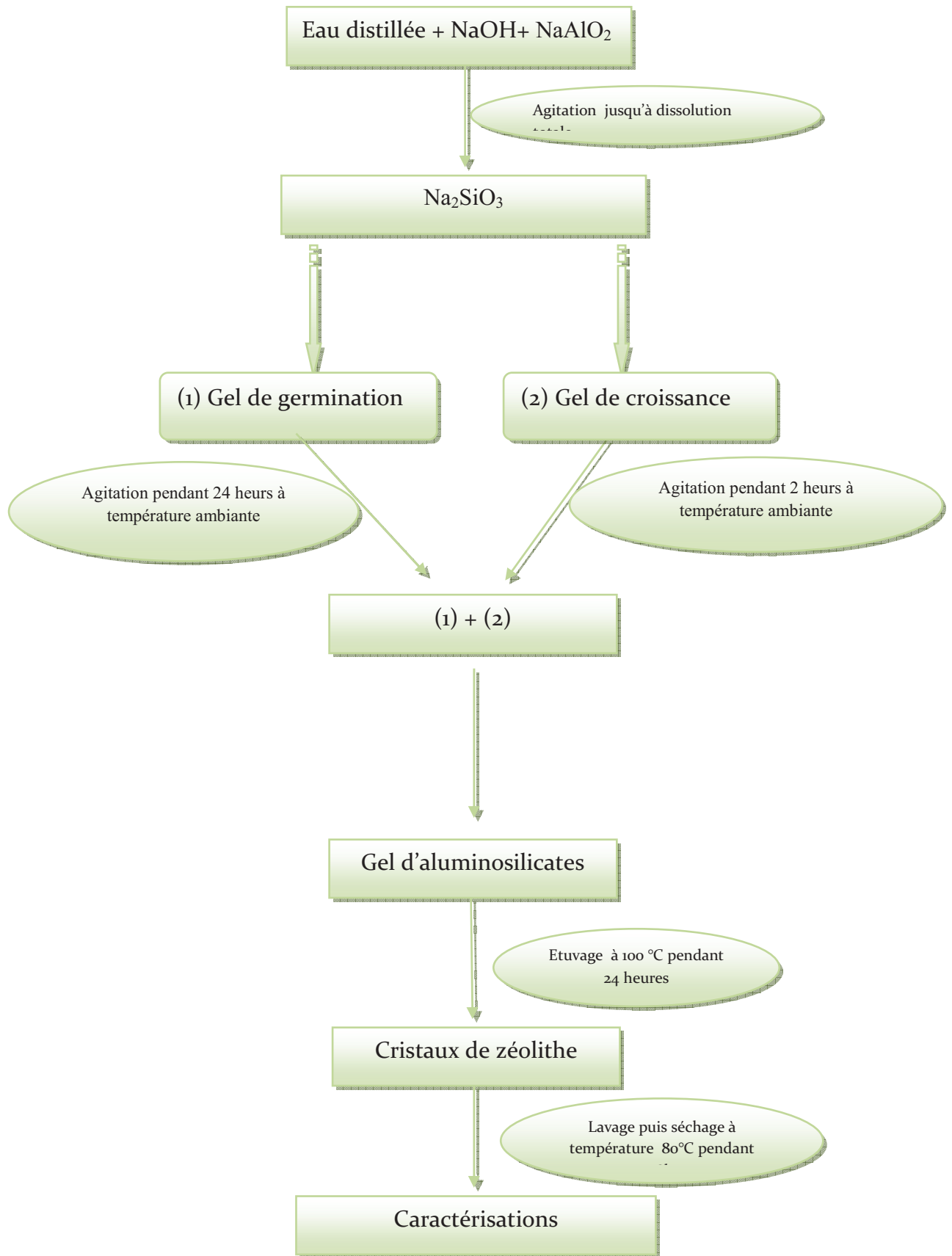


Figure IV.1 : Protocole de synthèse de la zéolithe Z₀.

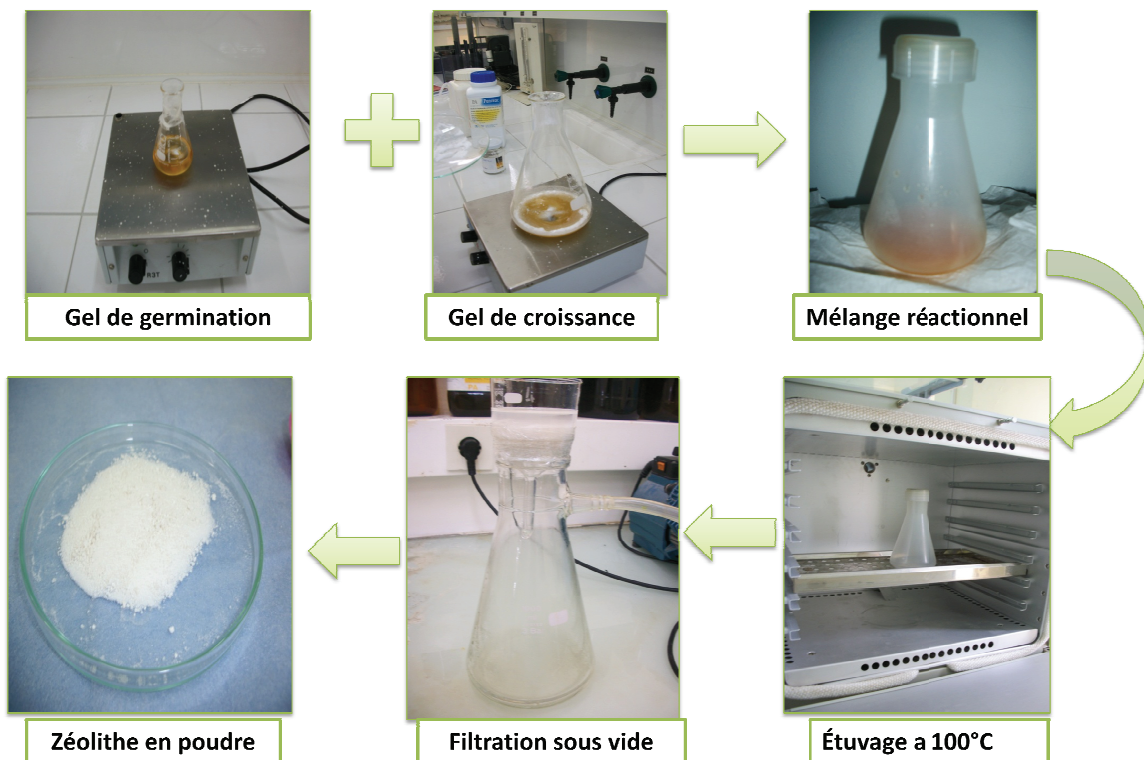


Figure IV.2 : Schéma représente le protocole de synthèse suivie.

IV.3.2 Protocole Synthèse de la 2^{ème} zéolithe Z₁

Le protocole de synthèse de 2^{ème} zéolithe est le même que le premier sauf qu'on a changer un produit au lieu de mettre l'aluminate de sodium (NaAlO_2) on a mit l'aluminium sulfaté ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) . on a respecter les mêmes conditions de travail du premier protocole de synthèse pour la préparation du gel de germination et le gel de croissance et les mêmes étapes.

IV.3.3 Protocole Synthèse de la 3^{ème} zéolithe Z₂

Le protocole de synthèse de 3^{ème} zéolithe est le même que le premier sauf qu'on a changer aussi un produit au lieu de mettre le silicate de sodium (Na_2SiO_3) on a mit le sodium métasilicaté ($\text{O}_3\text{Na}_2\text{Si}5\text{H}_2\text{O}$) . on a respecter les mêmes conditions de travail du premier protocole de synthèse pour la préparation du gel de germination et le gel de croissance et les mêmes étapes.

IV.4 METHODES ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

IV.4.1 Diffraction des rayons X

Les enregistrements de diffraction des rayons X sur poudre à température ambiante sont effectués sur un diffractomètre Philips PW 1710 attaché à un diffractomètre 2000 watts Cu source de rayons X et contrôlé par un ordinateur. Les échantillons sont introduit après broyage dans un porte échantillon afin de travailler en mode Bragg- Brentano .

L'identification des phases cristallisés peut être réalisée grâce a la méthode trois pics et la suite de logiciels PANalytical X'pert High Score par comparaison du diffractogramme de l'échantillon avec des diffractogrammes des bases de données PDF-2 de l'ICDD (International Centre of Diffraction Data), et d'une base de données interne au laboratoire LMPC (ex : LMM).



Figure IV.3 : Un diffractomètre Philips PW 1710.

IV.5 APPLICATION A L'ADSORPTION

IV.5.1 Le choix des polluants organiques

A cause de leur fréquence dans les eaux résiduaires issues de certains industries algériennes, et surtout à leurs toxicités, nous avons utilisé deux polluants : le premier polluant est un parmi les métaux lourds qui est le Cuivre et le deuxième polluant est une molécule organique qui le Bleu de méthylène . Toutes nos études d'adsorption en régime statique sont effectuées en utilisant deux zéolithes en poudre la Da Y et la Z₂.

IV.5.2 Protocoles expérimentaux

IV.5.2.1 Préparation des solutions polluantes

a) Le Bleu de méthylène

La solution de colorant organique utilisé (bleu de méthylène) est préparé à des concentrations inférieures à leurs solubilités.

La méthode consiste à préparer d'abord une solutions mère de 1 g/l (BM) à partir des quelles nous avons préparé, par dilutions successives, une série de solutions filles de concentrations variées .

D'autre part, toutes les solutions filles ainsi préparées sont ajustées pH=5 puis analysées par spectrophotomètre UV-visible aux longueurs d'ondes appropriées. Par la suite, nous avons établi les courbes d'étalonnages représentant la densité optique ou absorbance en fonction de la concentration de la solution.

Le balayage dans le domaine de visible des solutions BM donne des absorbances maximales à $\lambda = 663$ nm.

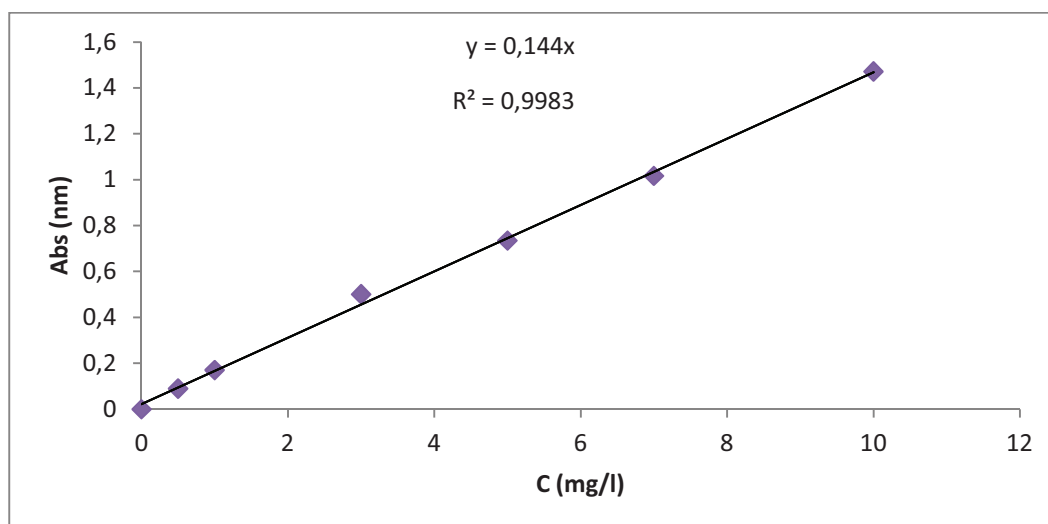


Figure IV.4 : Courbes d'étalonnage de BM.

b) Le Cuivre

Une solution mère de cuivre (1g/L) est préparée en dissolvant 3,801 g de nitrate de cuivre dans 1 L d'eau déminéralisée à partir des quelles nous avons préparé, par dilutions successives, une séries de solutions filles de concentrations variées

D'autre part, toutes les solutions filles ainsi préparées sont analysées par spectrophotometre absorption atomique. Par la suite, nous avons établi la courbe d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction de la concentration de la solution.

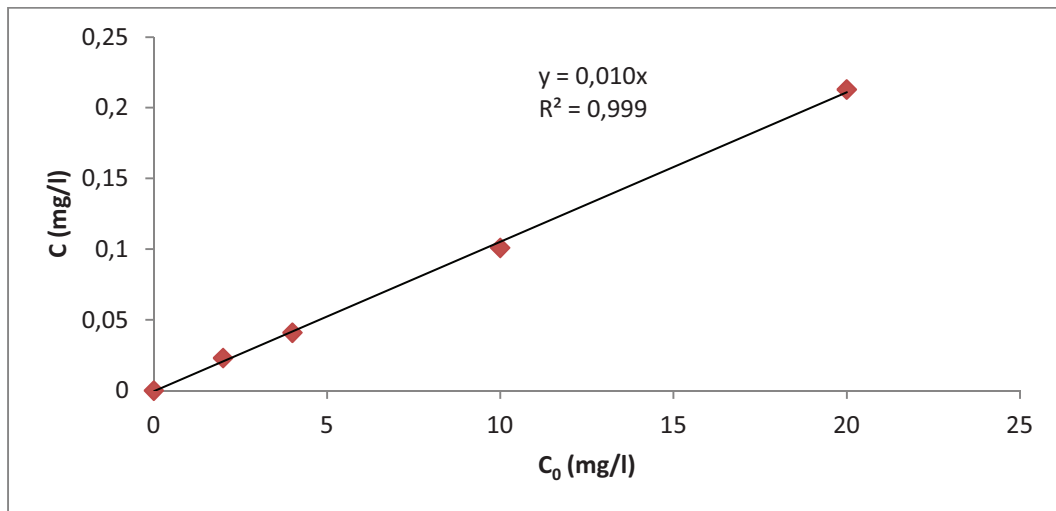


Figure IV.5 : Courbes d'étalonnage de Cu.

IV.5.3 Cinétiques d'adsorption

Le but de cette étude consiste à déterminer le temps de pseudo-équilibre (adsorbant/adsorbat).

Les essais d'adsorption sont réalisés à température ambiante en utilisant des masses d'adsorbant de 50 mg avec des solutions préparé comme suit :

- Pour le BM : Des mélanges de 50 ml des solutions de colorant BM de concentration initial $C_0 = 5 \text{ mg/l}$, Des prélèvements sont effectués à différents temps allant de 5 min à 24 heures. Après filtration, les solutions sont analysées directement par spectrophotomètre UV-Vis aux longueurs d'ondes appropriées.
- Pour le Cu : Des mélanges de 50 ml des solutions de Cu de concentration initial $C_0 = 20 \text{ mg/l}$, Des prélèvements sont effectués à différents temps allant de 5 min à 24 heures. Après filtration, les solutions sont analysées directement par spectrophotomètre absorption atomique.

Les quantités d'adsorbées en milligrammes par gramme de chaque adsorbat sont données par la relation suivante :

$$q = (V_0/m) * (C_0 - C_e)$$

Où les paramètres suivants représentent :

V_0 : le volume initial (ml)

m : la masse d'adsorbant (g)

C_0 : la concentration initiale (mg/l)

C_e : la concentration résiduelle (mg/l)

IV.5.4 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont construites en utilisant des masses de DaY et Z_2 variant entre 5 mg à 80 mg en mélange avec les solutions suivantes :

- Pour le BM : solution de concentration initiale $C_0 = 5$ mg/l et des volumes de 50 ml à différents pH (3 ; 5). C_e dernier est ajusté au besoin par l'ajout de quelques gouttes de NaOH ou de HNO_3 .

Les flacons placés sur le secoueur sont agités pendant la durée correspondant au temps de pseudo équilibre préalablement déterminé. Les différents prélèvements effectués sont filtrés puis analysés à la longueur d'onde maximale appropriée. Les concentrations résiduelles du BM à l'équilibre sont obtenues à partir des courbes d'étalonnage établies.

- Pour le Cu : solution de concentration initiale $C_0=20$ mg/l et des volumes de 100 ml à pH=5.

Les flacons placés sur le secoueur sont agités pendant la durée correspondant au temps de pseudo équilibre préalablement déterminé. Les différents prélèvements effectués sont filtrés puis analysés par spectrophotometre absorption atomique.

CHAPITRE IV
MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

V.1 CARACTERISATION DES MATERIAUX

Diffraction des rayons X

Une analyse par Diffraction des rayons X a été réalisée afin de mettre en évidence la pureté et la cristallinité des échantillons synthétisé.

Pour la 1ere zéolithe synthétisé la Z_0 on n'a pas des résultats, son spectre DRX ne présente aucuns pics, que signifie qu'elle n'est pas cristalline

Le spectre DRX de zéolithe Z_1 et Z_2 est présenté sur la Figure V.1 et Figure V.2

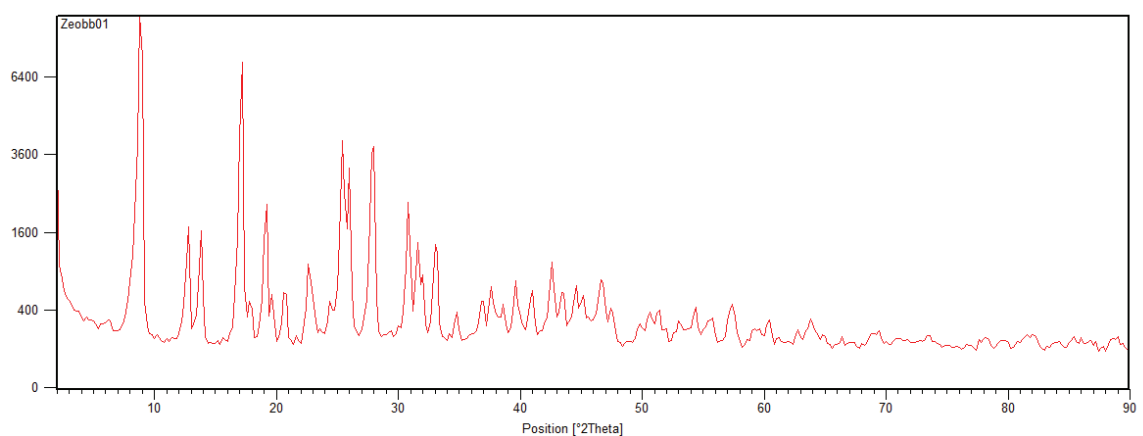


Figure V.1 : Diagramme de diffraction de rayon X de la zéolithe Z_1 .

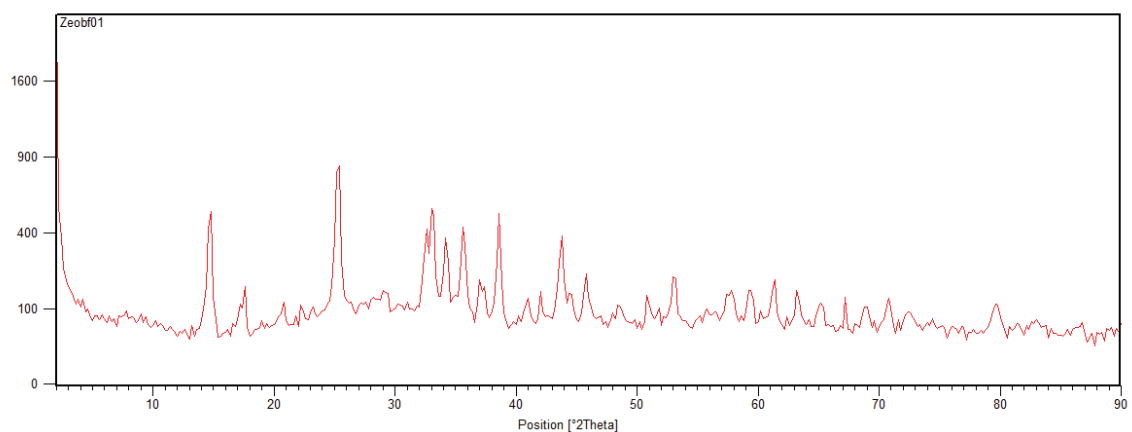


Figure V.2 : Diagramme de diffraction de rayon X de la zéolithe Z_2 .

Ces deux figure présentent des pics et par superposition d'un spectre d'une zéolithe Y déjà publier par IZRA (Association International des Zéolithes) , on a confirmer que notre echantillons contient bien la Zéolithe Y.

V.2 ETUDE EN SYSTEME STATIQUE DE L'ADSORPTION

V.2.1 Cinétique d'adsorption

Les tests de cinétique d'adsorption de Bleu de méthylène et de cuivre sur les deux adsorbants, Les différents résultats obtenus sont représentés sur les Figure V.3 et V.4

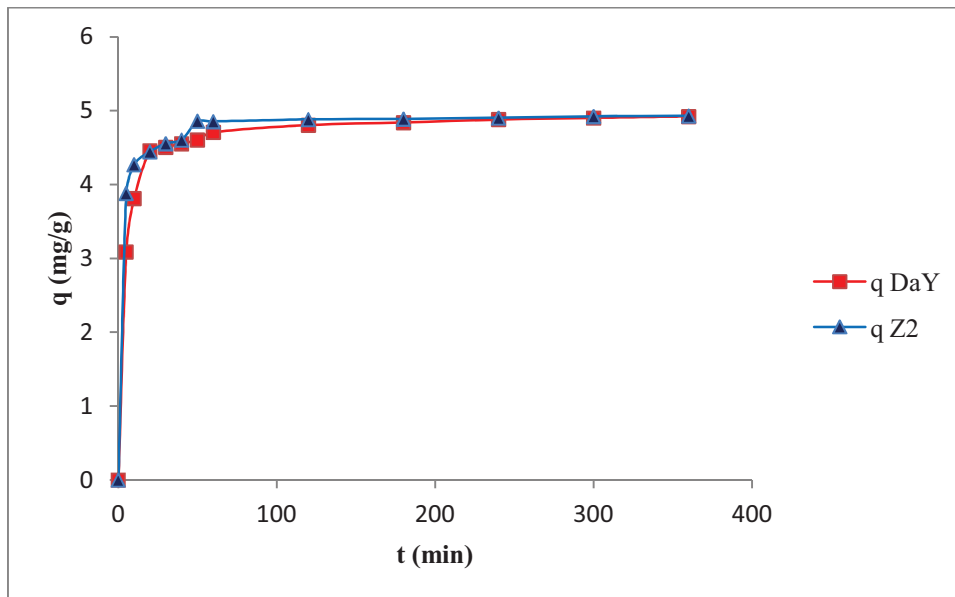


Figure V.3 : Cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène sur les adsorbants utilisées.

L'examen de courbe montre clairement que la concentration du soluté sur les différents adsorbants utilisés décroît exponentiellement au fur et à mesure que le temps de contact augmente jusqu'à atteindre une valeur constante qui représente l'état d'équilibre entre adsorbant-adsorbat.

De façon générale, les courbes de l'étude cinétique que nous avons réalisée se subdivisent en deux zones :

La première zone, située entre 5 min et 1 heure montre que l'adsorption commence très rapidement

La deuxième zone, située entre 1 et 6 heures, se représente sous forme d'un plateau, montre clairement l'équilibre de l'adsorbant.

De point de vue cinétique, cette courbe montre aussi que l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 1 heures pour les deux adsorbants

L'examen comparatif entre la zéolithe synthétiser Z_2 et la zéolithe commercialise DaY montre de façon claire que ya pas de déférence entre les quantités adsorbées par les deux zéolithes.

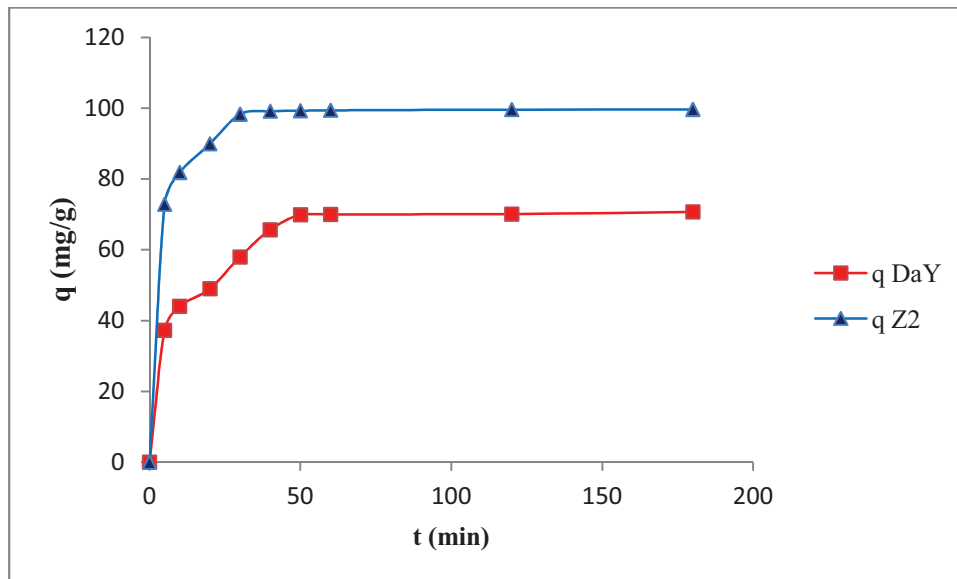


Figure V.4 : Cinétiques d'adsorption du cuivre sur les adsorbants utilisés.

L'étude des cinétiques d'adsorption du cuivre sur les différents adsorbants, montrent qu'au bout de 30 minutes, l'équilibre est atteint chez la Z_2 par contre pour la DaY l'équilibre est atteint au bout de 50 minutes.

D'après les courbes présentées dans les Figures V.3 et V.4 nous pouvons constater que les deux zéolithe adsorbent et avec un bon rendement dans le cas des deux adsorbats étudiés, malgré que la Z_2 adsorbe mieux que la DaY Ceci peut expliquer par la différence au niveau des structures moléculaires, solubilités et polarités, et l'affinité vis à vis adsorbant-adsorbé.

Les quantités adsorbées à l'équilibre du cuivre sont supérieures à celles du bleu de méthylène.

V.2.2 Modélisation de cinétique d'adsorption

Divers modèles cinétiques sont donnés dans les littératures pour décrire l'étape d'adsorption proprement dite. Nous avons utilisé dans cette étude les lois cinétique du pseudo-premier et du pseudo-deuxième ordre, les différents graphes de modélisations de cinétique sont regroupés dans (Annexe II)

L'ensemble des paramètres cinétique ainsi que les coefficients d'ajustement déterminés sont exposés dans le tableau V.1.

Tableau V.1 : constantes cinétiques d'adsorption des deux adsorbats pour le modèle du pseudo-premier et du pseudo-deuxième ordre.

Modèle du pseudo-premier ordre				
Adsorbants	Bleu de méthylène		cuivre	
	$K_1 (min^{-1})$	R^2	$K_1 (min^{-1})$	R^2
Z₂	Non déterminé	0,111	0,00460	0,313
DaY	Non déterminé	0,179	0,00921	0,428
Modèle du pseudo-deuxième ordre				
Adsorbants	Bleu de méthylène		cuivre	
	$K_2 (g.mg^{-1}.min^{-1})$	R^2	$K_2 (g.mg^{-1}.min^{-1})$	R^2
Z₂	0,1099	1	0,0364	0,999
DaY	0,0690	1	0,0127	0,998

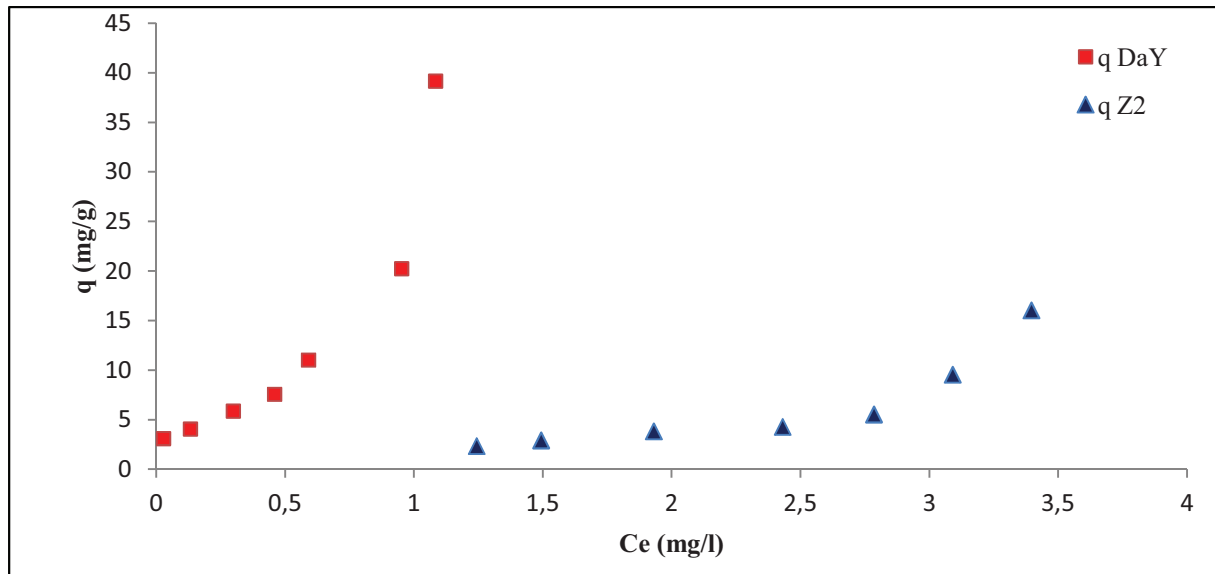
En examinant ces valeurs, nous pouvons constater que les cinétiques d'adsorption relatives aux deux adsorbats individuels sont correctement décrites par le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre, avec des coefficients de corrélation tous supérieurs à 0,98.

Par ailleurs, les valeurs de constantes de vitesse K_2 , dans le cas de Z_2 sont autant élevés que que la DaY . ceci indique que la vitesse d'adsorption est réagit par l'affinité vis-à-vis adsorbant adsorbat, car la DaY est hydrophobe ce qui explique la déférence de constante de vitesse K_2

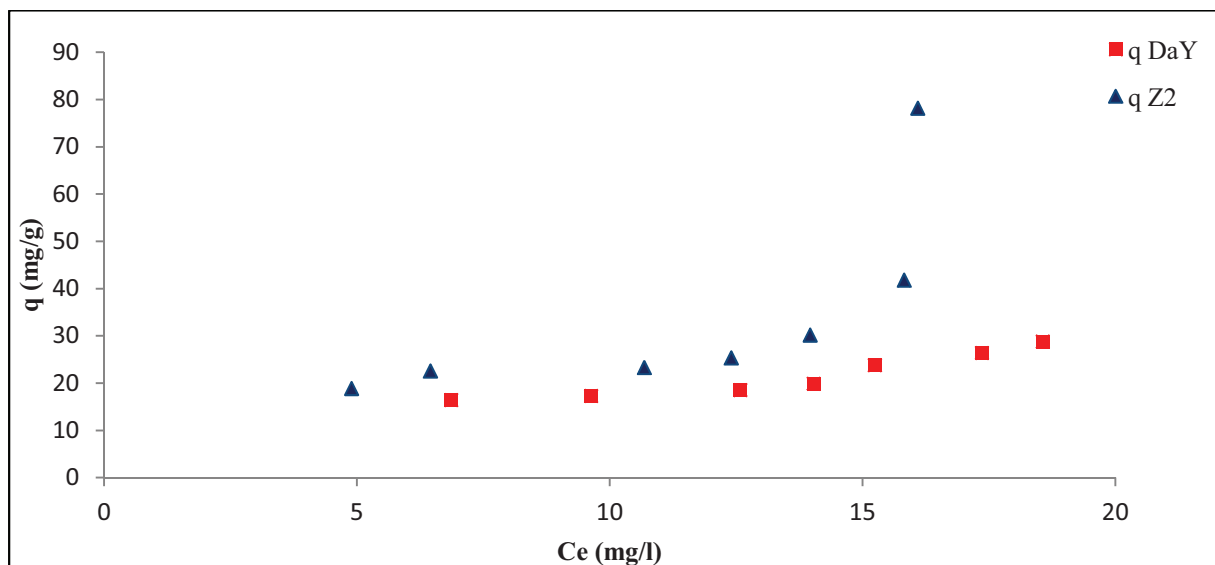
V.2.3 Isothermes d'adsorption

Les résultats des isothermes d'adsorption réalisées sur les supports adsorbants sont présentés dans les tableaux de la partie (Annexe III).

Les Figures V.5 et V.6 regroupent les différents tracés des isothermes d'équilibre d'adsorption de Bleu de méthylène et de cuivre par les deux zéolithes étudiées



Figures V.5 : Isothermes d'adsorption de Bleu de méthylène sur les deux zéolithes pH=5.



Figures V.6 : Isothermes d'adsorption de Cu sur les deux zéolithes à pH=5.

Ces représentations graphiques montrent que l'allure de ces isothermes d'adsorption s'approche beaucoup plus du type S dans la classification de Giles et Coll pour les deux adsorbats sur les différents adsorbants.

L'étude comparative des isothermes d'adsorption (Figures V.5 et V.6) montre de façon claire que la capacité d'adsorption dépend fortement de la nature d'adsorbant. En effet, la capacité d'adsorption du Bleu de méthylène est supérieure avec la DaY par contre la capacité d'adsorption du Cuivre est supérieure avec la Z₂.

V.2.4 Influence de pH sur l'adsorption de BM

A ce stade de notre étude, nous précisons que d'après une étude déjà faite sur le potentiel de Zeta de cristaux de la zéolithe Y montre que dans le domaine de pH, $2 < \text{pH} < 11,5$, la surface de zeolithe reste négativement chargée [72].

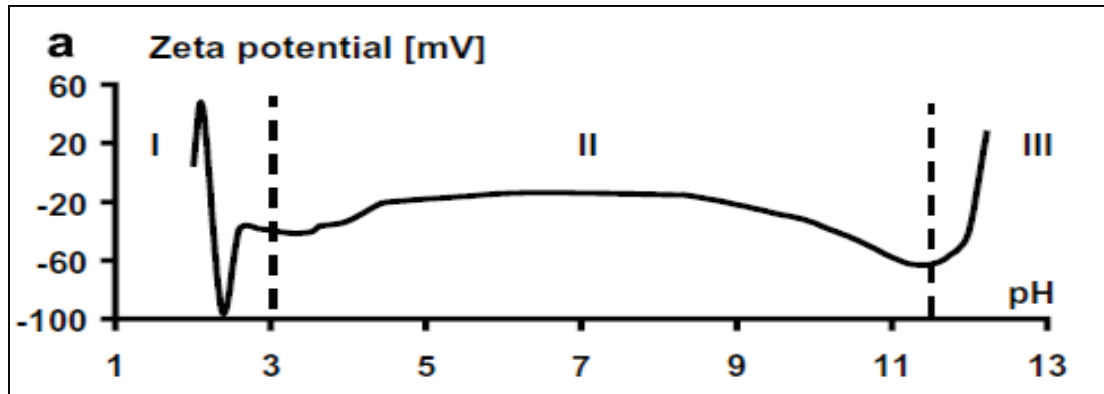
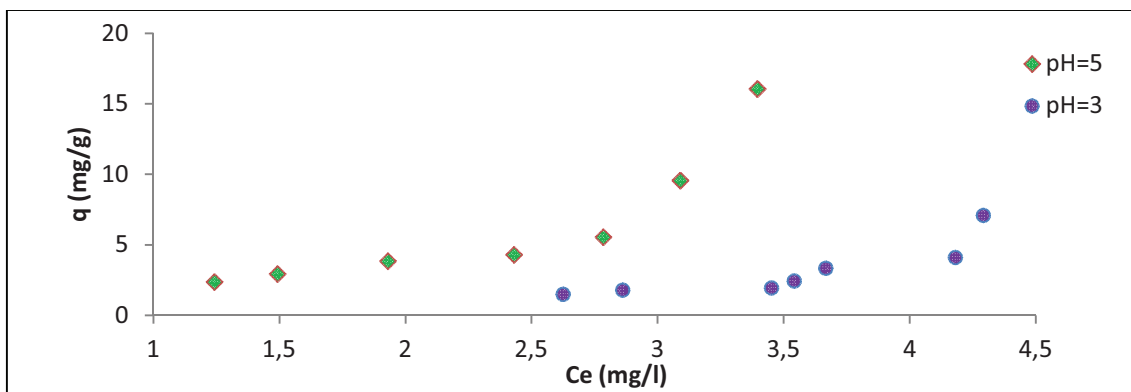
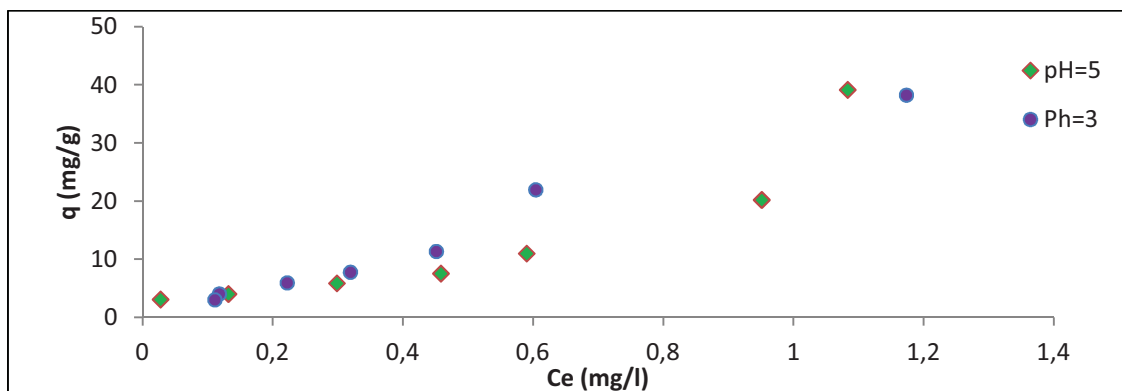


Figure V.7 : Zeta potentiel zeolite Y crystals in aqueous suspension[72].

On a tester l'effet de pH sur la Z_2 et la DaY, on utilisant le BM comme adsorbat a concentration initial 5 mg/l aux pH 3 et 5 . Les résultats sont montré sur les figure V.8.



(A)



(B)

Figure V.8 : Effet du pH sur l'adsorption du BM sur (A) : Z_2 ; et (B) : DaY.

Les courbes obtenues montrent de façon générale que l'adsorption de BM est maximale à $\text{pH}=5$. Ainsi lorsque le pH du milieu diminue de 5 à 3, la capacité d'adsorption diminue elle aussi même si avec la DaY la différence est faible mais hypothèse reste valide. Nous expliquons ceci de la manière suivante :

À $\text{pH}=5$ c'est la charge négative qui domine la surface de l'adsorbant. Dans ce cas, il pourrait y exister des attractions électrostatiques sensiblement élevées entre les charges négatives de la surface de l'adsorbant et celles positives du colorant, provoquant ainsi une augmentation de la capacité d'adsorption.

Au pH plus faible $\text{pH}=3$, la surface de l'adsorbant apparaît chargée positivement et l'adsorption est défavorisée. L'excès des ions H^+ provoquerait probablement une répulsion électrostatique entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et celles des espèces cationiques du colorant.

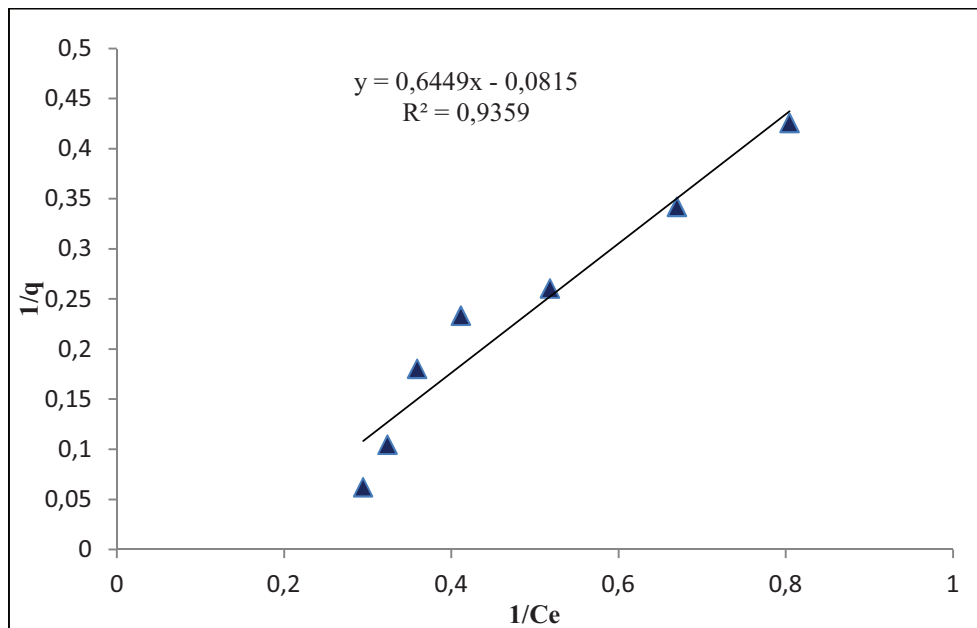
A noter que ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus par T. Kuzniatsova et al [72].

V.2.5 Modélisation d'isotherme d'adsorption

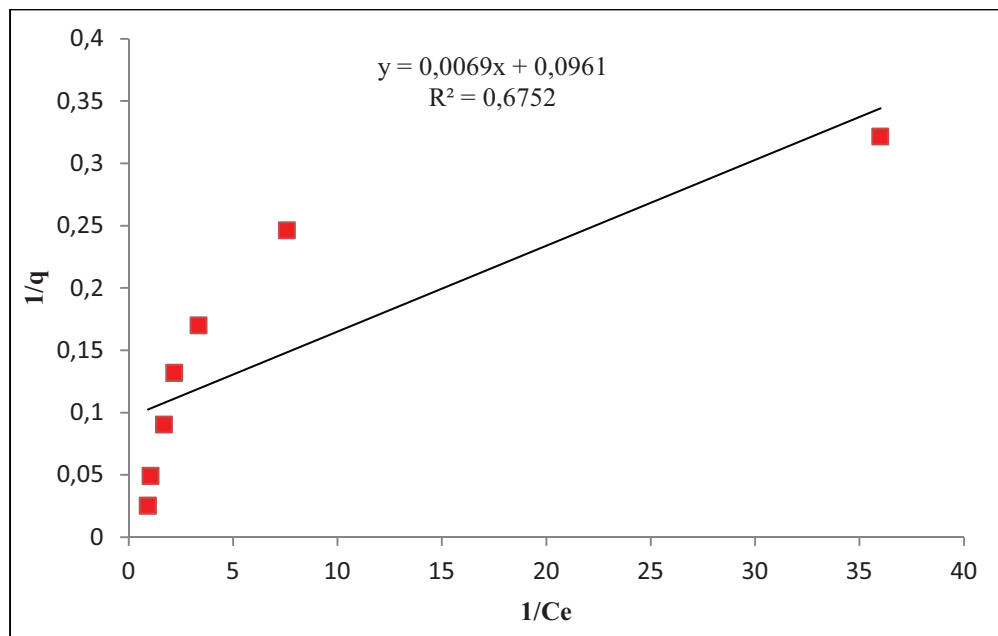
La modélisation des isothermes d'adsorption de BM et Cu sur la Z_2 et la DaY par les modèles exposés dans le chapitre III, sont représentés dans les figures suivantes :

➤ Pour le BM :

❖ La linéarisation de modèle Langmuir donne :



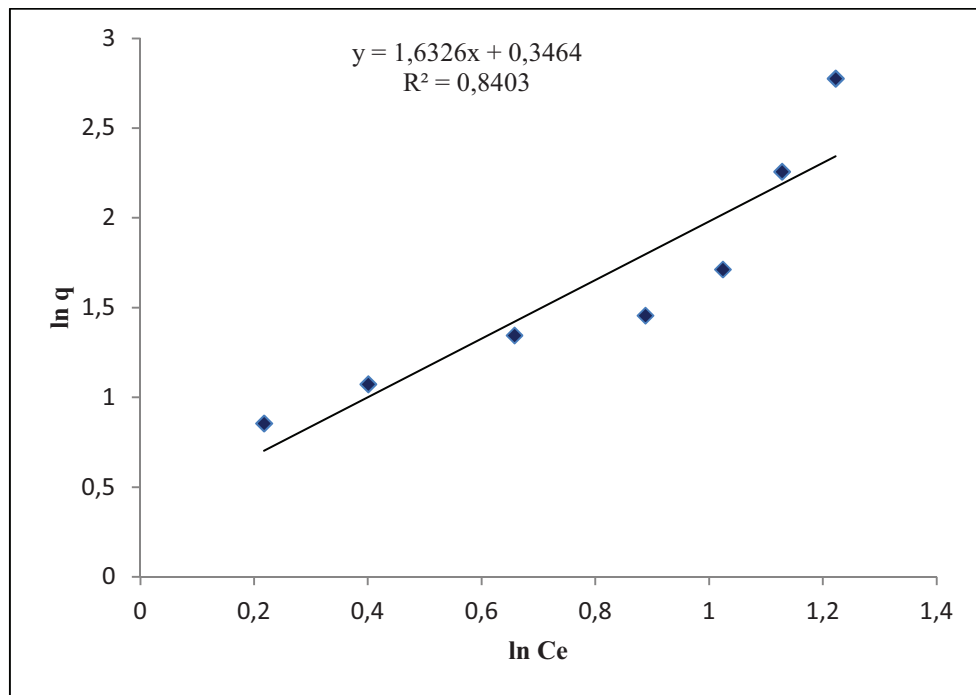
(A)



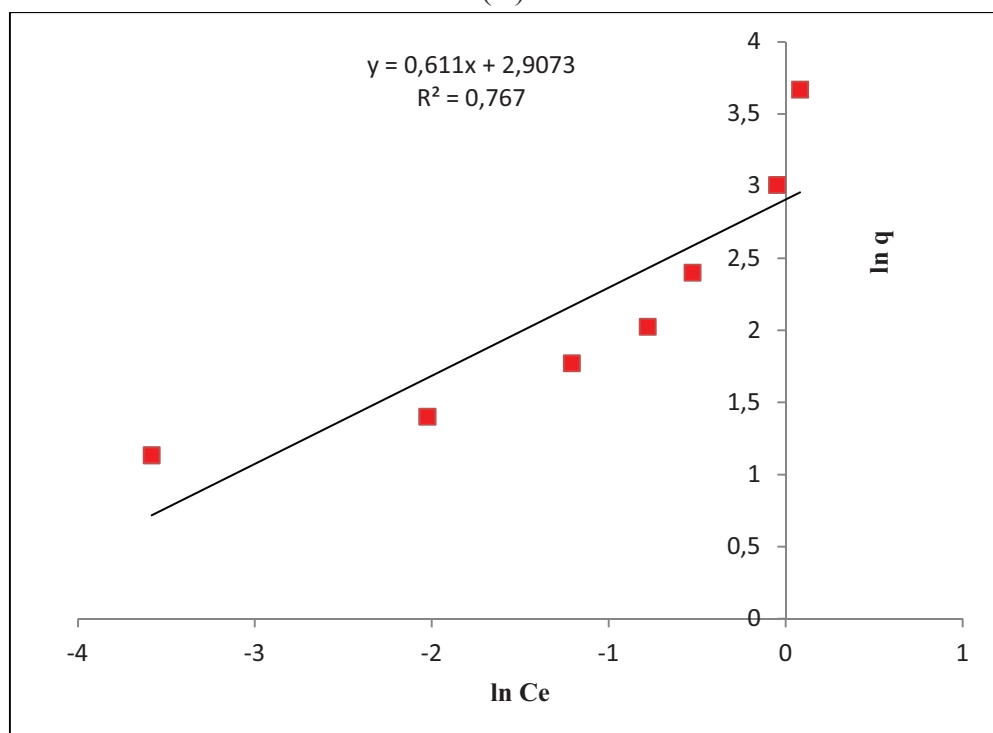
(B)

Figure V.9 : Modélisation d'isotherme de BM avec la linéarisation de modèle de Langmuir de différent adsorbants (A) :Z2 ;(B) :DaY.

❖ La linéarisation de modèle Freundlich donne :



(A)

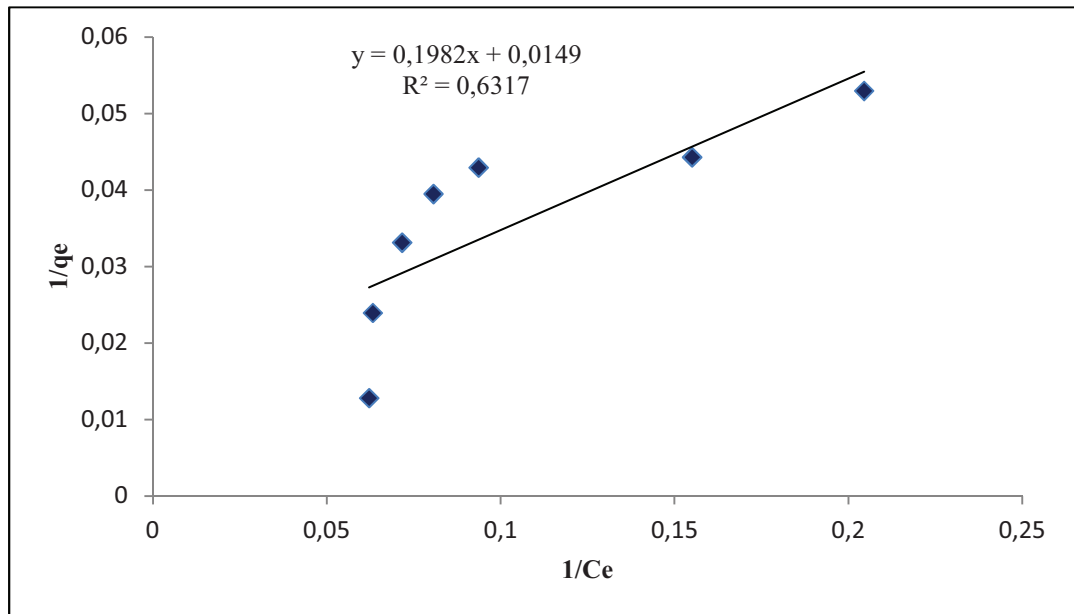


(B)

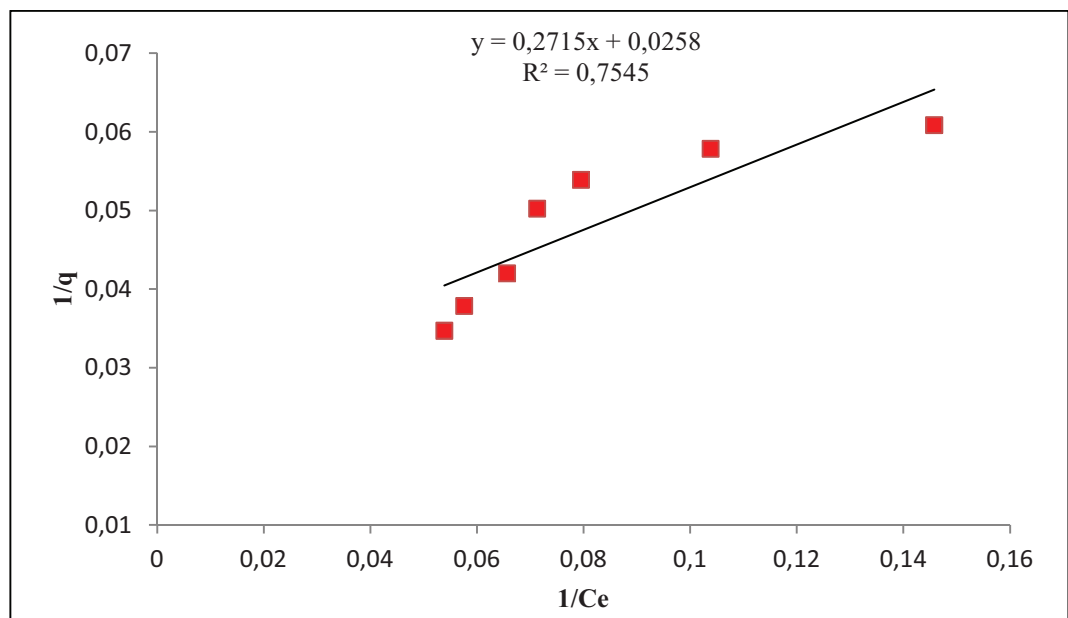
Figure V.10 : Modélisation d'isotherme de BM avec la linéarisation de modèle de Freundlich de différents adsorbants (A) :Z2 ; (B) : DaY.

➤ Pour le Cu :

❖ La linéarisation avec le modèle de Langmuir donne :



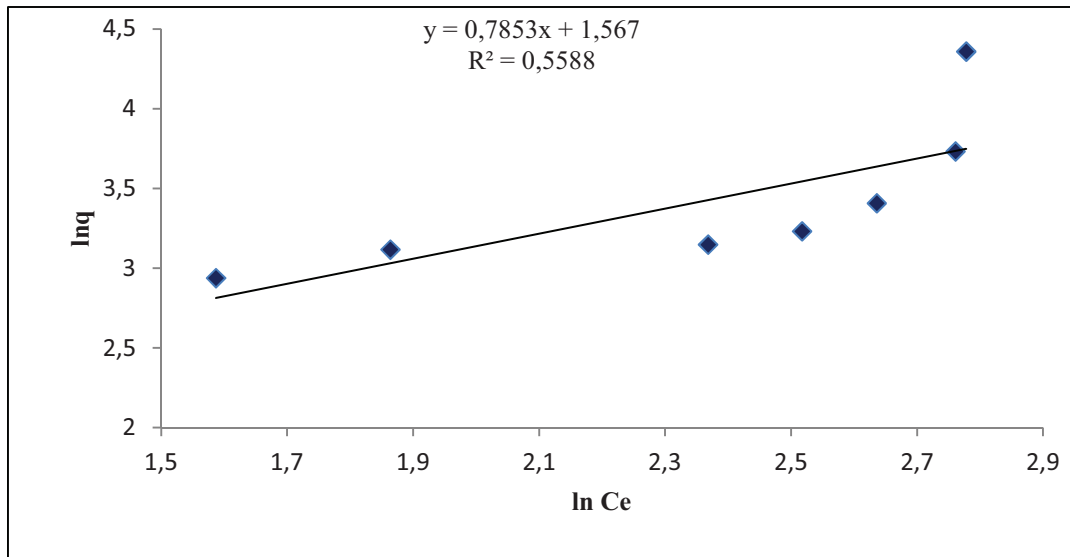
(A)



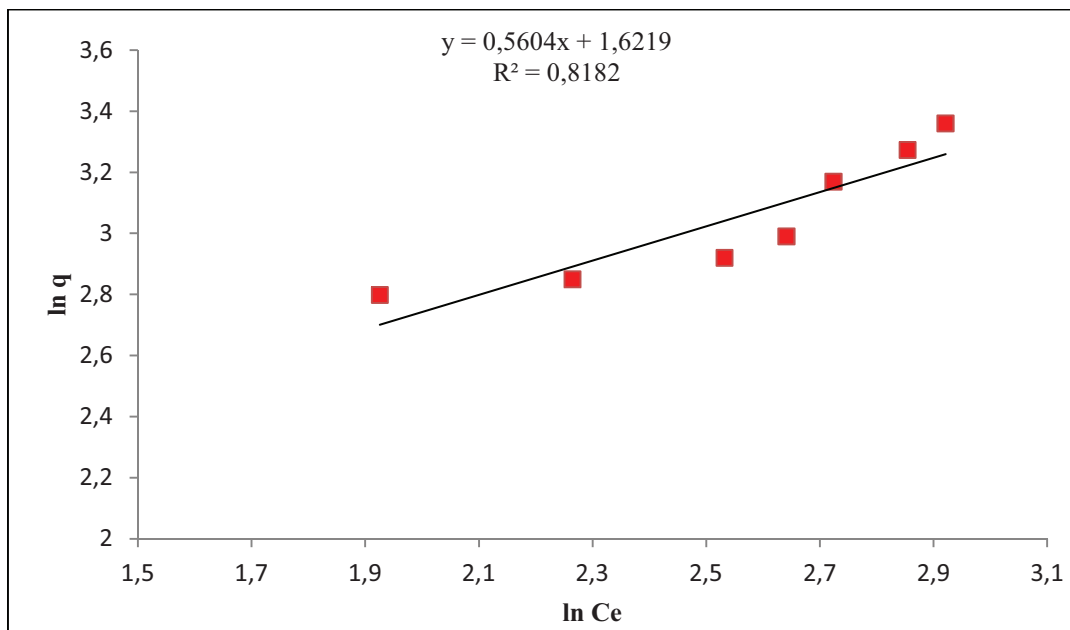
(B)

Figure V.11 : Modélisation d'isotherme de Cu avec la linéarisation de modèle de Langmuir de différents adsorbants (A) :Z2 ; (B) : DaY.

❖ La linéarisation de modèle Freundlich donne :



(A)



(B)

Figure V.12 : Modélisation d'isotherme de Cu avec la linéarisation de modèle de Freundlich de différents adsorbants (A) :Z2 ; (B) : DaY.

Tableau V.2 : Constantes des modèles d'isothermes d'adsorption du BM et Cu sur la Z₂ et la DaY.

	<i>pH</i>	<i>Langmuir</i>			<i>Freundlich</i>		
		<i>q_{max}</i> (mg/g)	<i>K</i> (L/g)	<i>R</i> ²	<i>K_F</i> (mg ¹⁻ⁿ L ⁿ /g)	<i>n</i>	<i>R</i> ²
		Le bleu de méthylène					
Z₂	5	12,345	0,125	0,935	1,413	0,612	0,840
DaY	5	10,416	16	0,678	18,301	1,636	0,767
		Le cuivre					
Z₂	5	71,428	0,070	0,631	4,792	1,273	0,558
DaY	5	40	0,092	0,754	5,058	1,785	0,808

D'après ces paramètres obtenue on constate que le modèle d'isotherme de Langmuir est favorable pour la zéolithe Z₂, par contre le modèle d'isotherme de Freundlich est favorable pour la zéolithe DaY, malgré qu'on remarque que le coefficient de corrélation est inférieur à 0,98.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail fixé initialement était la synthèse de la zéolithe Y destinés a l'élimination de certains polluants susceptibles de polluer les eaux et l'environnement. Pour préparer cette zéolithe, nous avons suivie le protocole de synthèse hydrothermal. On a modifié quelque paramètre de synthèse tel que les réactifs introduits au mélange réactionnel. vu la complexité des systèmes réactionnels, la synthèse demande Une bonne maîtrise et surtout une compréhension approfondie des mécanismes de formation (nucléation et croissance) de ces matériaux en milieu hydrothermale.

Cette synthèse nécessite des caractérisations pour caractérisé notre zéolithe, la caractérisation par diffraction des rayons X confirme la cristallinité et la pureté de zéolithe.

A fin de montrer l'efficacité de cette zéolithe synthétisé, nous avons l'appliquer dans l'adsorption d'un colorants qui est le Bleu de méthylène et un métal qui est le cuivre, ainsi on a fais une étude comparatives avec une zéolithe commercial la zéolithe Y desaluminer (DaY).

Globalement, l'étude des différents résultats d'adsorption a montré que pour une concentration initial du bleu méthylène $C_0 = 5$ mg/l les taux d'adsorption de la zéolithe Z_2 et la zéolithe DaY sont respectivement égale a 97,2 % et 96,8 %, ainsi que pour une concentration initial du cuivre $C_0 = 10$ mg/l les taux d'adsorption de la zéolithe Z_2 et la zéolithe DaY sont respectivement égale a 98,3 % et 69,9 %. D'après ces résultats on a constaté que l'adsorption dépend de la structure et l'affinité vis-à-vis adsorbant adsorbant.

L'étude comparative de modélisation de la cinétique d'adsorption relatives aux deux adsorbats à montrer que la cinétique est décrites par le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre et que la vitesse d'adsorption est réagit par l'affinité vis-à-vis adsorbant adsorbant.

L'étude des isothermes d'adsorption montre de façon claire que la capacité d'adsorption dépend fortement de la nature d'adsorbant. Dans notre cas on a trouvé que la capacité d'adsorption du Bleu de méthylène est supérieur avec la DaY par contre la capacité d'adsorption du Cuivre est supérieur avec la Z_2 .

CONCLUSION GENERALE

En perspective, nous espérons à l'avenir que ces études pourront être poursuivies en complètent ce travail avec d'autre caractérisation tel que le MEB et RMN. Ainsi donc, il est souhaitable d'effectuer les travaux suivants :

- Synthèse de zéolithe Y et granulation avec un liant inerte.
- Régénération des de la zéolithe après saturation.
- Application dans l'échange ionique.

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATION

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATION

V_0	: le volume initial
m	: la masse d'adsorbant
C_0	: la concentration initiale (mg/l)
C_e	: la concentration résiduelle (mg/l)
K_1	: La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1})
K_2	: la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre ($\text{g.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$)
q_t	: la capacité d'adsorption à l'instant t
q_e	: la capacité d'adsorption à l'équilibre
K	: la constante de l'équilibre d'adsorption de Langmuir
K_f, n	: représentent les constantes de Freundlich.
BM	: Bleu de Méthylène
Da Y	: Zéolithe Y desaluminer commerciale
Z_0	: 1 ^{ère} Zéolithe synthétisé
Z_1	: 2 ^{ème} Zéolithe synthétisé
Z_2	: 3 ^{ème} Zéolithe synthétisé
UV-Vis	: Ultra Violet-Visible
ABS	: Absorbance
DRX	: Diffraction des rayons X

ANNEXES

ANNEXE I

II.1 LA COURBE D'ÉTALONNAGE DU BM

Une série d'échantillons a été préparé en vue de l'établissement de la courbe d'étalonnage à partir de la solution mère. Cette dernière comprendra les concentrations suivantes :

10mg/L ;7mg/L; 5mg/L ; 3mg/L;1 mg/L et 0.5mg/L

L'analyse par spectrophotomètre UV-visible aux longueurs d'ondes appropriées , a donné les résultats suivants :

C mg/L	0.5	1	3	5	7	10
Abs (nm)	0.09	0.171	0.501	0.735	1.017	1.472

Ces résultats nous mènent à tracer la courbe suivante :

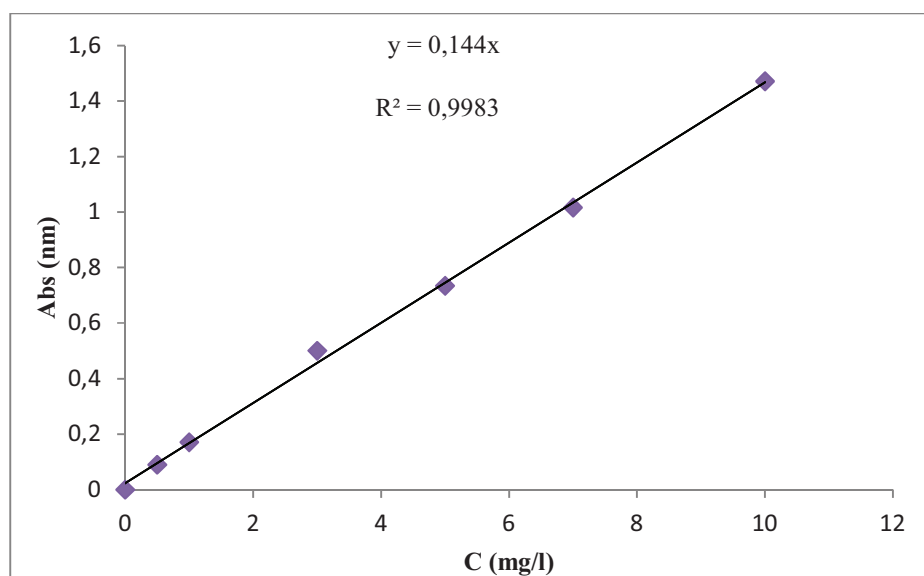


Figure I.1 : Courbes d'étalonnage de BM.

ANNEXES

II.2 LA COURBE D'ÉTALONNAGE DU CUIVRE

Une série d'échantillons a été préparé en vue de l'établissement de la courbe d'étalonnage à partir de la solution mère. Cette dernière comprendra les concentrations suivantes :

20mg/L ; 10mg/L; 4mg/L et 2mg/L

L'analyse par l'absorption atomique, avec une flamme Air/Acétylène, a donné les résultats suivants :

C_0 (mg/L)	2	4	10	20
C (mg/L)	0.023	0.041	0.101	0.213

Ces résultats nous mènent à tracer la courbe suivante :

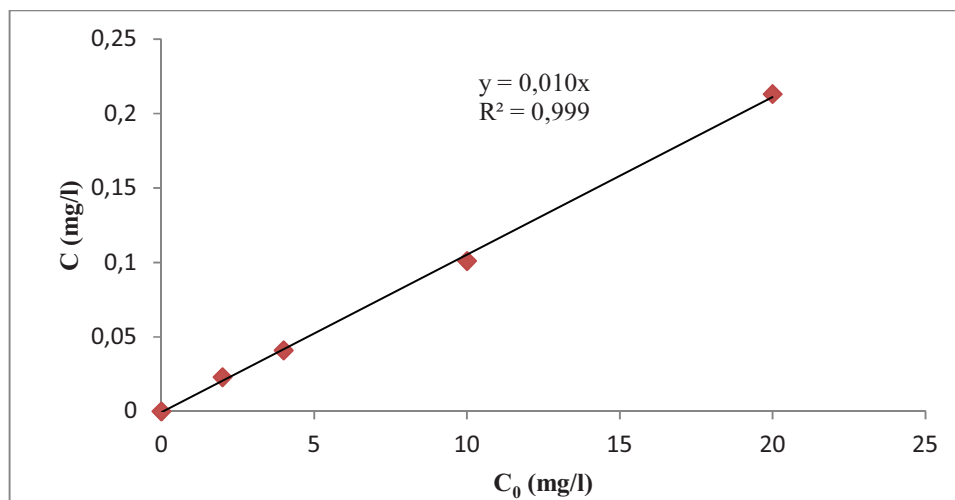


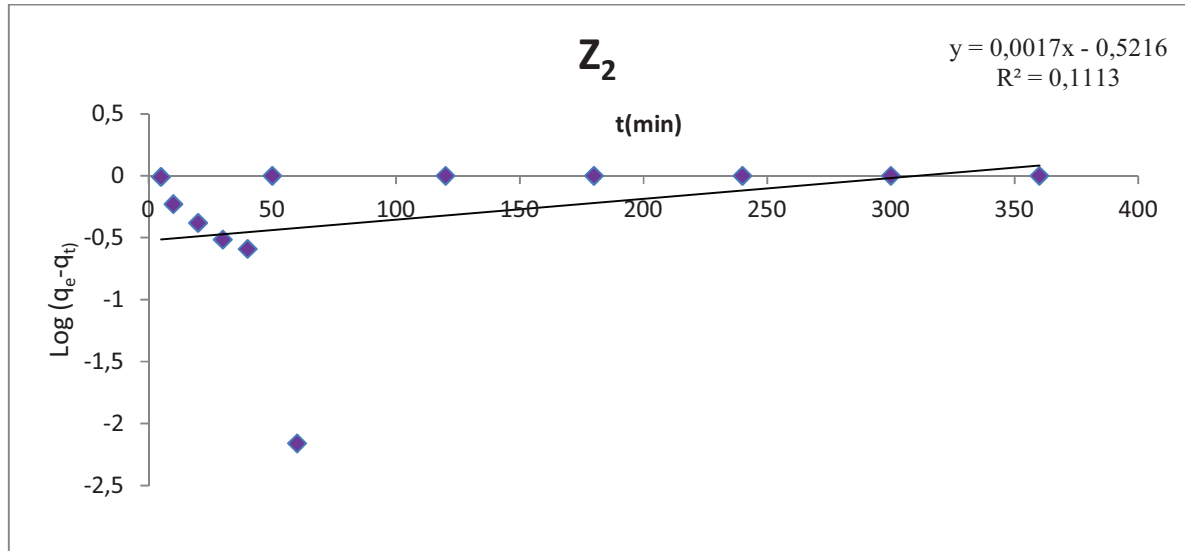
Figure I.2 : Courbes d'étalonnage de Cu.

ANNEXES

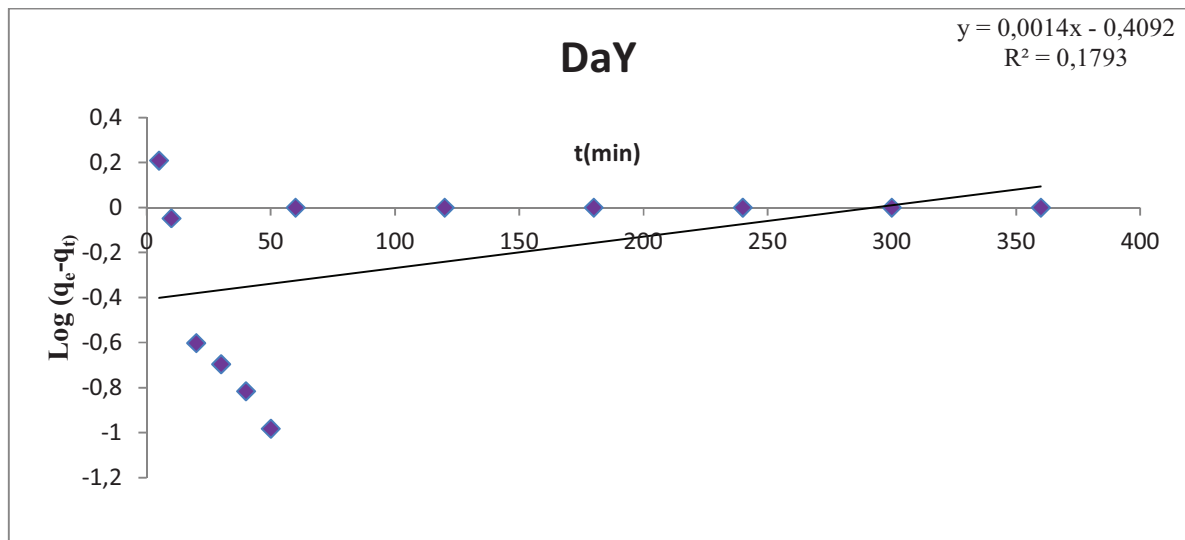
ANNEXE II

II.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

➤ Pour le BM :



(A)

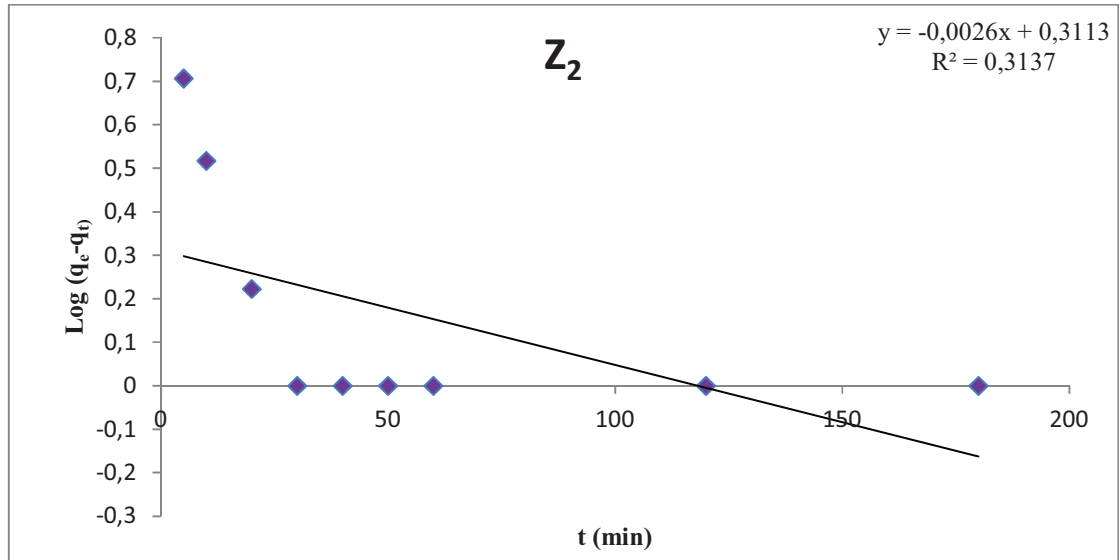


(B)

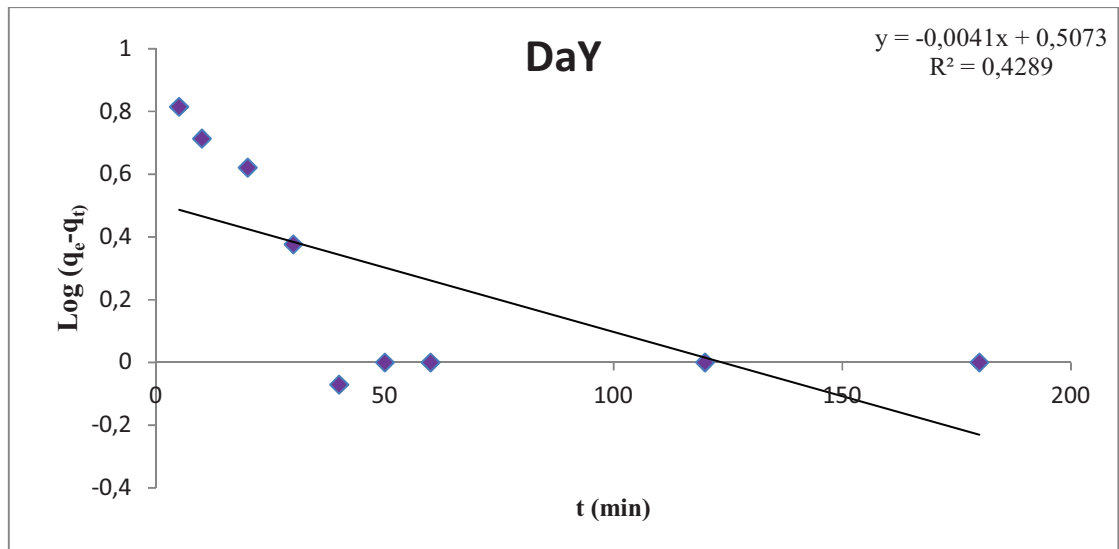
Figure II.1 : Examen d'application de modèle du pseudo premier ordre de la (A) :Z₂ et la (B) : DaY pour le BM.

ANNEXES

➤ Pour le Cu



(A)



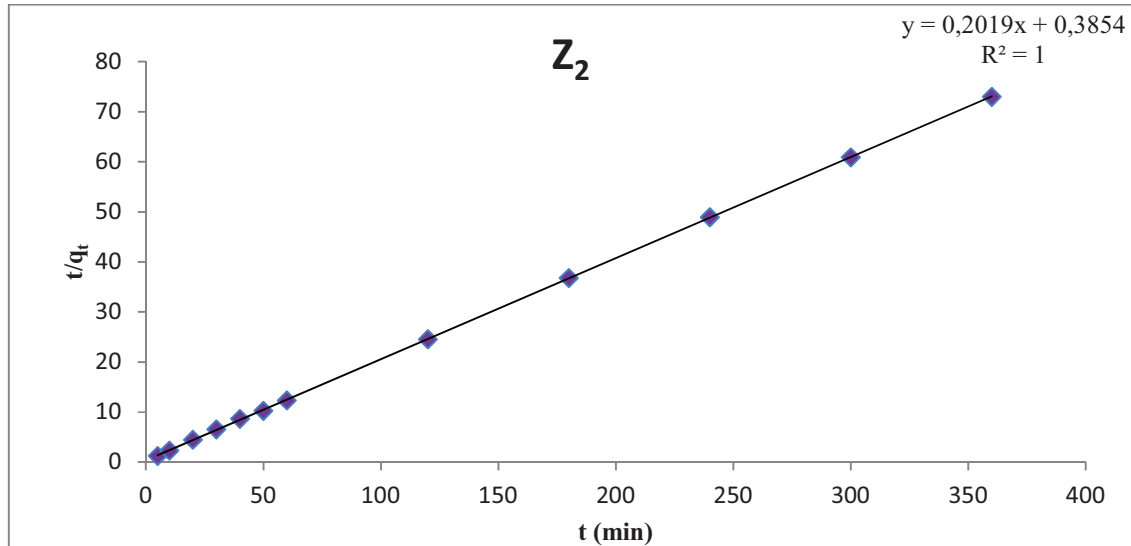
(B)

Figure II.2 : Examen d'application de modèle du pseudo premier ordre de la(A) : Z₂ et la(B) : DaY pour le Cu

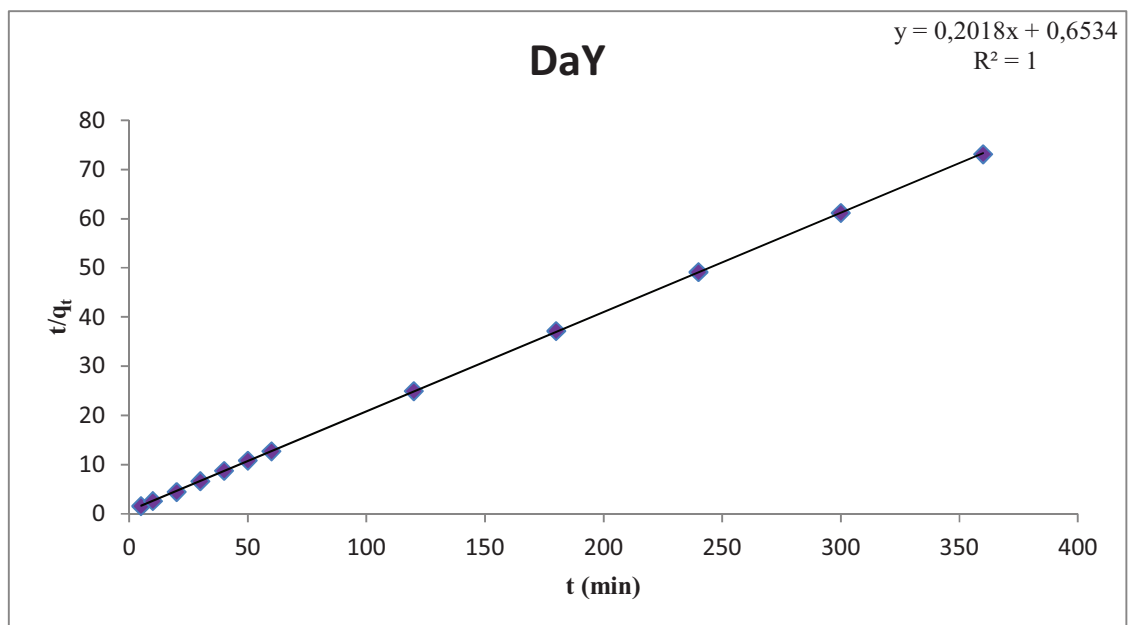
ANNEXES

II.2 Modèle de la cinétique du deuxième ordre

➤ Pour le BM



(A)

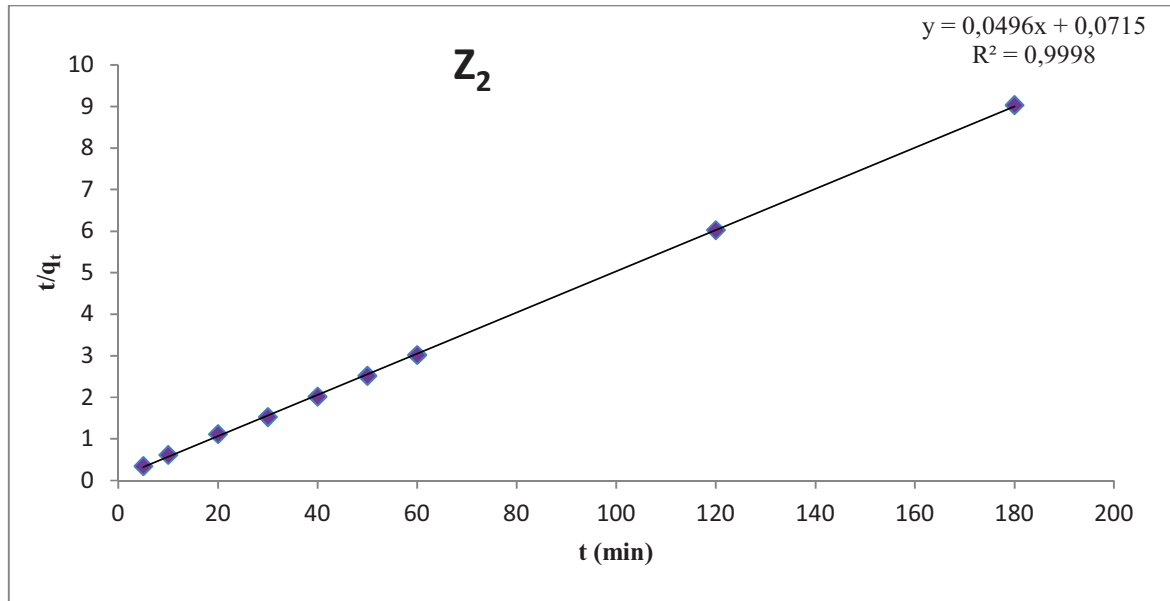


(B)

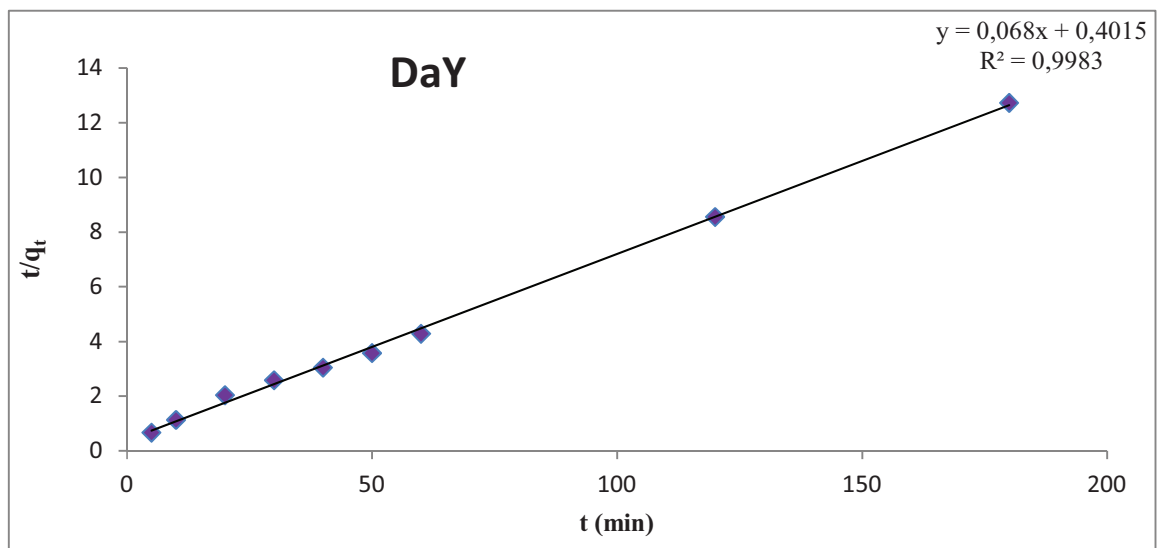
Figure II.3 : Examen d'application de modèle du pseudo-deuxième ordre de la(A) : Z₂ et la(B) : DaY pour le BM.

ANNEXES

➤ Pour le Cu :



(A)



(B)

Figure II.4 : Examen d'application de modèle du pseudo-deuxième ordre de la (A) : Z_2 et la (B) : DaY pour le Cu.

ANNEXES

ANNEXE III

LES RESULTATS DES ISOTHERMES D'ADSORPTION DU BM ET Cu SUR LA Z₂ ET LA DaY

I.1 Isothermes d'adsorption

I.1.1. Isothermes d'adsorption du BM

pH=3

	m (mg)	5	10	20	30	40	60	80
Z ₂	Ce (mg/l)	4,29	4,18	3,66	3,54	3,45	2,86	2,625
	q (mg/g)	7,08	4,09	3,33	2,43	1,93	1,78	1,48
DaY	Ce (mg/l)	1,17	0,60	0,45	0,31	0,22	0,11	0,11
	q (mg/g)	38,26	21,97	11,37	7,80	5,97	4,06	3,05

pH=5

	m (mg)	5	10	20	30	40	60	80
Z ₂	Ce (mg/l)	3,39	3,09	2,78	2,43	1,93	1,49	1,24
	q (mg/g)	16,04	9,54	5,53	4,28	3,83	2,92	2,34
DaY	Ce (mg/l)	1,08	0,95	0,59	0,45	0,29	0,13	0,02
	q (mg/g)	39,16	20,24	11,02	7,56	5,87	4,05	3,10

I.1.2. Isothermes d'adsorption du Cu

pH=5

	m (mg)	5	10	20	30	40	60	80
Z ₂	Ce (mg/l)	16,09	15,82	13,96	12,4	10,68	6,45	4,89
	q (mg/g)	78,2	41,8	30,2	25,33	23,3	22,58	18,88
DaY	Ce (mg/l)	18,56	17,36	15,24	14,03	12,58	9,63	6,86
	q (mg/g)	28,8	26,4	23,8	19,9	18,55	17,28	16,42

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J.W. Mac Bain, *The sorption of Gases and Vapors*, Rutledge (1932).
- [2] R.M. Barrer, D.A. Ibbotson, *Trans. Faraday Soc.*, 40, 206 (1944).
- [3] Khelifa, A., « Détermination des isothermes et des chaleurs isothermiques d'adsorption de divers gaz dans la zeolithe 13X échangée », Thèse de Magister, université d'Oran, (1994).
- [4] L. Itani, « Mécanismes de formation et mise en forme de cristaux zéolithiques », Thèse de doctorat université de Haute Alsace, (2010).
- [5] A.F. Cronstedt, *Akad. Handl. Stockholm*, 18 (1756) 120.
- [6] A. Dwyer, *An Introduction to Zeolite molecular sieves*, Wiley, Chichester, (1988).
- [7] Emmanuel Angot, « Etude par diffraction et absorption des rayons X de l'amorphisation sous pression dans des matériaux analogues de la silice ». *Dsm.ens.Lyon*, (2007).
- [8] C. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson (Eds.), *Atlas of zeolite framework types*, 5th Revised Edition, Elsevier, Amsterdam, (2001).
- [9] D. Drummond, A. de Jonge, L. V. C. Rees, *J. Phys. Chem.*, 87, 1967 (1983).
- [10] S. Sternberg, A. Cerbu, *rev. Roum. Chim.*, 14, 1215 (1969).
- [11] R.B. Barret, J.A. Marinsky, *J. Phys. Chem.*, 75, 85, (1971).
- [12] R.M. Barrer, A.G. Kanellopoulos, *J. Chim. Soc.* 5A, 775 (1972).
- [13] P.B. Weisz, V.J. Frilette, *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 382] [P.B. Weisz, *Erdoel und Kohle*, 18 (1965) 525.
- [14] J. Reungoat, « Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels », these de doctorat, Université de Toulouse, (2007) 85.
- [15] Milton R.M., US Patent, 2882243 et 2882244 (1953).
- [16] Lok B.M., Cannan T.R., Messina C.A., *Zeolites*, 3, 282-291 (1983).
- [17] Lobo R.F., Zones S.I., Davis M.E., *Journal of Inclusion Phenomena and*

Molecular Recognition in Chemistry, 21, 47-78 (1995).

- [18] Szostak R., « Molecular Sieves », 2nd edition, Blackie Academic & Professional, London (1998).
- [19] Guth J.L., Kessler H., Wey R., in « New developments in zeolites science and technology », Murakami Y., Ijima A., Ward J.W. (Eds.), Proc 7th Intl Zeolite Conference, Kodansha, Tokyo, 121-128 (1986).
- [20] St Claire Deville h., C. R. Acad. Sci., 54 (1862) 324.
- [21] Breck D.W. et Flanigen E.M., Abstracts, 137th Nat. Meeting of the American Chemical Society, Cleveland, Ohio, (1960), 33M.
- [22] Milton R.M. U.S. Patents 2882243 et 2882244, 1959.
- [23] Price G.D., Pluth J.J., Smith J.V. et Bennett J.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 104, (1982), 5971.
- [24] Wadlinger, R. L., Kerr, G. T., . Rosinski, E. J, Brevet US3308069 (1967).
- [25] Flanigen E. M., Bennet J. M, Grose R.W., Cohen J.P., Patton R.L., KIRCHNER R.M, SMITH J. V., *Nature*, 271, (1978).
- [26] Bibby, D.M. et Dale, M.P., *Nature*, 317, (1985), 157.
- [27] Caultet P., Guth J.L., Hazm j., Lamblin J.M. et Gies H., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 28, (1991), 345.
- [28] Delprato F., Delmotte L., Guth J.L. et Huve L., *Zeolites*, 10, (1990), 546.
- [29] Freyhardt c.C., Tsapatsis M., Lobo R.F., Balkus K.J. et Davis M.E., *Nature*, 381, (1996), 295.
- [30] Wagner P., Yoshikawa M., Lovallo M., Tsuji K., Taspatsis M. et Davis M.E., *Chem. Commun.*, (1997), 2179.
- [31] Harbuzaru B., Roux M., Paillaud J.L., Porcher F., Marichal C., Chezeau j.M. et Patarin J., *Chemistry Letters*, (2002), 616-617
- [32] Blackwell C.S., Broach R.W., Gatter M.G., Holmgren J.S., Jan D.-Y., Lewis G.J., Mezza B.J., Mezza T.M., Miller M.A., Moscoso J.G., Patton R.L., Rohde L.M., Schoonover M.W., Sinkler W., Wilson B.A. et Wilson S.T., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 42, (2003),1737.

- [33] Harbuzaru B., Paillaud J.-L., Patarin J. et Bats N., *Science*, 304, (2004), 990.
- [34] Caultet P., Guth J.L *Thèse d'état Université de Haute-Alsace*, Mulhouse F68 (1983).
- [35] Burkett S.L, Davis M.E, *J. Chem. Phys.*, 98, 4647 (1995).
- [36] B. Imelik, J.C. Vedrine (Eds.), *Les Techniques Physiques d'étude des Catalyseurs*, Technip, Paris, (1988).
- [37] B. Imelik, J.C. Vedrine (Eds.), *Catalyst Characterization, Physical Techniques for Solid Materials*, Plenum Press, New York, (1994).
- [38] F. Delannay (Ed.), *Characterization of Heterogeneous Catalysts*, Dekker, New York, (1984).
- [39] G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, (1997).
- [40] D.A. Skoog *et al.* (Eds.), *Principles of Instrumental Analysis*, Brooks/Cole,Thomson Learning, USA, 1998.
- [41] Ch. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson (Eds.), *Atlas of Zeolite Framework Types*, 5th Revised Edition, Elsevier, (2001).
- [42] M. Guisnet , F. R.Ribeiro, "Les Zéolithes Un Nanomonde Au Service De La Catalyse".EDP science ,(2006),40.
- [43] Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS: Water traitement principales and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York. (1985).
- [44] W.J. Jr. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz, *Water Res.* 25 (1991) 499-528.
- [45] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron* 31 (1980) 385-427.
- [46] Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS: Water traitement principales and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York. (1985).
- [47] W.J. Jr. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz, *Water Res.* 25 (1991) 499-528.
- [48] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla, *Langmuir* 14 (1998) 1880-1886.
- [49] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron.* 31 (1980) 33-62.
- [50] S.U. Khan, *Fundamental aspects of pollution control and environmental science* 5,

Elsevier, New York, (1980).

- [51] N. Senesi, Y. Chen. (1989) N. Senesi and Y. Chen, In: Z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin and B. Yaron, Editors, Springer-Verlag, Berlin (1989), 37–90.
- [52] F. Edeline, "Lépuration physico-chimique, théorie et technologie des eau" Ed. Cebedoc Sprl, Liège, (1998).
- [53] G. Limousin, J.-P. gaudet, L. Charlet, S. Szenknet, V. Barthèse, M. Krimissa "Sorption isotherms : a review on physical bases, modelling and measurement", Applied Geochemistry, vol. 22, (2007),294-275.
- [54] Emilian Koller, " Aide-mémoire Génie chimique ", 3^{ème} edition Dunod . paris , (2009),404.
- [55] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.
- [56] C.H. Giles, D. Smith, J. Colloid Interf. Sci. 47 (1974) 755-765.
- [57] M. Belmouden, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, (2000).
- [58] I. Langmuir _journal of the American Chemical society, 40, 1361, 1918
- [59] P. Gossart, « Contribution à l'étude des interactions de la matière organique des sols avec les métaux lourds, étude structurale et analytique de molécule modèle». Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologie de Lille, (2000).
- [60] O. Bouras, «Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation». Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2003)
- [61] James W. Moore, Inorganic contaminants of surface water, research and monitoring priorities. Spinger – verlag, New York, (1991).
- [62] Ramakrishna K.R., Viraraghavan T. Water Sci. Technol., (1997),36, 189.
- [63] Waranusantigul P., Pokethitiyook P., Kruatrachue M. Upatham E.S., Environ, (2003).
- [64] M.R. Samarghandi, M. Hadi*, S. Moayedi, F. Barjasteh Askari, «Isothermes de two-parameter de sorption orange méthylique par pinecone charbon actif dérivé», Iran.J. Environ. Health, Sci. Eng, (2009).
- [65] Orthman J., Zhu H.Y., Lu G.Q. Purif. Technol., 31, sep (2003), 53–59.
- [66] Ghosh D., Bhattacharyya K.G. Appl. Clay Sci., 20, (2002),295.

- [67] Atun G., Hisarli G., Sheldrick W.S., Muhler MJ. *Colloid Interface Sci.*, 261, . (2003) 32–39.
- [68] Gürses A., Bayrakçeken S., Doymu K. , Gülaboglu M. , *S. Fuel Process. Technol.*, (1995), 45, 75.
- [69] Cione A.P.P., Neumann M.G., Gessner F. J. *Colloid Interface Sci.*, (1998),198, 106.
- [70] Mckay G., Porter J.F., Prasad G.R. *Water Air Soil Pollut.*, 114(3–4), (1999) 423–438.
- [71] D.M Ginter, A.T. Bell, C.J. Radke, *Synthesis of Microporous Materias*, Vol. I, *Molecular Sieves*, M.L. Occelli, H.E. Robson (eds), Van Nostrand Reinhold, New York, (1992), 6.
- [72] T. Kuzniatsova et al.«Zeta potential measurements of zeolite Y» *Microporous and Mesoporous Materials*,USA, 103 (2007) 102–107.