
RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ SAAD DAHLAB BLIDA -1-



FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE CHIMIE

OPTION CHIMIE ORGANIQUE

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE MASTER EN CHIMIE ORGANIQUE

PAR :

M_{elle} : **BENSALMA ROMAÏSSA** *M_{elle}* **SAIDI RIHAB**

THÈME

**ÉTUDE DE LA CAPACITÉ D'ADSORPTION DES POLLUANTS
ORGANQUES SUR DES MATÉRIAUX MÉSOPOREUX**

SOUTENU LE 14/07/2022 : DEVANT LE JURY

- **MR S.BOUMESSAIDIA**
- **MR A.BELAFRIEKH**
- **MR N.CHAOUATI**

PROMOTEUR

PRÉSIDENT

EXAMINATEUR

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, nous remercions Dieu de tout le courage qu'il nous a donné pour réaliser et d'achever ce modeste travail.

Nous remercions notre encadreur monsieur BOUMSSADIA SELMEN pour son encadrement, sa disponibilité et son aide, Merci encore.

Nous tenons à remercier monsieur Belfriekh d'accepter d'être président de jury de notre soutenance.

Merci aussi à monsieur Chaouati d'avoir accepté de juger ce travail.

Nous aimerions également remercier les enseignants du Département de chimie de l'Université de BIDA-1- pour leur aide durant nos études universitaires.

Merci à tous, nos familles, nos amis, Merci pour tout ce que vous faites pour nous

DÉDICACES

ICI S'ACHÈVE MA CARRIÈRE UNIVERSITAIRE. GRÂCE À DIEU.
D'ABORD, JE DÉDIE MON DIPLOME À CELUI QUI M'A SOUTENU
TOUT AU LONG DE MA VIE, QUI N'A PAS REJETÉ MA DEMANDE UN
JOUR, ET QUI DIT TOUJOURS QU'IL EST SATISFAIT DE MOI DANS CE
MONDE ET DANS L'AU-DELÀ. , ET QUI ATTENDAIT CES MOMENTS
POUR PARTAGER MES JOIES, MON PÈRE, QUE DIEU LUI FASSE
MISÉRICORDE. ET JE LE DÉDIE À MA CHÈRE MÈRE ET MA FAMILLE,
À TOUS MES AMIS QUI ONT PARTAGÉ MA JOIE ET MA PEINE.

JE REMERCIE DIEU POUR M'AVOIR DONNÉ LE COURAGE, LA
PATIENCE ET LA VOLONTÉ POUR ACCOMPLIR CE TRAVAIL.

JE DÉDIE CE MODESTE TRAVAIL À MES TRÈS CHERS PARENTS QUI
ONT TOUJOURS ÉTÉ AUPRÈS DE MOI DANS TOUTES LES
CIRCONSTANCES, AINSI QUE LEUR SOUTIEN MORAL QUI M'A
PERMIS D'ARRIVER À CE STADE. PUISSE DIEU TOUT PUISSANT,
VOUS BÉNISSE ET VOUS GARDE EN BONNE SANTÉ.

À TOUS CE QUI ME SONT CHERS : MES DEUX FRÈRES, MA
FAMILLE AINSI QUE MES AMIS, SANS VOTRE SUPPORT, AIDE ET
ENCOURAGEMENT CE TRAVAIL N'AURAIT JAMAIS VU LE JOUR.
J'IMPLORE DIEU QU'IL VOUS APPORTE BONHEUR ET SANTÉ.

RÉSUMÉ :

L'objectif principal de cette étude est la préparation d'un matériau mésoporeux MCM-41 et un charbon mésoporeux CMK-3M, pour l'adsorption de 4-NP et VM contenus dans les eaux usées.

Le matériau mésoporeuse de type MCM-41 et le charbon de type CMK-3M ont été synthétisée selon le mécanisme d'auto assemblage coopératif (CTM), et caractérisés par la détermination de point de charge nulle pzc en utilisant, la diffraction des rayons X et par adsorption/désorption d'azote à 77K. Puis étudié la cinétique et isotherme d'adsorption des colorants.

L'étude a prouvé l'efficacité du CMK-3M et du MCM-41 pour éliminer les colorants et les polluants.

mots clés : Adsorption, matériaux mésoporeux, polluants.

الملخص :

الهدف من هذه الدراسة هو إعداد مادة MCM-41 وكربون متوسط الحجم CMK-3M لامتناس VM و NP-4 الموجودة في المياه الصالحة للاستخدام.

تم موليف المواد ميسوبوروس MCM-41 وكربون CMK-3M وفقا للالية التجميع الذاتي التعاوني. وتتميز نقطة الصفر من تهمة. حيود الاشعة السينية والامتزاز ازوت/ الامتزاز في 77ك. يتم اختبار المواد التي أعدت بعد ذلك مع دراسة الحركية والامتزاز متساوي الحرارة من الاصباع.

يتميز أيضا بحيود الأشعة السينية الذي يظهر أن المادتين مرتبتان ولديهما هيكل سداسي.

BET يدل على ان MCM-41 CMK-3M و تمتلك قطر المسام من 1.91 نانومتر و 2.42 نانومتر على التوالي. تتبع نمذجة الامتزاز الحركي الزائفة من الدرجة الثانية. نفس الامتزاز متساوي الحرارة يتبع نموذج فروندايش ولانغموير.

و تثبت الدراسة كفاءة CMK-3M و MCM-41 للقضاء على الاصباع و الملوثات الكلمات المفتاحية: المتزاز. المواد المتوسطة. الملوثات

ABSTRACT

The goal of this study is the preparation of a mesoporous material MCM-41 and a mesoporous carbon CMK-3M for the 4-NP and VM adsorption that is contained in usable waters.

The MCM-41 mesoporous materials and CMK-3M carbon were synthesized according to cooperative self assembly mechanism, and characterized by the zero point of charge, the X rays diffraction and by Azote adsorption / desorption in 77K. The material prepared is afterwards tested with a kinetic study and the adsorption isothermal of dyes.

It is also characterized by X-ray diffraction which shows that the two materials are of order and have a hexagonal structure.

The BET shows that the MCM-41 and the CMK-3M possess the pore diameter of 1.91nm and 2.42nm respectively. The kinetic adsorption modeling follows the second order pseudo. Same as adsorption isothermal follows the Freundlich and Langmuir's model.

The study proves the efficiency of CMK-3M and MCM-41 to eliminate the dyes and the pollutants.

Key words : Adsorption, Mesoporous Materials, Pollutant.

LISTE DES ABRÉVIATIONS

C_0 : Concentration initiale en soluté

C_e : Concentration de soluté à l'équilibre

q_e : Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre

m : masse d'adsorbant

V : volume de la solution

Q_e : capacité d'adsorption

$R(\%)$: Le rendement d'élimination

t : temps

4 – NP : 4 – NitroPhenol

VM : Vert de malachite

pH : potentiel hydrogène

PZC : point de charge nulle

HCl : Acide chlorhydrique

NaCl : chlorure de sodium

NaOH : hydroxyde de sodium

TEOS : Orthosilicate de tétraéthyle

CTAB : bromure de cetyltriméthylammonium

LA LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I :

Figure I.1 : Structure du colorant azoïque	7
Figure I.2 : La molécule anthraquinone	7
Figure I.3 : Structure de l'indigo	8
Figure I.4 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène	8
Figure I.5 : Structure de phtalocyanine de cuivre	8
Figure I.6 : Structure moléculaire d'un colorant nitrosé	9
Figure I.7 : Molécule du triphénylméthane	9
Figure I.8 : Méthode de synthèse des Zéolithes	11
Figure I.9 : Trois membres de la famille M41S (a) MCM-41, (b) MCM-48, (c) MCM-50	14
Figure I.10 : Classification des matériaux poreux selon IUPAC	15
Figure I.11 : Classification des tensioactifs selon la tête hydrophile. De haut à bas : anionique, cationique, zwitterionique, non-ionique	15
Figure I.12 : Mécanisme transcriptif LCT	17
Figure I.13 : Mécanisme d'auto assemblage coopératif CTM proposé par Mobil	17
Figure I.14 : Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide	19
Figure I.15 : Les différentes étapes de transfert d'un adsorbant lors de son adsorption sur un adsorbant poreux, d'après Crini et Badot (2010)	19
Figure I.16 : Schéma de l'adsorption physique	20
Figure I.17 : Classes des isothermes d'après Giles et al	24

CHAPITRE II

Figure II.1 : Schéma général de synthèse du matériaux mésoporeux MCM-41	33
Figure II.2 : Schéma général de la synthèse du charbon mésoporeux CMK-3M	34
Figure II.3 : Point isoélectrique des adsorbants	35
Figure II.4 : Diffractogramme aux rayons X de MCM-41 et CMK-3M aux petits angles	36
Figure II.5 : Shématisation de l'arrangement des pores	37
Figure II.6 : Images d'analyses par microscopie électronique à balayage	38
Figure II.7 : Courbes d'isothermes d'adsorption/désorption d'azote	38
Figure II.8 : Courbes d'isothermes d'adsorption/désorption d'azote	39

CHAPITRE III :

Figure III.1 : Cinétiques d'adsorption du 4-NP et VM sur (CMK-3M et MCM-41)	46
Figure III.2 : Modèle non-linéaire du pseudo-premier ordre du 4-NP sur CMK-3M et MCM-41	47
Figure III.3 : Modèle non-linéaire de pseudo premier ordre du VM sur CMK-3M et MCM-41	48
Figure III.4 : Modèle non-linéaire de pseudo deuxième ordre du 4-NP sur CMK-3M et MCM-41	49
Figure III.5 : Modèle non-linéaire de pseudo deuxième ordre du VM sur CMK-3M et MCM-41	49
Figure III.6 : Isotherme d'adsorption de 4-NP sur le charbon synthétisé CMK-3M	51
Figure III.7 : Isotherme d'adsorption de VM sur le charbon synthétisé CMK-3M	51
Figure III.8 : Isothermes d'adsorption de VM Sur MCM-41	52
Figure III.9 : Isothermes d'adsorption de 4-NP Sur MCM-41	52

Figure III.10 : Modèle de LANGMUIR isotherme d'adsorption de 4-NP sur le charbon mésoporeux CMK-3M	53
Figure III.11 : Modèle de LANGMUIR d'adsorption de VM sur CMK-3M	54
Figure III.12 : Modèle de LANGMUIR d'adsorption de VM sur MCM-41	54
Figure III.13 : Modèle de LANGMUIR d'adsorption de 4-NP sur MCM-41	55
Figure III.14 : Modèle de FREUNDLICH d'adsorption de 4-NP sur charbon mésoporeux CMK-3M	56
Figure III.15 : Modèle de FREUNDLICH d'adsorption de VM sur CMK-3M	57
Figure III.16 : Modèle de FREUNDLICH d'adsorption de VM sur MCM-41	57
Figure III.17 : Modèle de FREUNDLICH d'adsorption de 4-NP sur MCM-41	58

LA LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	6
Tableau I.2 : Comparaison de propriétés entre les deux types	20

CHAPITRE II

Tableau II.1 : Les réactifs utilisés lors de la synthèse des adsorbants	31
Tableau II.2 : Propriétés structurales des silices et des charbons synthétisés	37
Tableau II.3 : Les différentes valeurs de surface spécifique et le diamètre et le volume de pore	40
Tableau II.4 : Paramètre structuraux des matériaux mésoporeuses obtenus par association DRX-adsorption/désorption d'azote	40

CHAPITRE III

Tableau III.1 : Caractérisation physico-chimique de 4-nitrophénole	43
Tableau III.2 : Caractérisation physico-chimique du VM	44
Tableau III.3 : Paramètre cinétique non linéaire de deux pseudo premier et deuxième ordre	50
Tableau III.4 : Paramètre de l'isotherme non linéaire de modèle de LANGMUIR	56
Tableau III.5 : Paramètre de l'isotherme non linéaire de modèle de FREUNDLICH	58

SOMMAIRE

Remerciement.

Dédicace.

Résumé.

Liste des abréviations.

Liste des figures.

Liste des tableaux.

Introduction générale.

CHAPITRE I : RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

I. LES POLLUANTS CHIMIQUE ET COLORANT	4
1. LES POLLUANTS CHIMIQUES	4
1.1. POLLUTION CHIMIQUE D'ORIGINE ORGANIQUE	4
2. LES COLORANTS	5
2.1. HISTORIQUE	5
2.2. CLASSIFICATION DES COLORANTS	6
2.2.1. LES COLORANTS AZOÏQUE	7
2.2.2. LES COLORANTS ANTHRAQUINONIQUE	7
2.2.3. LES COLORANTS INDIGOÏDES	7
2.2.4. LES COLORANTS XANTHÈNES	8
2.2.5. LES COLORANTS PHTALOCYANINES	8
2.2.6. LES COLORANTS NITRÉS ET NITHANES	9
2.2.7. LES COLORANTS TRIPHENYLMETHANOL	9
II. LES MATÉRIAUX ADSORBANT	9
1. LES CHARBONS ACTIFS	10
2. LES ZÉOLITES	10
3. LES ALUMINES ACTIVÉES	11

4. LES GELS DE SILICE	12
5. LES ADSORBANTS NATURELS ET BIOADSORBANTS	12
III. LES MATÉRIAUX POREUX	12
1. GÉNÉRALITÉ	12
2. SILICES MÉSOPOREUSES	13
3. LES TENSIONS ACTIFS	15
4. LES MÉCANISMES DE FORMATION DES MATÉRIAUX MÉSOPOREUX	16
IV. ADSORPTION	18
1. HISTORIQUE	18
2. DEFINITION	18
3. MÉCANISME D'ADSORPTION	18
4. NATURE DE L'ADSORPTION	19
A. ADSORPTION CHIMIQUE	19
B. ADSORPTION PHYSIQUE	20
5. PARAMÈTRE AFFECTANT L'ADSORPTION	21
A. FACTEUR CARACTÉRISATION L'ADSORBANT	21
B. FACTEUR CARACTÉRISANT L'ADSORBAT	21
6. UTILISATION INDUSTRIELLE DE L'ADSORPTION	21
V. APPLICATION	22
1. LES ISOTHERMES D'ADSORPTION	22
1.1. CLASSIFICATION DES ISOTHERME D'ADSORPTION	23
1.2. MODÈLES D'ISOTHERMES	24
2. CINÉTIQUE D'ADSORPTION	25
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	
CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION	
I . PRÉPARATION DES ADSORBANTS	31

1. LES RÉACTIFS	31
2. SYNTHÈSE DE MCM-41	31
A. Méthodologie	31
B. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL	33
3. SYNTHÈSE DE CMK-3M	33
A. Méthodologie	33
B. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL	34
II. CARACTÉRISATION	35
1. DÉTERMINATION DES FONCTION DE SURFACE	35
1.1. LE pH DE POINT DE CHANGE NULLE (pH _{pzc})	35
1.2. DÉTERMINATION DU PH ISOÉLECTRIQUE (PH_{PZC})	35
2. ANALYSE PAR DIFFRACTOMÉTRIE DE RAYONS X	36
3. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE	38
4. ADSORPTION ET DÉSORPTION D'AZOTE À 77K	39
5. EPAISSEUR DES MURS	40
RÉFÉRENCE BIBLIOGRAPHIQUE	
Chapitre III : APPLICATION A L'ADSORPTION	
I. APPLICATION DES ADSORBANTS PRÉPARÉS À L'ÉLIMINATION DE COLORANT	43
1. CHOIX DE COLORANTS (4-NP, VM)	43
2. PRÉPARATION DES SOLUTIONS	44
3. SPECTRE ABSORPTION EN UV-VISIBLE	44
4. ETALONNAGE DES SOLUTIONS	44

II. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL	45
1. CINÉTIQUE D'ADSORPTION	45
A. MODÉLISATION DE LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION	45
2. ISOTHERMES D'ADSORPTION	45
III. RÉSULTATS DE L'ÉTUDE D'ADSORPTION DE 4-NP ET VM	45
1. LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION	45
A. MODÉLISATION DE LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION	47
2. ISOTHERME D'ADSORPTION	51
A. MODÉLISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION	53
CONCLUSION	59
RÉFÉRENCE BIBLIOGRAPHIQUE	
CONCLUSION	61

INTRODUCTION GENERALE

L'industrie recouvre pratiquement tous les travaux humains, elle présente des avantages dans le développement économique, mais d'autre part elle constitue une menace sérieuse pour la santé humaine et son environnement surtout avec le développement technologique et les différents produits synthétisés.

L'environnement est influencé par la pollution dans ses différents compartiments (l'eau, l'air et le sol) causés par les déchets organiques et leurs sous-produits [1]. Les polluants organiques sont des substances organiques qui se caractérisent par la toxicité, les conséquences de ces polluants varient selon le type : persistant et biodégradable [2].

Les colorants sont des substances qui se dissolvent dans un milieu, forment un mélange homogène et changent leur couleur. Ils ont pour capacité l'absorption des rayonnements lumineux dans le spectre visible. Ils diffèrent selon la nature naturelle ou synthétique et la structure organique et inorganique. Certaines études ont révélé que les colorants peuvent avoir des effets nuisibles sur la santé humaine.

Pour nettoyer ou diminuer cette contamination il y'a pour solution l'adsorption sur les charbons. Il existe plusieurs types de charbon, le charbon actif par exemple est efficace mais coûte très cher et provoque une contamination retardée. Les chercheurs de l'industrie Mobil Oil ont découvert comme alternative les charbons mésoporeux, qui sont moins toxique et économique aussi. Les efforts pour synthétiser ces matériaux de silice mésoporeux ont abouti à une large gamme de matériaux avec des structures de pores, des diamètres de pores, des stabilités et des capacités d'adsorption différentes [3,4].

Ce mémoire est structuré en trois chapitres.

Le premier chapitre présente des données bibliographiques concernant les polluants chimiques et colorants, les matériaux adsorbants, ainsi que le phénomène d'adsorption et les adsorbats.

Le deuxième chapitre est consacré à la préparation et la caractérisation.

Le dernier décrit l'application d'adsorption en deux expériences cinétique et isotherme.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. A . M.Seghier , Synthèse d'un charbon actif à base de grignons d'abricot pour la dépollution des eaux usées , thèse Magister , université Mohamed Boudiaf d'Oran 2010.
 2. Ritter, L , Les polluants organiques persistants. Rapport d'évaluation, Réseau Canadien des Centres de Toxicologie, Canada, 1996.
 3. Bouyahia,F , Synthèse et modification d'un matériau mésoporeux type MCM-48 ; Application à l'adsorption d'un polluant organique , thèse Magister , université Mohamed Boudiaf d'Oran 2013.
 4. Boumessaidia, S , Elimination of cobalt (II) by adsorption on mesoporous materials and carbons of types SBA-15, CMI-1. Algerian Journal of Environmental Science and Technology, 2019.
-

CHAPITRE 1



RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

I. LES POLLUANTS CHIMIQUE ET COLORANT

Il y a trois source de pollution principales de l'environnement qui sont : la production de l'énergie, les activités industrielles et l'agriculture intensive moderne. L'activité industrielle est une activité de production dans laquelle l'homme utilise certains des éléments de production, visant à produire de nouveaux matériaux, ou à rendre les matières premières existantes plus utiles ou plus précieuses pour l'homme. Et cet élément de production représente la source de la pollution, par exemples d'opération polluantes : la transformation des aliments, l'extraction et la transformation du phosphate, la transformation du papier, les matériaux de construction, la production d'énergie et les textiles [1].

1. LES POLLUANTS CHIMIQUES

Les dérivés du pétrole, les solvants, les insecticides et autres métaux lourds sont les contaminants chimiques les plus courants. Ce phénomène est intimement lié au degré d'industrialisation et à la quantité de produits chimiques utilisés. Les hydrocarbures comme le pétrole et ses dérivés, les métaux lourds de base dans les batteries, l'éther tert-butylique méthylique (MTBE), les herbicides et les insecticides couramment pulvérisés sur les cultures industrielles et monocultures et les cultures organochlorées produites par l'industrie sont les principaux contaminants du sol. En outre, des quantités importantes de déchets provenant des villes sont enfouies dans des décharges et des éco-ceintures. Lorsque cette contamination entre en contact avec des sources d'eau potable, elle peut causer de graves problèmes de santé [2].

La pollution est divisée en deux types : biodégradable et non biodégradable.

- La pollution non biodégradable. Les minéraux et certains produits chimiques organiques, comme les composés aromatiques, sont des exemples de contaminants non biodégradables.
- L'azote organique et les composés phosphoriques sont des exemples de produits chimiques biodégradables.

1.1 POLLUTION CHIMIQUE D'ORIGINE ORGANIQUE

La pollution organique de l'eau provenant des eaux domestiques et des industries agroalimentaires provoque une surconsommation de l'oxygène nécessaire à la dégradation de la matière organique et peut entraîner par conséquent l'élimination de l'écosystème aquatique

[3]. Parmi les polluants chimiques organiques énumérés, ce type de pollution contribue de façon importante à la contamination de l'eau comme [4]:

Hydrocarbure : Ils contribuent considérablement à la contamination de l'eau. Ils peuvent provenir de diverses sources, y compris la pollution du sol (due au transport terrestre, aux fuites de réservoirs, etc.) qui atteint les rivières, ou la pollution marine (déballage des bateaux pétroliers, plates-formes pétrolières, etc.). Les fuites de pétrole causées par de grandes catastrophes très visibles ne représentent qu'une infime partie du problème. Les déversements de pétroliers (déchargements sauvages), qui sont réguliers, déversent beaucoup plus de pétrole dans les mers et les océans. D'autre part, la contamination par des hydrocarbures en points lourds n'est pas courante, pas seulement en mer, comme le montrent les fameux déversements de pétrole causés par les catastrophes de grands pétroliers, mais aussi sur terre [5].

Phénol : C'est un noyau aromatique de benzène (hydrocarbure aromatique) plus une fonction hydroxyle composent le phénol. C'est la molécule la plus basique de la famille des phénols. Dans la littérature, c'est aussi l'un des contaminants aromatiques les plus courants.

Pesticides : Les pesticides (insecticides, raticides, fongicides et herbicides) sont des composés chimiques toxiques utilisés par les agriculteurs pour lutter contre les animaux (insectes, rongeurs) ou les plantes (champignons, mauvaises herbes) qui nuisent aux plantations.

Les pesticides sont actuellement une cause majeure de pollution diffuse dans toutes les eaux continentales, y compris les rivières, les eaux souterraines et les zones côtières [6]. Les effets nocifs des pesticides sont appelés "pesticides agricoles" et sont liés aux caractéristiques suivantes : Accumulation dans les systèmes alimentaires en raison de la persistance et de la stabilité chimique, l'équilibre naturel est rompu.

2. LES COLORANTS

2.1 HISTORIQUE

Les teintures ont été utilisées dans pratiquement tous les aspects de notre vie quotidienne depuis la nuit des temps pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, entre autres. Les colorants naturels ont été utilisés jusqu'au milieu du XIXe siècle [7].

Depuis la découverte de la "mauvéine" par Perkin en 1856 et la découverte de la fuchsine par Verguin en 1858, l'industrie des colorants synthétiques s'est développée et divers colorants ont été fabriqués. Il y a actuellement plus de 10 000 personnes qui travaillent dans la production industrielle [8], ce qui nécessite la création d'un système de classification. Il s'agit de l'échelle de teinte (C.I.). Chaque colorant disponible dans le commerce est classé selon son nom d'indice de couleur dans ce système (C.I.). La formule chimique, la couleur et le grade, ainsi que sa résistance à la lumière, aux solvants, à la chaleur et à divers agents chimiques, sont expliqués, ainsi que ses principaux domaines d'application.

La capacité des produits chimiques colorants à absorber le rayonnement visible est ce qui les distingue (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée est le résultat de l'absorption d'énergie sélective par des groupements particuliers d'atomes appelés groupes de chromophores par réflexion sur un corps, transmission ou diffusion [8]. Un colorant a des chromophores (groupes chimiques qui lui donnent de la couleur) et des auxochromes (groupes chimiques qui lui permettent d'être fixé). Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau I.1

Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

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

2.2. CLASSIFICATION DES COLORANTS

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [9]

2.2.1. LES COLORANTS AZOÏQUE

Le groupe azoïque (-N=N-) est ce qui distingue les colorants azoïques ". La quantité de chromophores "azo" trouvée dans la molécule détermine si deux groupes sont identiques ou non (azo symétrique et dissymétrique). Les colorants acides, les colorants de base, les colorants directs, et donc les réactifs solubles dans l'eau, ainsi que les colorants azoïques dispersés non ioniques et mordants insolubles dans l'eau, sont tous des types de colorants azoïques.

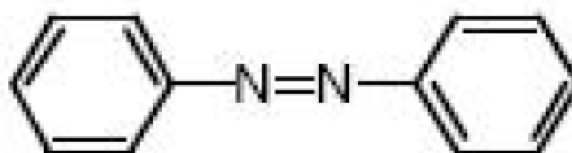


Figure I.1 : Structure du colorant azoïque.

2.2.2. LES COLORANTS ANTHRAQUINONIQUE

Les colorants azoïques, ces colorants sont les plus importants d'un point de vue commercial. Le groupe carbonyle chromophore (=C=O) est présent sur un noyau quinonique, qui est le chromogène, dans la molécule de base de cette catégorie de colorants.

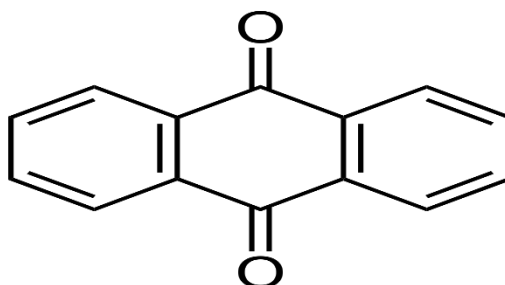


Figure I.2 : La molécule anthraquinone.

2.2.3. LES COLORANTS INDIGOÏDES

Les couleurs indigo tirent leur nom de la plante indigo à partir de laquelle elles sont fabriquées. La couleur d'un colorant indigoïde est une variation de l'indigo (bleu-violet). Les colorants textiles, les additifs pharmaceutiques, les confiseries et les diagnostics médicaux utilisent tous des colorants indigoïdes. L'indigo est le plus important des colorants indigo.

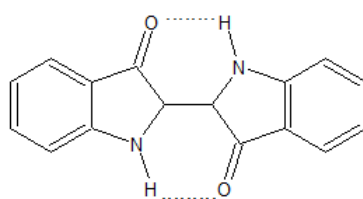


Figure I.3 : Structure de l'indigo.

2.2.4. LES COLORANTS XANTHÈNES

Les colorants à base de xanthane sont des produits chimiques dérivés de la fluorescéine halogénée qui ont une fluorescence vive. Les aliments, les cosmétiques, les textiles et l'impression l'utilisent avec parcimonie comme colorant.

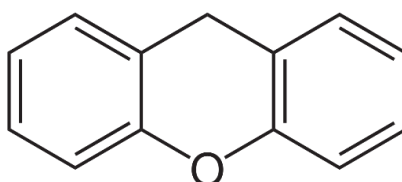


Figure I.4 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.

2.2.5. LES COLORANTS PHTALOCYANINES

L'atome de cuivre central dans les colorants de phtalocyanine forme une structure compliquée. Cet ensemble de colorants comprend un large éventail de composés avec la présence de groupes hétérocycliques comme une caractéristique commune. Ces couleurs sont obtenues en réagissant le dicyanobenzène avec un halogénure métallique (Co, Cu, Ni, Pt, etc.).

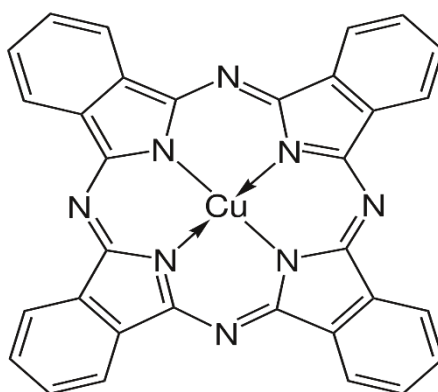


Figure I.5 : Structure de phtalocyanine de cuivre.

2.2.6. LES COLORANTS NITRÉS ET NITRANES

Cette classe de colorant a un petit nombre de membres et très ancienne. Ils sont encore utilisés en raison de leur faible coût et de la simplicité de leur structure moléculaire, qui est définie par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho, par opposition à un groupe électro-porteur tel que les groupes hydroxyle ou amino.

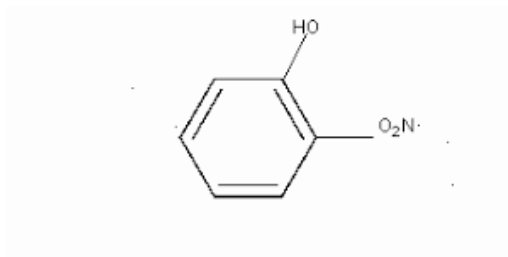


Figure I.6 : Structure moléculaire d'un colorant nitrosé.

2.2.7. LES COLORANTS TRIPHENYLMETHANOL

Les colorants triphénylméthanols sont fabriqués à partir d'un hydrocarbure avec trois cycles phénoliques reliés à un carbone central. Le nylon, la laine, la soie et le coton sont teints à l'éthane triphénylique dans les secteurs du papier et du textile. La famille est utilisée dans la profession médicale comme marqueur biologique et donc comme agent antifongique dans le poisson et la volaille, en plus de leur utilisation sur le terrain.

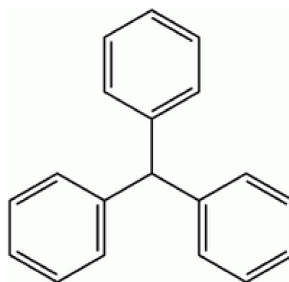


Figure I.7 : Molécule du triphénylméthane.

II. LES MATÉRIAUX ADSORBANT

Des solides microporeux, existent sous forme extrudés, granulaires, feutres, toiles ou mousses [10]. Les adsorbants peuvent présenter un intérêt pratique si seulement s'ils possèdent une surface spécifique comprise entre 200 et 2000 m².g⁻¹ c'est sur cette surface que les composés se transforment [11]. La porosité est le facteur responsable de contrôler et

quantifier la capacité de stockage sélectif des matériaux. Le choix de l'adsorbant se fera selon la nature de l'adsorbant et la méthode de préparation.

1. LES CHARBONS ACTIFS

Le charbon actif est l'adsorbant le plus fabriqué, il est utilisé pour purifier l'air, traiter les eaux, éliminer l'odeur ainsi que la décoloration des liquides organiques. Il existe sous plusieurs qualités selon le précurseur utilisé (tels que le bois, la noix de coco, le charbon et des résidus pétrolières) et les conditions de traitement, qui influencent la structure poreuse et la nature chimique. Plus la densité est élevée, plus la quantité de matière volatile est importante, plus la force mécanique est importante, donc le volume des pores sera plus grand. Le facteur de friabilité est aussi important car il peut causer des problèmes de santé s'il est compris entre 10 et 50%. Les charbons actifs sont préparés par des processus d'activation contrôlés après un processus de carbonisation. On peut aussi avoir des charbons actifs chimiques car ils ont été activés à chaud en présence d'agent chimique déshydratant [12]. L'activation développe la structure poreuse.

2. LES ZÉOLITES

Il est nommé sur tout matériel minéral qui se boue et se fond lorsqu'il est fortement chauffé. Le nom est dérivé de deux mots grecs : zein (bouillir) lithos (pierre) qui veut dire la capacité de conserver les molécules d'eau. Les zéolithes sont utilisés pour le séchage, purification de liquide et de gaz, la récupération des paraffines normales d'hydrocarbures. D'un point de vue technologique les principales propriétés de zéolithe c'est la sélectivité, performance et les échanges d'ions. Ils sont connus sous la forme hydratée, et chaque atome d'aluminium désigne au moins un atome de silicium. Il existe sous la forme : $\text{NaNa}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$. La première étape de la synthèse est de préparer le gel en mélangeant le silice, solution d'aluminate avec un hydroxyde alcalin, ensuite ce gel va se traiter hydro thermiquement où la température est comprise entre 100 et 200 °C pendant quelques heures ou plusieurs jours [13] [14].

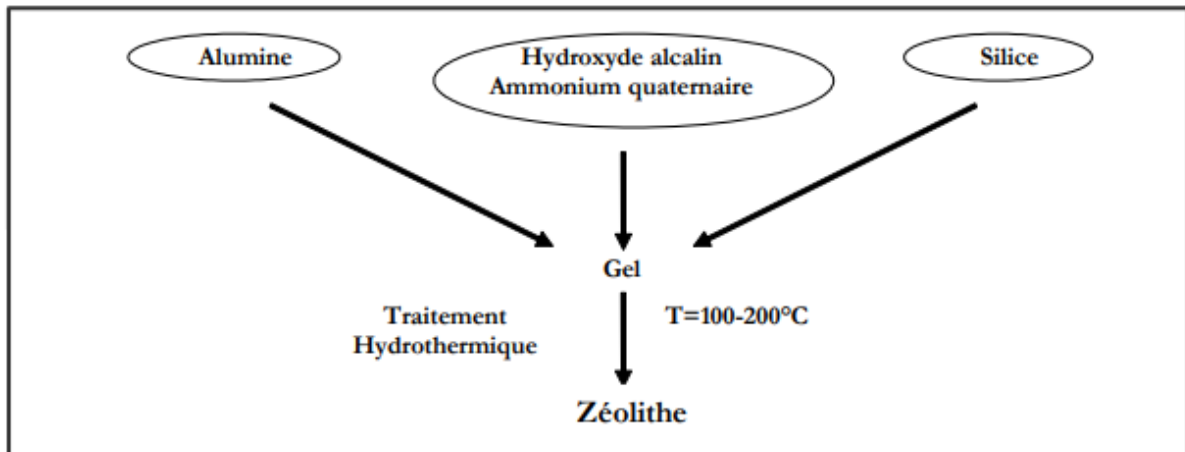


Figure I.8 : Méthode de synthèse des Zéolithes.

Le zéolithe est une sous classe de tectosilicates assemblé de cage en tridimensionnel ou des complexes d'oxydes d'aluminium et de silicium s'associent pour former un tétraèdre en partageant des atomes d'oxygènes anionique équilibrée par des cations alcalins, plusieurs tétraèdres forment une cristalline en anneaux, ce dernier est employé comme un tamis moléculaire. Leur formule est comme suit $M_{\frac{x}{n}}[Al_x O_{2(x+y)}]_2 H_2 O$, il y a des centaines d'espèces différentes par la valeur de n et donc la structure cristallographique.

3. LES ALUMINES ACTIVÉES

Les alumines activées sont des adsorbants amorphe, polaire et hydrophile, selon la température et la pression ils peuvent tenir jusqu'à 5% d'eau où l'eau peut subir une adsorption chimique ou physique avec une possibilité de former des groupement hydroxyles à la surface. La surface sera chargée positivement dans un milieu acide à $pH < pH_{pzc}$, et négativement en milieu basique dont le $pH > pH_{pzc}$. Ils sont utilisés pour le séchage, synthétisés par la déshydratation thermique du trihydrate d'alumine [15].

Lippens les a classés en deux groupes basés sur la température de formation de l'hydroxyde d'alumine :

- Groupe γ : alumine cubique à basse température, ont comme formule $Al_2 O_3 \cdot nH_2 O$, la valeur de n $0 < n < 6$, leur déshydratation se fait à une température inférieure à 600 °C. Ils sont aussi utilisés comme catalyseurs, adsorbants pour les technologies de traitement des eaux.
- Groupe δ : des alumines à haute température de structure hexagonale, la température de déshydratation y comprise entre 900 et 1000 °C, ils sont anhydre $Al_2 O_3$.

L'adsorption par l'alumine est affectée par la nature des composés organiques acide, base ou amphotère et la charge à la surface de l'alumine.

4. LES GELS DE SILICE

Des adsorbants avec une surface polaire, adsorbent des molécules comme l'eau et l'alcool grâce à les groupement hydroxyles, utilisés pour traiter les gaz naturel, séparer les composés aromatiques ainsi que le séchage. Synthétisés en mélangeant le silicate de sodium avec un acide minéral, le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé . Pour former les pores de taille précise un traitement d'agglomération des microparticules sera effectué. On distingue deux types : microporeux assez hydrophiles et macroporeux versatiles [16].

5. LES ADSORBANTS NATURELS ET BIOADSORBANTS

Les adsorbants naturels comme les tiges de maïs, les peaux d'orange et les dérivés de déchets agricoles sont fréquemment utilisés grâce à leur disponibilité et leur coût [17]. Les bioadsorbants sont utilisés depuis plus de 2000 ans, en Inde Afrique et en Chine. Ils sont abondants, renouvelables, biodégradables et peu coûteux, d'une part, et portent de nombreuses fonctions chimiques très réactives d'autre part. ils ont une structure chimique particulière qui leur confère la possibilité de complexer et adsorber. Les bioadsorbants sont : les résidus agricoles, les rejets de l'industrie de bois et la tourbe ainsi que les biomasses, les biopolymères et les plantes aquatiques [18].

III. LES MATÉRIAUX POREUX

1. GÉNÉRALITÉS

Les matériaux mésoporeux organisés, découverts en 1992 par les chercheurs de Mobil Oil, font actuellement l'objet de nombreuses études portant sur leur préparation, Les solides avec des pores dispersés dans leurs structures sont connus comme des matériaux poreux. Les pores peuvent être ouverts et reliés à la surface extérieure du matériau, ou ils peuvent en être isolés. Contrairement aux matériaux denses, la porosité donne des matériaux plus faibles avec de meilleures caractéristiques de surface [19]. Les pores ouverts aux extrémités jouent un rôle vital parce qu'ils sont résistants aux fluides, Ils sont utilisés dans une variété d'applications, y compris l'adsorption, Catalyse et séparation. L'isolation thermique et les composants structurels à faible densité sont les applications les plus courantes pour les matériaux poreux fermés.

2. SILICES MÉSOPOREUSES

Ces matériaux sont constitués de canaux, souvent disposés en symétrie hexagonale, mais il est également possible d'obtenir des structures cubiques et lamellaires. Ces structures sont analogues aux cristaux liquides à base de surfactants. Les canaux peuvent également adopter une structure vermiforme qui correspond à une mauvaise structure structurale du matériau. Les matériaux mésoporeux ont une surface spécifique élevée [20]. Les nanostructures poreuses avec de grandes surfaces spécifiques et des propriétés d'adsorption fascinantes viennent dans une variété de formes et de tailles. La *Mobile composition of matter number 41* (MCM-41), *Santa Barbara Amorphous number 15* (SBA-15) et *Korea Advanced Institute of Science and Technology number 6* (KIT-6), Les silices présentent de grandes surfaces précises ($1000 \text{ m}^2/\text{g}$) avec des pores allant de 3 à 12 nm, qui varient en fonction de la synthèse utilisée. Selon la classification de l'UICPA, ces formations nanoporeuses sont classées comme solides mésoporeux (pores de 2 à 50 nm). Ces matériaux sont composés de silanol (Si-OH) fonctions de surface et de liens (Si-O-Si), Parce qu'il y a beaucoup de Si-OH sur la surface (jusqu'à $1-2 \text{ SiOH}/\text{nm}^2$), des modifications de surface post-synthèse simples avec divers ligands organiques pour l'adsorption de différentes molécules sont possibles [21].

La famille de matériaux M41S comprend ces articles. Cette famille de matériaux est surnommée "révolutionnaire" car elle contient des pores très organisés avec des diamètres aussi petits que 10 nanomètres, nettement supérieurs à d'autres matériaux poreux comme la zéolite (1,5 nm). Cette augmentation de la taille des pores a ouvert de nouvelles options d'application. Ce groupe comprend des matériaux avec une large gamme de formes de pores. Pour des rapport tensioactif/silice ($\text{CTA-}/\text{SiO}_2$) inférieurs à 1. Les plus connus sont MCM-41 (mésopores cylindriques à empilage hexagonal, $p6mm$), pour rapport $\text{CTA-}/\text{SiO}_2$ de 1 ; MCM-48 (mésopores tubulaires à symétrie cubique, $Ia3d$) et MCM-50 (mésopores cylindriques à structure laminaire) pour rapports $\text{CTA-}/\text{SiO}_2$ compris entre 1 et 2. [22].

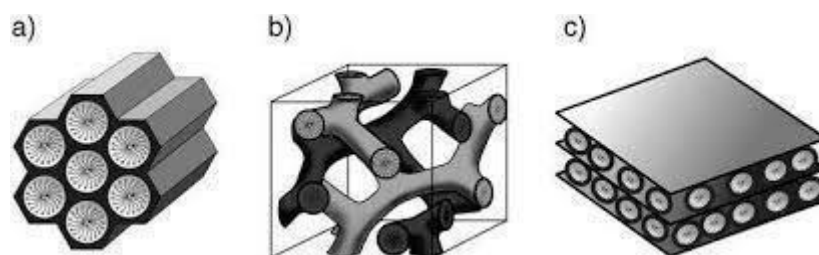


Figure I.9 : Trois membres de la famille M41S (a) MCM-41, (b) MCM-48, (c) MCM-50.

Un important volume poreux et une distribution homogène des diamètres des pores entre 2 et 50 nm [23]. La condition fondamentale de construction de ces matériaux est l'existence d'une interaction entre le tensioactif et le précurseur silicique de manière incluant l'agent structurant sans qu'il y ait de séparation de phases [24]. Les matériaux poreux sont classés, selon la nomenclature IUPAC. En fonction de la taille de leur pore, On y distingue donc :

- Les matériaux microporeux dont le diamètre des pores est inférieur à 25 Å Les zéolites ont des pores bien définis avec des largeurs allant de 4 à 7 Å réparties sur tout le réseau. La surface poreuse des zéolites et la régularité des pores les rendent idéales pour une variété d'applications telles que la catalyse et la séparation sélective, cependant, leurs petites tailles de pores limitent leur utilisation dans les applications nécessitant de grandes molécules telles que les polymères et les protéines.
- Les matériaux mésoporeux avec un diamètre compris entre 25 et 500 Å gels de silice, alumine sont des exemples de matériaux mésoporeux d'aspect amorphe, et dont les pores forment un réseau plus ou moins ordonné dans le solide, ces matériaux présentent des pores plus gros que les zéolithes, offrant un meilleur support pour accueillir des espèces plus grosses, cependant la largeur de distribution de la taille des pores et l'irrégularité de leurs formes sont significatives réduire leur application dans les processus ou la sélectivité.
- Les solides macroporeux dont les pores se situent au-dessus de 500 Å comme les verres poreux et certains gels de silice qu'on retrouve dans les applications d'isolation thermique.

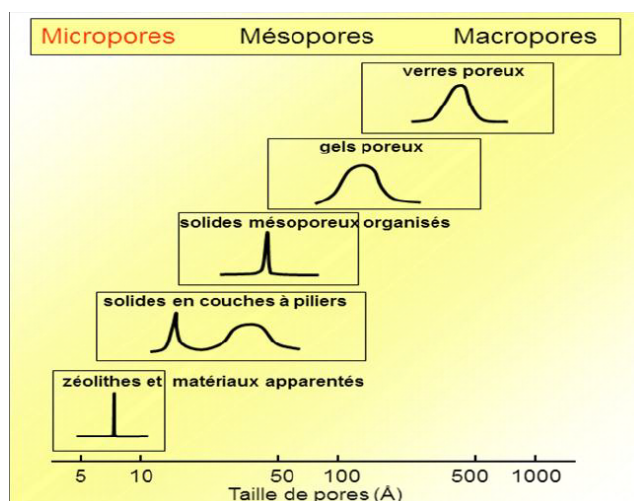


Figure I.10 : Classification des matériaux poreux selon IUPAC.

3. LES TENSIONS ACTIFS

Les surfactants, aussi appelés tensioactifs, sont des molécules amphiphiles qui forment une structure mésoporeuse lorsque deux agents coopératifs, le surfactant et le précurseur de silice, travaillent ensemble. Ce sont des molécules synthétiques ou naturelles capables de réduire la tension interfaciale ou superficielle entre deux phases à des concentrations relativement faibles. Il y a deux composantes à la molécule de base [25] :

- Une partie, peu polaire, ayant un caractère hydrophobe, elle est soluble dans l'huile et insoluble dans l'eau.
- L'autre partie, plus polaire, ayant un caractère hydrophile, est soluble dans l'eau et insoluble dans l'huile, le plus souvent, la partie hydrophobe est constituée d'une longue chaîne hydrocarbonée, linéaire ou branchée.

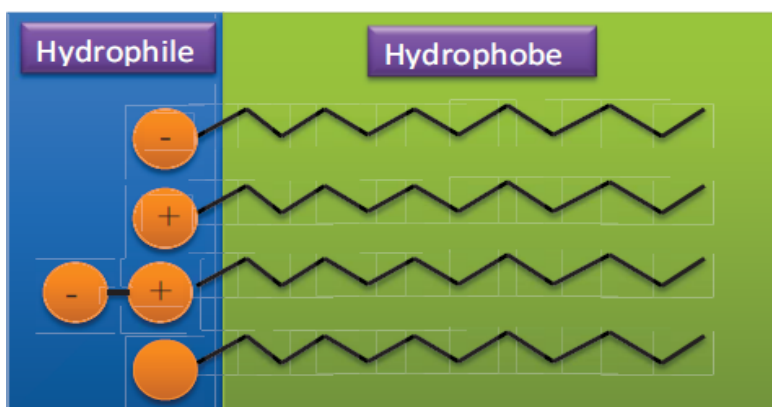


Figure I.11 : Classification des tensioactifs selon la tête hydrophile. De haut à bas : anionique, cationique, zwitterionique, non-ionique.

Du haut au bas, on trouve :

- Tensioactif anionique.
- Tensioactif cationique.
- Tensioactif zwitterionique.
- Tensioactifs non-ioniques.

4. LES MÉCANISMES DE FORMATION DES MATÉRIAUX MÉSOPOREUX

Les systèmes moléculaires peuvent être utilisés pour fabriquer des matériaux mésoporeux. Le processus d'auto-assemblage coopératif CTM (Coopérative Templating Mechanism) et le mécanisme transcriptif LCT sont tous deux utilisés pour organiser les données (Liquid Crystal Templating). Le processus sol-gel est utilisé dans les deux approches. Il est utilisé pour fabriquer des matériaux mésoporeux à partir des systèmes moléculaires organisés d'Ebemann, qu'il a découvert en 1846. La chimie du sol-gel est basée sur des réactions de polymérisation inorganiques dans lesquelles un précurseur inorganique est utilisé. Les réactions de polymérisation entraînent de plus en plus d'espèces condensées, des particules colloïdales appelées "sol", puis des "gels" [26].

Le modèle de cristaux liquides « LCT », qui consiste en une association de molécules surfactantes sous forme de micelles sphériques, puis cylindriques, autour desquelles se condensent les molécules de silice, a été postulé pour la première fois par Mobil en 1992 pour expliquer la création de mesostructures M41S ordonnées. Le précurseur inorganique se polymérise autour des cylindres actifs en surface dans une phase de cristal liquide hexagonal, entraînant la formation d'un mésophase hybride. Pour terminer le processus d'auto-organisation et condenser la matrice inorganique, un traitement hydrothermique est utilisé. Le matériau final est obtenu après élimination du tensioactif, soit par calcination, soit par extraction par un solvant lorsque le tensioactif utilisé est non ionique. Cette technique a l'avantage d'être plus facile à diversifier les structures en utilisant différents types de cristaux liquides, en outre, on s'attend à ce qu'elle soit mieux adaptée à la création d'oxydes non alliés, dont la réactivité précurseur est souvent assez forte. En effet, il apparaît que le contrôle du processus sol-gel autour des micelles à l'aide d'alcools parfois très réactifs est plus probable que la structuration directe d'un matériau en générant une empreinte digitale avec des cristaux liquides [27].

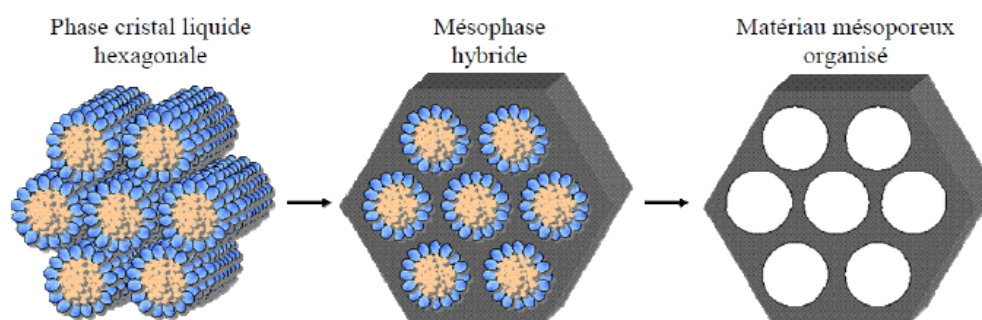


Figure I.12 : Mécanisme transcriptif LCT.

Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif, ou CTM, consiste à polymériser un précurseur inorganique autour des micelles surfactants dans l'eau par le processus sol-gel. Cette approche a été inventée par les chercheurs de Mobil en 1992 et est appliquée à Silice. L'interaction entre les têtes polaires du surfactant et le précurseur, qui est hydrolysé par des liaisons électrostatiques ou hydrogène selon la nature du surfactant, est l'étape initiale de ce mécanisme, la polymérisation intramicellaire. Pendant cette étape, le précurseur recouvre les têtes polaires des micelles. La deuxième étape est la condensation entre caves, dans laquelle les micelles recouvertes de précurseur s'associent pour créer une mésophase hybride au fil du temps met en jeu des interactions directes de type s^+I^- ; les processus suivants sont similaires à ceux décrits pour le LCT [28].

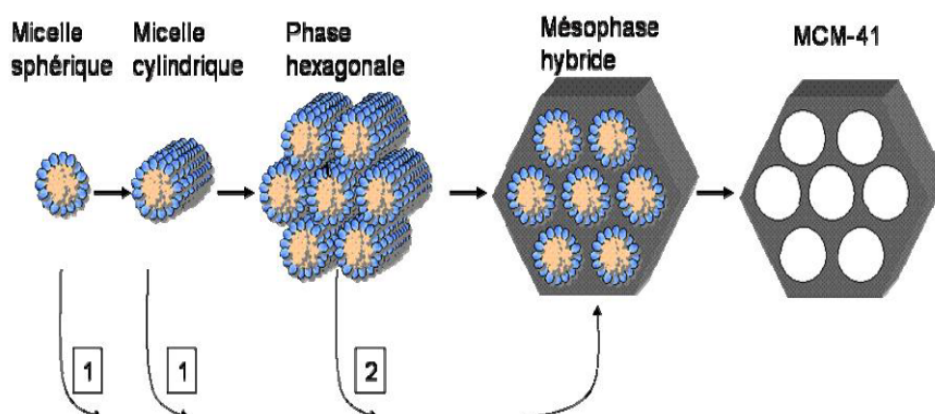


Figure I.13 : Mécanisme d'auto assemblage coopératif CTM proposé par Mobil.

La famille M41S sont des matériaux préparés à partir du mécanisme CTM, ont été synthétisés à partir de micelles de tensioactifs cationiques, le mécanisme CTM correspond à la voie 1 du mécanisme proposé par Mobil présenté sur la Figure I.13, la voie 2 étant le mécanisme transcriptif ou Liquid Crystal Templating.

IV. ADSORPTION

1. HISTORIQUE

Les premières applications de l'adsorption ont été basées sur l'intuition, où les égyptiens et les sumériens l'ont utilisé pour la réduction du cuivre, zinc et d'étain par le charbon pour fabriquer le bronze, ensuite pour des raisons médicales. Après, Hippocrate et Pline ont introduit l'application du charbon pour traiter les infections, ainsi que les Phéniciens, ils ont bénéficié du charbon pour traiter l'eau potable. La première observation quantitative a été faite en 1773 par Scheele, en 1777 Fontana a rapporté ses expériences. Puis en 1788 Lowitz a utilisé le charbon pour la décoloration de solution d'acide tartrique. Les prochaines études ont été publiées par le chimiste suisse Saussure en 1814, il a conclu que tous les types de gaz peuvent être adsorbés par un certain nombre de substances poreuses et que ce processus s'accompagne d'un dégagement de chaleur [29].

2. DÉFINITION

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de surface, consiste à agiter des suspensions dans des récipients fermés jusqu'à atteindre l'équilibre d'adsorption. Elle sert à séparer ou purifier une substance liquide ou gaz appelé adsorbat par une molécule solide (adsorbant) appelée aussi soluté [30] [31].

3. MÉCANISME D'ADSORPTION

Lorsqu'un gaz ou un liquide entre en contact avec un solide, il est retenu par les atomes de surface du solide. L'adsorption se produit dans trois étapes [32] :

- La première étape est la diffusion extragranulaire de la matière : transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains.
- La deuxième étape transfert intragranulaire de la matière : transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs.
- La troisième étape : réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

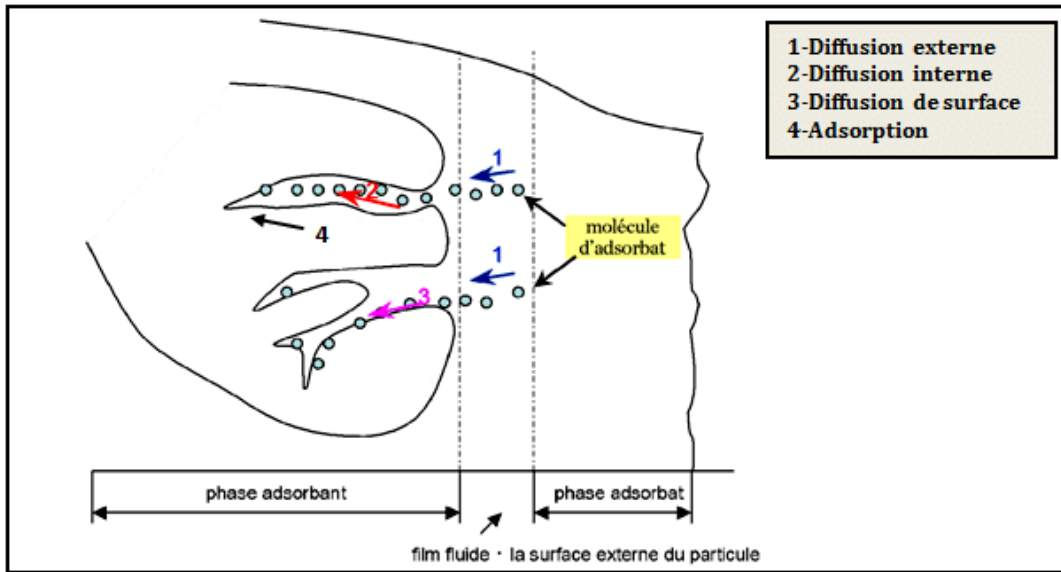


Figure I.14 : Mécanisme du transport d'un adsorbate au sein d'un grain du solide.

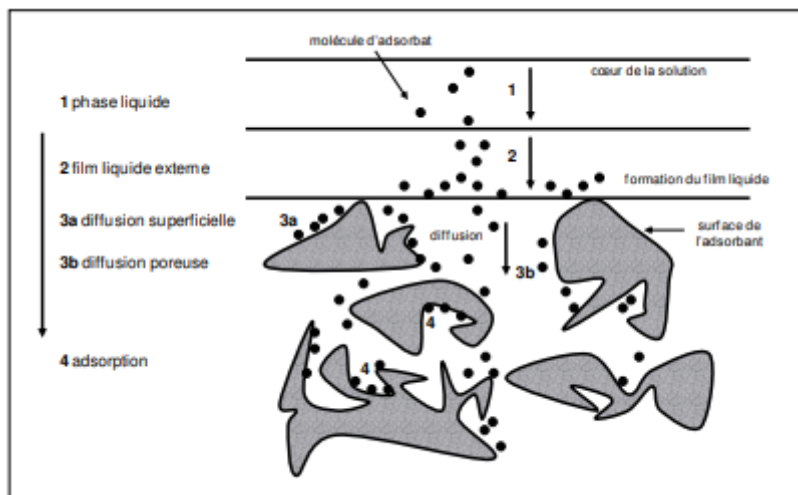


Figure I.15 : Les différentes étapes de transfert d'un adsorbate lors de son adsorption sur un adsorbant poreux.

4. NATURE DE L'ADSORPTION

Selon la nature des interactions entre le soluté et les molécules adsorbées, on distingue deux types [33].

A.ADSORPTION CHIMIQUE

Est un phénomène irréversible favorisé par une chaleur forte due à l'énergie d'attraction élevée des liaisons chimique covalentes fortes qui retiennent l'adsorbate par l'adsorbant . Il est caractérisé par la quantité de matière adsorbée est proportionnelle avec la température, le temps à atteindre l'équilibre, la chaleur dégagée est comparable aux chaleurs de réaction.

B.ADSORPTION PHYSIQUE

Est un phénomène réversible car il se produit sans modification moléculaire, favorisé par une basse température, due à des forces intermoléculaires faibles : liaison de Van Der Waals ou des forces électrostatiques entre les molécules. La rapidité à atteindre l'équilibre d'adsorption et le fait que la chaleur d'adsorption est de même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé sont les caractéristiques de ce type [34] [35].

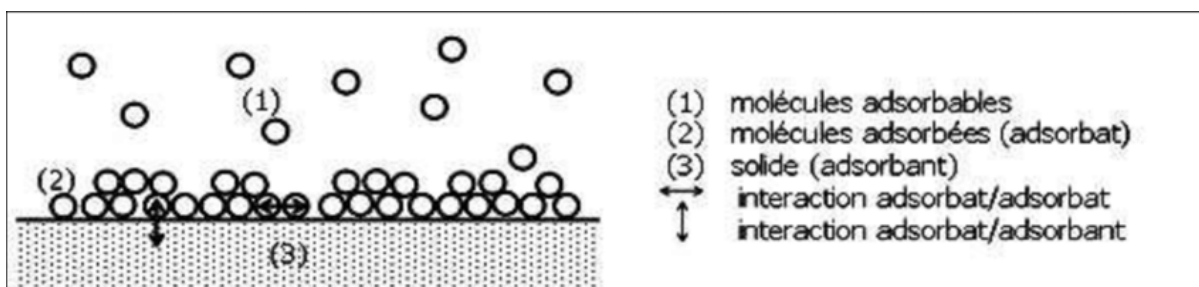


Figure I.16 : Schéma de l'adsorption physique.

Tableau I.2 : Comparaison de propriétés entre les deux types.

<i>Propriétés</i>	<i>Physisorption</i>	<i>Chimisorption</i>
<i>Liaisons</i>	Van Der Waals	Chimique
<i>Température du processus</i>	Relativement basse	Plus élevée
<i>Chaleur d'adsorption</i>	1 à 10 Kcal/mol	> 10Kcal/mol
<i>Cinétique</i>	Très rapide	Lente
<i>Formation des couches</i>	Multicouches	Monocouche
<i>Réversibilité</i>	Réversible	Irréversible
<i>Spécificité</i>	Non spécifique	Très spécifique
<i>Processus de couches</i>	Facile	Difficile

5. PARAMÈTRE AFFECTANT L'ADSORPTION

L'adsorption est importante quand la surface spécifique est grande

A. FACTEUR CARACTÉRISATION L'ADSORBANT

- Polarité : les solides polaires adsorbent les matériaux polaires, les solides non polaires adsorbent les matériaux apolaires.
- Nature de l'adsorbant : le comportement de l'adsorption se différent selon la charge de la surface

B. FACTEUR CARACTÉRISANT L'ADSORBAT

- Température : la quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue.
- Nature : il faut qu'il y ait une affinité entre l'adsorbat et le solide.
- Volume.
- Solubilité.
- Polarité.
- Concentration.
- Effet du temps du contact.
- L'humidité de l'air en cas de traitement de gaz.

6. UTILISATION INDUSTRIELLE DE L'ADSORPTION

Pour adsorption en phase liquide :

- Application environnemental : traitement d'eau et les effluents, élimination des espèces organiques dissoutes des réserves d'eau, éliminer l'odeur, le goût et la couleur des réserves d'eau, traitement avancé des eaux usées (domestiques et industrielles)
- Industrie pharmaceutique : Récupération et concentration de protéines, de produits pharmaceutiques et de bio-composés suspensions diluées
- Industrie chimique : La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation, la dessiccation des produits organiques industriels.
- Industrie pétrolières, pétrochimique : la séparation des hydrocarbures, raffinage, purification et décoloration des produits pétrolière, de matière grasse animales et végétales

- Industrie alimentaire : la décoloration des jus sucrés, la décoloration des liquides, la séparation et purification des liquides et Décoloration du sirop de sucre brut et des huiles végétales.
- Le séchage.

Pour adsorption en phase gazeuse :

- La production des gaz industriels.
- La séparation et la purification des gaz.
- Récupération des vapeurs de solvants organiques.
- Déshydratation des gaz.
- Éliminer les agents toxiques et les odeurs.
- Traitement d'air, la déshumidification et la désodorisation de l'air.

[36] [37] [38] [39]

V. APPLICATION

1. LES ISOTHERMES D'ADSORPTION

Un isotherme d'adsorption peut être utilisé pour caractériser un processus d'adsorption. Un isotherme de ce type est une courbe qui illustre la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse adsorbant Q_e ou X/m et la concentration de soluté dans la solution C_e .

Les résultats des tests de laboratoire effectués à une température constante sont utilisés pour créer cette courbe. Pour ce faire, des quantités connues d'adsorbant sont ajoutées aux volumes d'eau à traiter, et la concentration résiduelle de soluté dans la solution est mesurée après un temps de contact spécifié [40].

Ainsi chaque point d'une isotherme est obtenu par la formule suivante (Équation I.1) :

$$q_e = (C_0 - C_{eq}) \cdot V / m_{CA} \quad \text{Equation I.1}$$

C_0 : concentration initiale de soluté (mg/L).

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

q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g).

X : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg) ($X = (C_0 - C_e) \cdot V$).

m : masse d'adsorbant (g).

V : volume de la solution (L).

1.1. CLASSIFICATION DES ISOTHERME D'ADSORPTION

Ils sont généralement énoncés dans des équations mathématiques non cinétiques dérivées des essais de réacteur statique. Giles a classé les isothermes en quatre catégories. S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante) [41].

A. Isotherme de type L (Langmuir) :

Ce type d'adsorption est bi-fonctionnelles, ce qui réduit l'attraction latérale. À mesure que la concentration du soluté augmente, le rapport entre la concentration résiduelle et la concentration adsorbée diminue. Il présente une concavité orientée vers le bas et se caractérise par de faibles forces d'attraction entre les molécules adsorbées à de faibles concentrations de la solution.

B. Isotherme de type S (Sigmoïde) :

La concavité des isothermes de cette classe a été orientée vers le haut L'adsorption de molécules supplémentaires est facilitée par des molécules adsorbées (adsorption coopérative). Ceci est dû au fait que les molécules étant rassemblées par les forces de van Der Waals et formant des îles où elles s'installent l'une contre l'autre.

C. Isotherme de type H :

La première section de cet isotherme est pratiquement verticale. À des concentrations presque nulles du soluté dans la solution, la quantité adsorbée semble être importante. Lorsque les contacts entre les molécules adsorbées et la surface solide sont forts, quelque chose se produit.

D. Isotherme de type C :

La ligne droite de ce type passe par l'origine (figure I.17), indiquant que le rapport entre les concentrations résiduelles et adsorbées est constant pour toute concentration, un rapport connu sous le nom de (coefficient de distribution) ou (coefficient de distribution) (coefficient de partage). Enfin, il décrit l'affinité relative constante de l'adsorbant.

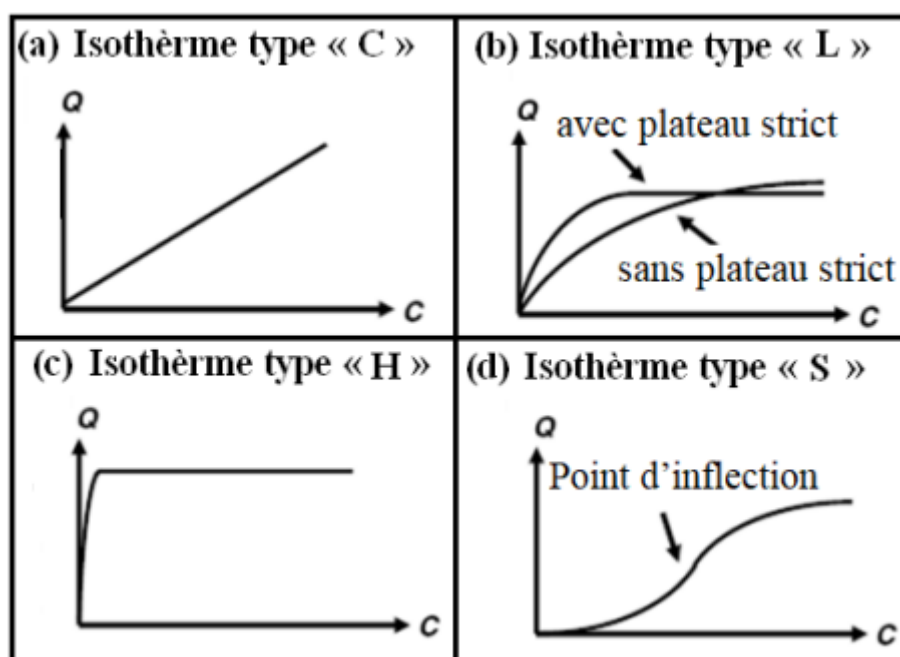


Figure I.17 : Classes des isothermes d'après Giles et al.

1.2. 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.

A. Isotherme de Langmuir

Modèle de Langmuir qui la proposa en 1915 et la confirma en 1916. Elle décrit les isothermes de type L. Ce modèle décrit quantitativement la formation d'un monocouche adsorbé sur la surface externe de l'adsorbant, et après cela aucune autre adsorption n'a lieu. Par d'autre façon l'adsorbant présente une capacité d'adsorption limite (Q_m).

L'isotherme de Langmuir est valable pour l'adsorption monocouche sur une surface contenant un nombre fini de sites identiques, qu'il n'y a pas interaction entre les molécules adsorbées.

Langmuir suppose des énergies uniformes d'adsorption sur la surface et aucune transmigration d'adsorbat dans le plan de la surface [42].

L'isotherme est représentée par l'équation suivante :

$$Q_e = Q_{max} \cdot k \cdot C_e / (1 + K \cdot C_e) \quad \text{Equation I.2}$$

Q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par gramme de solide (mg/g).

Q_{max} : quantité maximale de soluté par gramme de solide nécessaire pour obtenir une monocouche (mg/g).

K : constante de Langmuir relative à la capacité et à la vitesse d'adsorption (l/mg).

C_e : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/l).

La linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$\frac{1}{Q} = \left[\left(\frac{1}{Q_{max}} \cdot K \right) \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{Q_{max}} \right] \quad \text{Equation I.3}$$

B. Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique qui est couramment utilisée pour représenter l'équilibre d'adsorption dans la pratique. Elle n'est fondée sur aucune sorte de théorie. Cependant, l'expérience a montré qu'il capture avec précision les effets de l'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles. C'est une équation empirique qui est couramment utilisée pour représenter l'équilibre d'adsorption dans la pratique. Elle n'est fondée sur aucune sorte de théorie. Cependant, l'expérience a montré qu'il capture avec précision les effets de l'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles.

Elle représente sous la forme :

$$Q = K \cdot C_e^{1/n} \quad \text{Equation I.4}$$

C_e : Concentration des polluants sur le solide (mg/l).

K : Constante empirique corrélée à la capacité de fixation de l'adsorbat.

n : Constante relative à l'affinité entre l'adsorbat et la surface.

2. CINÉTIQUE D'ADSORPTION

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat elle est déterminée par le transfert des molécules de l'adsorbat vers la surface de l'adsorbant.

La compréhension des mécanismes cinétiques basés sur les phénomènes d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'adsorbant et la connaissance des facteurs qui doivent être optimisés pour fabriquer ou améliorer un adsorbant

conduisant à la cinétique la plus rapide possible. Il y a certain nombre de modèles de la cinétique d'adsorption que nous montrons comme suit :

A. Le modèle de pseudo-premier ordre :

En 1898, *Lagergren* a proposé un modèle cinétique de pseudo premier, Ce modèle est valable, en général, dans les premières minutes des phénomènes d'adsorption ordre exprimé par la relation (Equation I.5)

$$\frac{dQ_t}{dt} = K(Q_e - Q_t) \quad \text{Equation I.5}$$

K : Constante de vitesse d'adsorption de pseudo-premier ordre (temps⁻¹).

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

Q_t : quantité adsorbée au temps t (mg/g).

L'intégration de l'équation I.5 avec les conditions aux limites, $t = 0$ à t et de 0 à Q_t conduit à une forme non linéaire (L'équation I_6)

$$Q_t = Q_e (1 - \exp(-K_1 \cdot t)) \quad \text{Equation I.6}$$

B. Le modèle de pseudo-deuxième ordre :

Ce modèle est décrit par Ho et Mckay. C'est le modèle le plus utilisé. Il est valable pour une large gamme de temps et nécessite un mécanisme de chimisorption, ce modèle est donné par l'expression suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad \text{Equation I.7}$$

K_2 : constante de vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre (g/mg.min).

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

Q_t : quantité adsorbée au temps t (mg/g).

t : temps (min)

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Errais, E. Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anionique (Doctoral dissertation). starbourg : s.n., 2011.
2. "Polluant Chimique : Définition et Explications." AquaPortail, www.aquaportail.com/definition-10713-polluant-chimique.html. [En ligne] Définition et Explications." AquaPortail,
3. hi-Nicalon reinforced silicon nitride matrix composites. Veyret, J. B., Tambuyser, P., Olivier, C., Bullock, E., & Vidal-setif, M.H. s.l. : Journal of materials science, 1997. 32(13), 3457-3462.
4. L'étude de la matière organique et son effet dans un milieu aquatique. Noureddine, B. O. U. Z. I. D. I. L.
5. Chalhmi, H. Etude de la pollution marine par les hydrocarbures et caractérisation de leurs effets biochimiques et moléculaires sur la palourde de Ruditapes sp. s.l. : (Doctoral dissertation, Université de Bordeaux), 2015.
6. Baldi, I., Cordier, S., Coumoul, X., Elbaz, A., Gamet-Payrastre, L., Lebailly, P., ... & van Maele-Fabry, G. Pesticides: effets sur la santé. s.l. : (Doctoral dissertation, Institut national de la santé et de la recherche médicale (INSERM)), 2013.
7. Les metalloïdes et Leurs Composés. Les métaux et leurs sels. Industries organiques. Baud, P. Paris: Masson et Cie., : Chimie industrielle. La grande industrie chimique, 1927.
8. Evaluation et optimisation des paramètres affectant l'adsorption d'un colorant sur une argile locale.. Haneche, A., & Hafsi, S. (2017). Evaluation et optimisation des paramètres affectant l'adsorption d'un colorant sur une argile locale.. 2017.
9. Hammami, S. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. s.l. : (Doctoral dissertation, Université de Marne la Vallée), (2008). .
10. Majoli, Laetitia. Élaboration, caractérisation et étude des performances de nouveaux adsorbants hydrophobes : application aux atmosphères odorantes et/ou chargées en composés organiques volatils. . . Sciences de l'environnement. École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, : Sciences de l'environnement. , 2005.
11. Ortega, Deyanira Ricaurte. ÉTUDE DU TRAITEMENT DES SILOXANES PAR ADSORPTION SUR MATÉRIAUX POREUX : APPLICATION AU TRAITEMENT DES BIOGAZ. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Nantes : s.n., 2009.
12. Sedira, Nora. Étude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. adsorption des métaux lourds. University of Souk Ahras, : s.n., 2013.
13. J.F. elaboration Richardson. s.l. : Chemical Engineering vol 3 8th Edition, 1979.
14. Fiani. Adsorption de polluants gazeux sur des filtres à charbon actif, Modélisation des échanges couplés de matière et de chaleur. France : INPG-EMSE. Saint-Etienne, 2000.

15. Kasprzyk-Hordern. Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment. *Advances in colloid and interface science*. 2004. 110.1-2.
16. Industrial alumina chemicals. s.l. : ACS Monograph., 1986. 184.
17. Adjaoud, Samira. Elimination d'un colorant anionique par un adsorbant naturel. s.l. : Diss. UMMTO, 2018.
18. Sancey, Bertrand. Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels: abattement chimique et gain environnemental. s.l. : Diss. Besançon, 2011.
19. Nabila, CHALAL. "Utilisation des matériaux silicieux mésoporeux : Elimination et piégeage des contaminants.". thèse de Doctorat (Chimie des Matériaux). s.l. : Université d'Oran, 2015.
20. HADJALI, Djamel. Préparation des matériaux mésoporeux à base de cobalt via différentes stratégies. diplôme de MASTER (Catlyde et chimie verte). TLEMCEM : Université ABOU BEKR BELMAID, 2011.
21. Perreault, Louis Lefrançois. Carbones mésoporeux fonctionnalisés pour. Québec, Canada : s.n., 2018.
22. Frank Hoffmann, Maximilian Cornelius, Jurgen Morell, and Michael Froba. Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006, , 45, 3216 – 3251.
23. HADJIRA, GUERBA. Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux. Doctorat en sciences. SETIF : UNIVERSITE FERHAT ABBAS, 2014.
24. Mourad MAKHLOUF. Synthèse de silices mésoporeuses hybrides organique-inorganiques. Application dans la réaction d'époxydation du cyclohexène et dans l'élimination de polluants organiques. s.l. : DOCTORAT EN CHIMIE DES MATERIAUX, 2011/2012.
25. LOU, Yu. Comportement des Silices Mésoporeuses sous irradiations ioniques. Montpellier : s.n., 2016.
26. <https://doi.org/10.1021/ja00007a062>. Mutually Interpenetrating Inorganic-Organic Networks. *New Routes into Nonshrinking sol-gel Composite Materials*. 1991, 113.
27. George, S. Attard Joanna C. Gyde & Christine G. Goltner. Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica . 1995, 378.
28. C. T. Kresge*, M. E. Leonowicz*, W. J. Roth*, J. C. Vartuli* & J. S. Beck. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquidcrystal template mechanism. 1992, 359.
29. V.Inglezakis, S.Paulopoulos. Adsorption ion exchange and catalysis.2006.
30. Alaerts .L, Maes. M, Giebler. L, Jacobs .P. A. Selective Adsorption and Separation of ortho-Substituted Alkylaromatics with the Microporous Aluminum Terephthalate MIL-53. s.l. : The American Chemical Society, 2008. 130, 14170-14178.
31. T.A. Kurniawant, G.Y.S.C., W.-H. LO, S. Babel. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of the Total Environment*,. 2006. 366 409-426.

32. Yahiaoui, N.,. Etude de l'absorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. Tizi Ouzou. : s.n., 2012.
33. E. Koller. Aide-mémoire Génie chimique. s.l. : 3ème Édition DUNOD, Avril (2005) . 364- 366.
34. N. Joachim Krou. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX.
35. al, Boutalbi et. "Préparation de charbon actif à base de Résidus agricole et leur application à l'élimination des colorants. 2018.
36. Richardson. J. F., Backhurst. Particule technology and separation processes. Chemical engineering. s.l. : Edition Butter worth Heinemann, 2002.
37. C. E. Chittour. Physicochimie des surface : L'adsorption gaz-solide et liquide-solide. 2008. 415-17.
38. Slasli. M.A. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et Expérimentale. s.l. : Thèse Univ Namur, 2002.
39. BOUDOUARA, Karima. Synthèse et caractérisation de matériaux minéraux argileux. Etude de l'amélioration des propriétés adsorbantes, 2021.
40. KROU, N'guessan Joachim. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques. DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE. Toulouse : s.n., 2010.
41. Bouziane, N.,. Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. 2007.
42. Naima, Chaheb. L'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile brute de Touggourt. Biskra : s.n., 2016.

CHAPITRE 2



***SYNTHÈSE ET
CARACTÉRISATION***

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à synthétiser de la matière purement silicique MCM-41 et le charbon mésoporeux CMK-3M. Ces matériaux possèdent des propriétés spécifiques. La caractérisation des canaux mésoporeux sera identifiée par DRX, l'équation de BET qui permet de déterminer la surface spécifique, ainsi que la théorie BJH qui déterminera la taille des pores et le type d'isotherme et l'épaisseur des murs.

L'objectif de ce chapitre est de décrire en détail la synthèse de la matière purement silicique MCM-41 et le charbon mésoporeux CMK-3M. et nous nous intéressant à regrouper les différents résultats de caractérisation par pH_{PZC} , DRX et BET.

I . PRÉPARATION DES ADSORBANTS

1. LES RÉACTIFS

Les réactifs que nous avons utilisés sont présent dans le tableau ci-dessous :

Tableau II .1 : Les réactifs utilisés lors de la synthèse des adsorbants.

Nom UICPA	Formule
Bromure d'hexadécyl-(triméthyl)azanium	$C_{19}H_{42}BrN$
Ammoniaque	NH_4OH
Silicate de tétraéthyle	$C_8H_{20}O_4Si$
Acide sulfurique	H_2SO_4
α -D-glucopyranosyl-(1→2)- β -D-fructofurano-side	$C_{12}H_{22}O_{11}$
Acide fluorhydrique	HF

2. SYNTHÈSE DE MCM-41

A- Méthodologie

Le MCM-41 mésoporeux hexagonal a été synthétisé dans des conditions basique en utilisant un tensioactif cationique Bromure d'héxadécyltriméthyl ammonium, une source de silice tétraéthylorthosilicate et un agent de porosité (la solution de gabarit).

Une solution aqueuse a été préparée en dissolvant 1,6 g de CTAB dans l'eau distillée dans un bécher et on chauffe à une température de 30°C, jusqu'à obtention d'une solution incolore.

Un volume de 5,32 ml d'ammoniaque a été ajouté au premier mélange. Ensuite, 6,66 ml de TEOS est ajouté goutte à goutte. Après deux heures d'agitation, un traitement hydrothermal se met en place où le gel blanc obtenu est versé dans une gaine en téflon et placé dans un autoclave à 100 °C pendant trois jours. La suspension est refroidie. Le solide obtenu résultant a été récupéré par filtration, lavé avec de l'eau distillée jusqu'à obtention de filtrat de pH=7. Le solide est lavé et séché à 40°C pendant 24h à l'étuve. La synthèse se termine par un broyage et une calcination à 550°C pendant 13 h (rampe de 1°C/min) [1.2].

B- PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Le protocole de la synthèse est schématisé dans la figure II.1

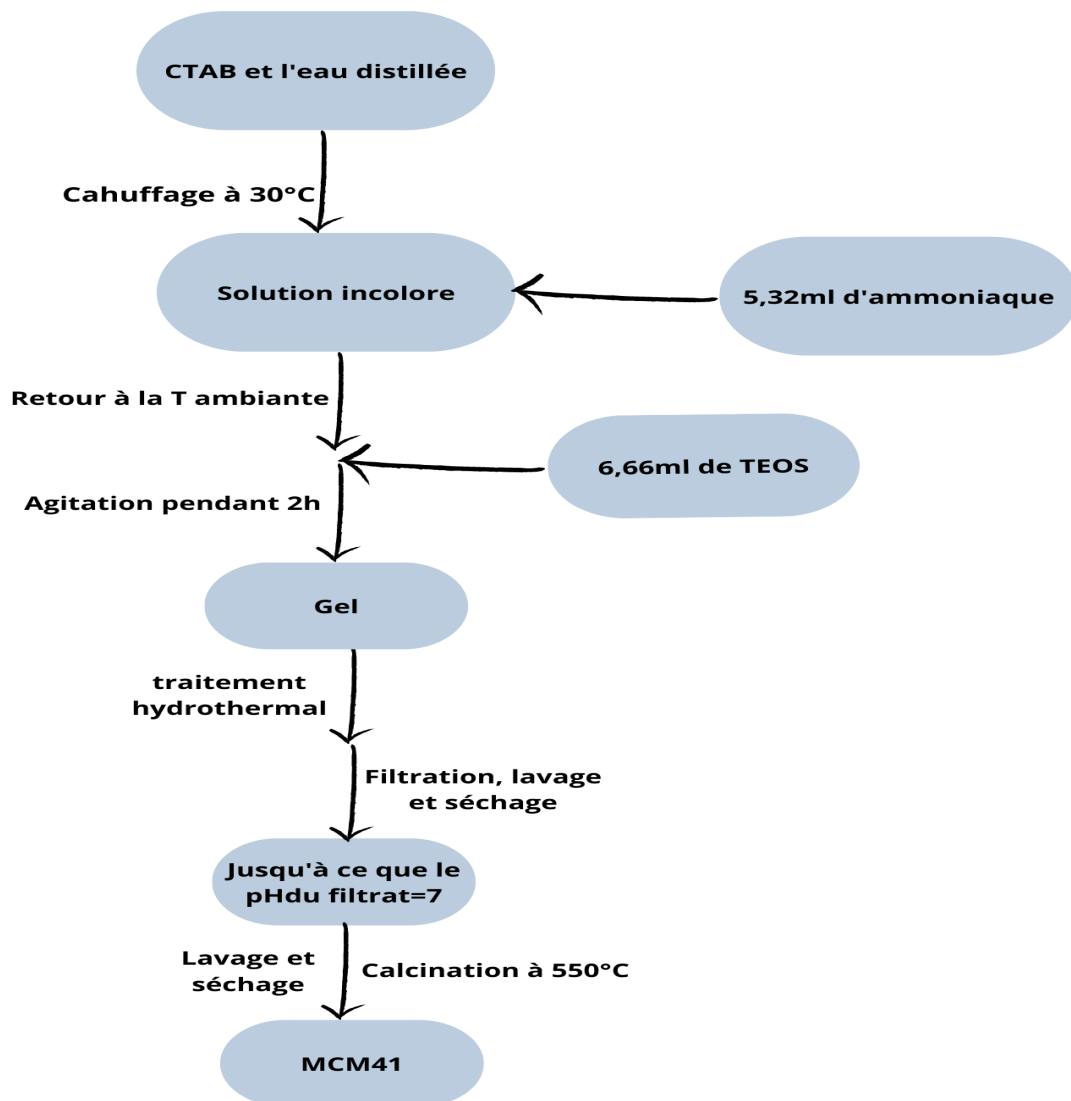


Figure II .1: Schéma général de synthèse du matériaux mésoporeux MCM-41.

3. SYNTHÈSE DE CMK-3M

A- Méthodologie

Zhao et son équipe ont préparé des répliques OMC avec des structures graphitées ordonnées, par l'utilisation de polypyrrole comme un précurseur de carbone.

La synthèse de CMK-3M implique la préparation de solution de 2,5 g de sucrose dissous dans 10 ml de H_2SO_4 (0,28 M), cette solution est introduite dans 2 g de silice pure, ce mélange est chauffé sous air à 100 °C pendant 6h puis à 160°C pendant 6h. Ensuite, une deuxième imprégnation se met en place en introduisant la solution de 1,6 g de sucrose dans 10 ml de

H_2SO_4 (0,18M). Le mélange résultant est chauffé à 100°C pendant 6h puis à 160°C pendant 6h. Le solide récupéré et soumis à une pyrolyse à 900°C pendant 8h. Pour éliminer la silice, le mélange est immergé dans 160 ml de HF pendant 24h. Le charbon obtenu est ensuite filtré, lavé avec l'eau distillée puis séché à l'air à température ambiante pendant 24h [3].

B. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Le protocole de la synthèse est schématisé dans la figure II.2

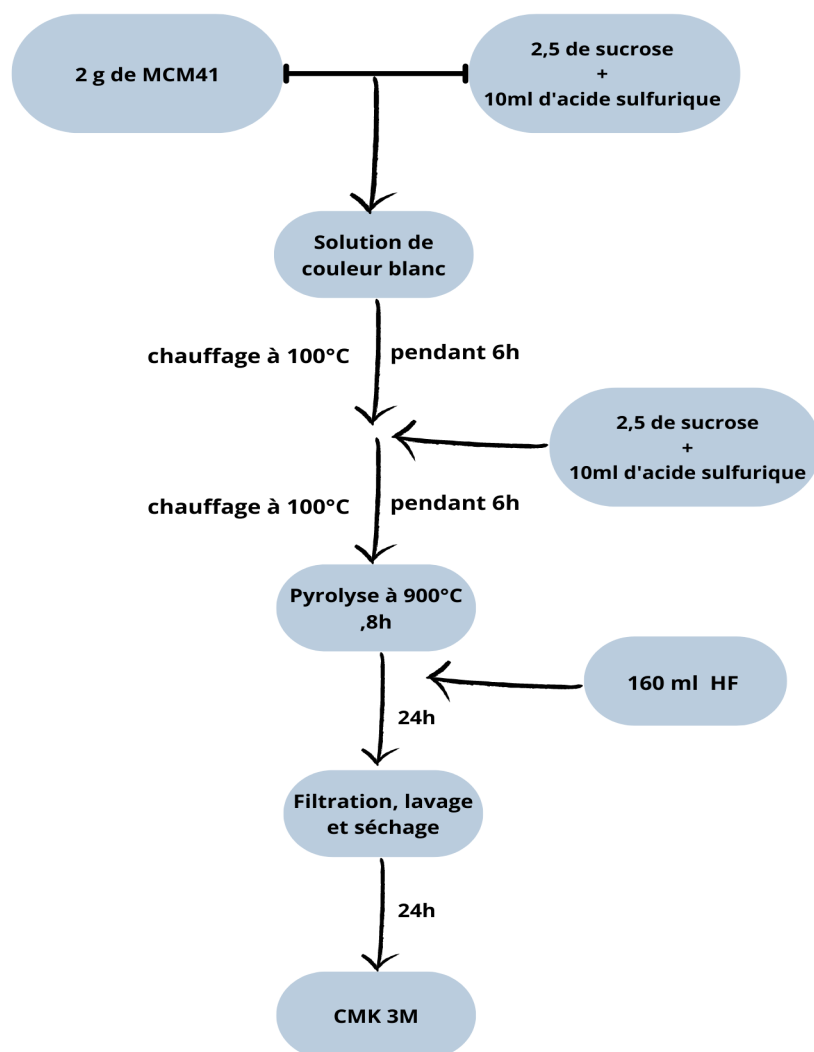


Figure II.2: Schéma général de la synthèse du charbon mésoporeux CMK-3M.

II. CARACTÉRISATION

1. DÉTERMINATION DES FONCTION DE SURFACE

1.1. LE pH DE POINT DE CHARGE NULLE (pH_{pzc})

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface du charbon est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes[4], Une façon simple et rapide pour déterminer le pH_{pzc} est d'utiliser la méthode de dérive du pH qui consiste à placer 25 ml de solution de NaCl 0,01 M en flacons fermés et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0,5 M). On ajoute ensuite, à chaque flacon, 25 mg d'échantillon de matériau à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24 h, et le pH final est alors déterminé. On porte sur un graph $\Delta pH = f(pHi)$ où $\Delta pH = (pH_f - pHi)$, l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le point isoélectrique.

1.2. DÉTERMINATION DU pH ISOÉLECTRIQUE (pH_{PZC})

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus de l'adsorption.

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure II.3

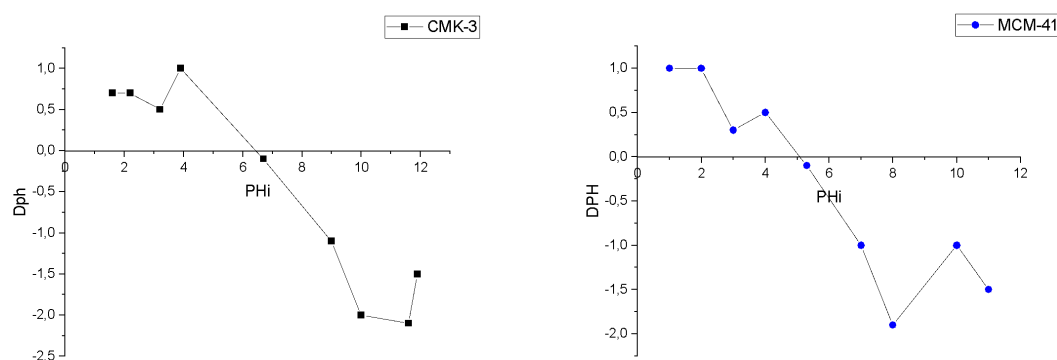


Figure II.3: Point isoélectrique des adsorbants.

Les valeurs de pH supérieures à pH_{PZC} favorisent l'adsorption des cations sur les adsorbants (CMK-3M, MCM-41), tandis que les valeurs de pH inférieures à pH_{PZC} favorisent

l'adsorption des anions [5]. Si le pH de la solution est inférieur au pH_{PZC} de l'adsorbant les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+ et le support devient un échangeur anionique, toutefois, si le pH de la solution est supérieur au pH_{PZC} les groupes de fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution et le support devient alors échangeur cationique.

le PZC de MCM-41 égale à 5, celle de CMK-3M est de 6,5.

2. ANALYSE PAR DIFFRACTOMÉTRIE DE RAYONS X

La diffraction de rayons X (DRX) est une technique d'analyse, qui a pour but d'étudier la formation, la croissance, la structure interne et les propriétés physiques des cristaux. Le principe de cette technique est que l'échantillon diffracte un faisceau de rayons X monochromatique sur plusieurs angles spécifiques. L'enregistrement permet de visualiser les angles et intensités de pics de diffraction obtenus [6.7].

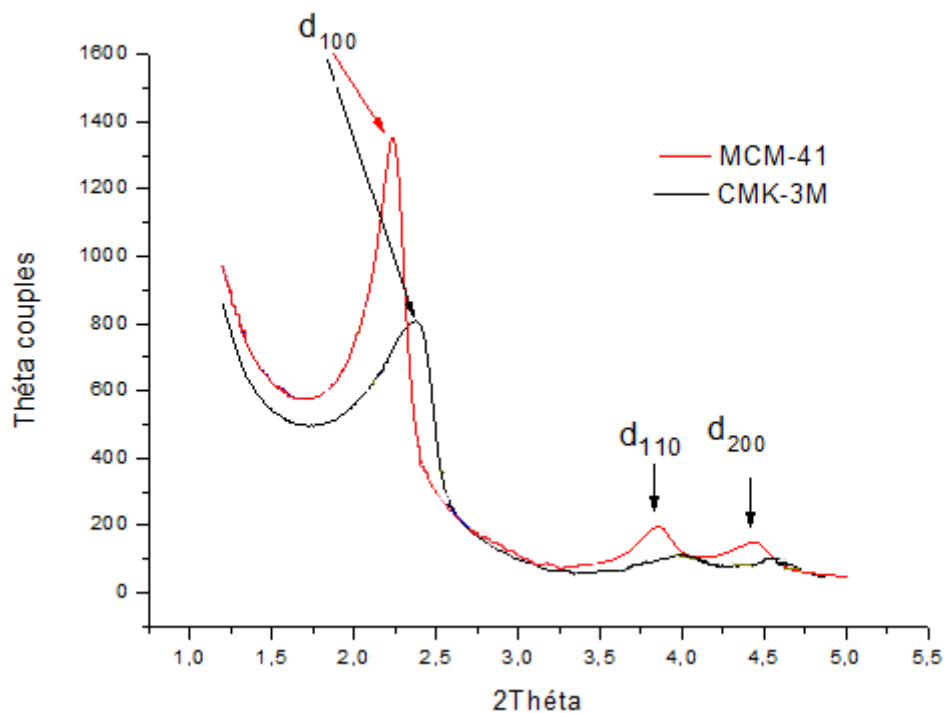


Figure II.4: Diffractogramme aux rayons X de MCM-41 et CMK-3M aux petits angles [8].

Pour le MCM 41 on remarque la présence d'un premier pic très intense aux alentours de $2,3^\circ$, qui représente la réflexion du plan (100). Et deux autres petits pics aux alentours $3,9^\circ$ et $4,46^\circ$ celle des plans 110 et 200, qui démontre la formation des réseaux poreux organisés de

symétrie hexagonale P6mm. Pour le CMK-3M, on remarque le premier pic intense aux environ de 2,44° ainsi que deux autres pics aux environ de 4,05° et 4,52°.

Cette analyse nous a permis de déterminer les distances inter-réticulaires et les paramètres de maille $a_0 = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{hkl} 100$. Le tableau qui suit résume les résultats obtenus.

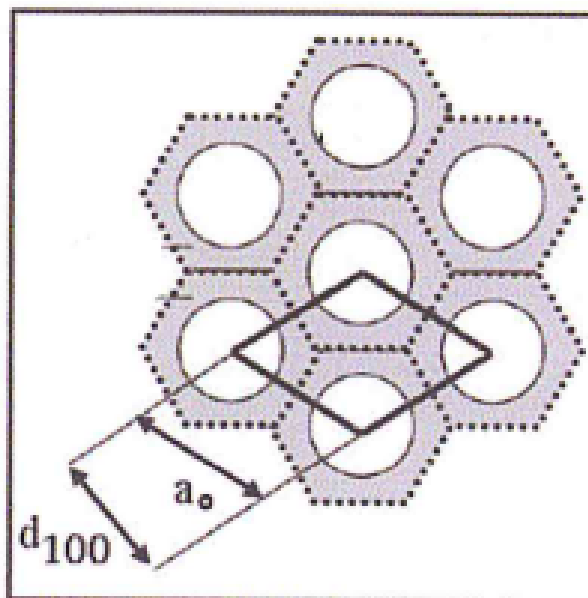


Figure II.5: Schématisation de l'arrangement des pores[8].

Tableau II.2: Propriétés structurales des silices et des charbons synthétisés [8].

Echantillons	d (nm)	a_0 (nm)
MCM-41	3,96	4,57
CMK-3M	3,73	4,31

La valeur de a_0 de carbone est inférieure à celle obtenue sur leur moule. Cette diminution d'ordre 0,2 nm est due à la contraction de la structure sous l'effet du traitement thermique appliqué à 900°C pour développer le carbone.

3. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE

La microscopie électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images lumineuses, qui sont créées par l'interaction du faisceau d'électrons avec le volume microscopique de l'échantillon étudié. Il se compose d'une chambre sous vide secondaire, où des faisceaux d'électrons sont mis en forme par des lentilles électromagnétiques pour exciter l'objet à étudier. Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme de point, se déplaçant ligne par ligne, balayant ainsi la surface rectangulaire.

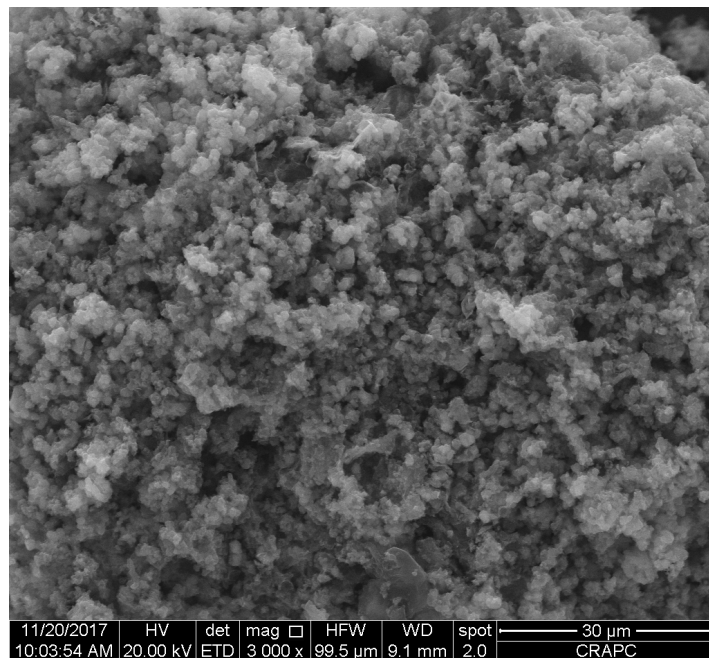


Figure II.6: Images d'analyses par microscopie électronique à balayage MCM-41 [8].

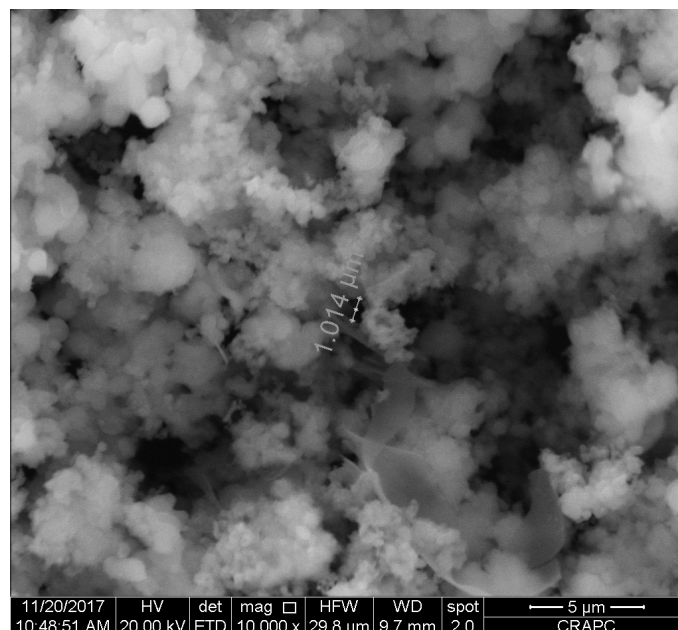


Figure II.7: Images d'analyses par microscopie électronique à balayage CMK-3M [8].

On déduit que le charbon a la même morphologie que son moule silicique rocheux.

4. ADSORPTION ET DÉSORPTION D'AZOTE À 77K

Le principe est basé sur l'adsorption de gaz. Cette méthode permet de déterminer le volume d'azote liquide nécessaire pour former une monocouche de molécule à la surface de l'échantillon.

L'analyse de Brunauer, Teller et Emmett (BET) a été développée en 1939, qui donne accès aux valeurs de la surface spécifique, ainsi que la méthode de (BJH) Barrett, Joyner et Halenda permet d'obtenir la taille de pores.

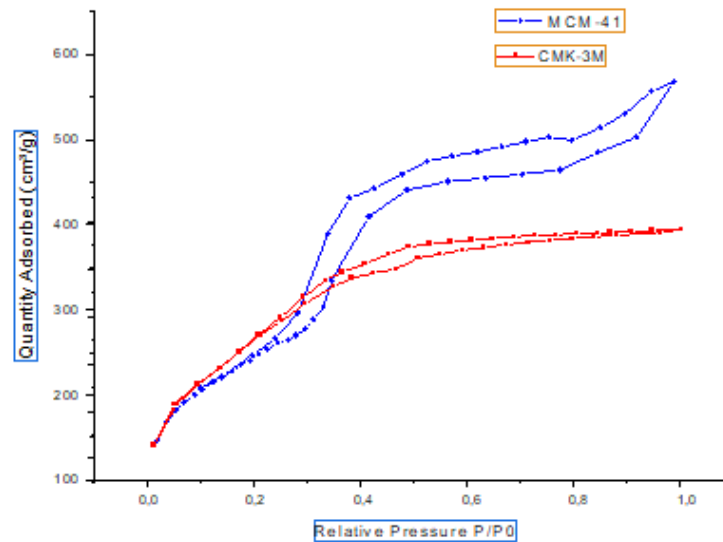


Figure II.8: Courbes d'isothermes d'adsorption/désorption d'azote [8].

Les branches d'adsorption et de désorption d'azote indique que la quantité de gaz N_2 adsorbée et désorbée n'est pas la même, ce qui explique la différence entre la condensation capillaire (adsorption) et l'évaporation (désorption) sont de type H4.

Tableau II.3 : Les différentes valeurs de surface spécifique et le diamètre et le volume de pore [8].

Échantillons	Surface spécifique (m^2/g)	Diamètre des pores (nm)	Volume de pore (cm^3/g)
MCM-41	969	1,91	0,925
CMK-3M	1108	2,42	0,705

Le charbon est caractérisé par une surface spécifique élevée par rapport à celle de moule silicique, car le diamètre de pore est plus élevé et le volume est plus faible.

5. EPAISSEUR DES MURS

L'épaisseur des murs peut être déterminée en utilisant les résultats de DRX et adsorption/désorption d'azote. Le tableau ci-dessus compare entre le diamètre de pore et l'épaisseur de mur $e = a_0 - dp$. L'épaisseur de mur de la silice de départ doit correspondre à la taille de pore du charbon, cette théorie est vérifiée dans ce cas.

Tableau II.4: Paramètre structuraux des matériaux mésoporeuses obtenus par association DRX-adsorption/désorption d'azote .

Echantillons	$a_0 - DRX$ (nm)	diamètre de pore (nm)	e (nm)
MCM-41	4,57	1,91	2,66
CMK-3M	4,31	2,42	1,89

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons préparé la MCM-41 et le CMK-3M, Le pH de point de charge nul est égal à 5 pour la MCM-41 et de 6,5 pour le CMK-3M. Nous avons aussi travaillé sur d'autres analyses pour la caractérisation.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Jomekian, A., Mansoori, S. A. A., Bazooyar, B., & Moradian, A. *Enhancement in thermal and hydrothermal stabilities of novel mesoporous MCM-41*. 19(6), 979–988. 2012, Journal of Porous Materials.
2. Boumessadia, S. *Synthese et caractérisation de matériaux aluminosilicate application dans l'adsorption de polluants*. Université Eloued, 2019.
3. Lu, A.-H., & Schüth, F. *Nanocasting: A Versatile Strategy for Creating Nanostructured Porous Materials*. . s.l. : Advanced Materials, 2006.
4. Hindarso Herman, et al. *Adsorption of benzene and toluene from aqueous solution onto granular activated carbon*. journal of chemical & engineering data 46.4 2001.
5. Saifuddin M, Nomanbhay, Palanisamy Kumaran. *Removal of heavy metal from industrial wastewater using chitosan coated oil palm shell charcoal*. Electronic journal of biotechnology 8.1 2005.
6. Adegoloye, Obafèmi Gildas Franck. *Valorisation des laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables dans le béton*. Diss. Université de Cergy Pontoise, 2014.
7. Ghemit, Rima. *Préparation et caractérisation des matériaux à structures lamellaires modifiées: études d'adsorption et de libération des médicaments anti-inflammatoires*. Diss. 2018.
8. Boumessadia, S, et al. *Kinetic and isotherm adsorption studies of cobalt (II) on mesoporous aluminosilicate and mesoporous carbon of MCM-41 type*, 2018.

CHAPITRE 3

APPLICATION À L'ADSORPTION

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude de l'adsorption du 4-Nétophynol (4-NP) et du Vert de Malachite (VM) sur nos deux adsorbants Silicique MCM-41 et le charbon mésoporeux CMK-3M. Cette étude a été réalisée en fonction des paramètres suivants : le temps de contact (Cinétique d'adsorption) et de l'effet de concentration de la solution aqueuse (Isotherme d'adsorption).

I. APPLICATION DES ADSORBANTS PRÉPARÉS À L'ÉLIMINATION DE COLORANT

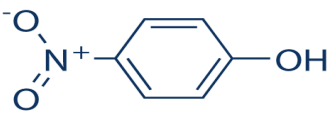
I. CHOIX DE COLORANTS (4-NP, VM)

Le choix du colorant répond aux critères suivants :

- Solubilité élevée dans l'eau.
- Tension de vapeur faible voire nulle.
- Analyse par spectrophotomètre *UV-visible*.
- Stabilité permanente.

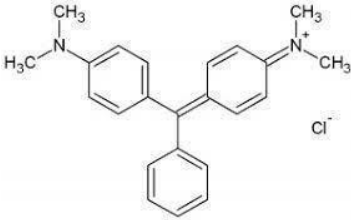
LE 4-NP :

Tableau III.1 : Caractérisation physico-chimique de 4-NP.

<i>Nom Usuel</i>	<i>4-nitrophenole</i>
<i>Structure</i>	
<i>Formule chimique</i>	$C_6H_5NO_3$
<i>Masse Molaire</i>	139.11g/mol
<i>Solubilité dans l'eau</i>	14.8 g/l
λ_{max}	316 – 320nm
<i>Utilité</i>	Fabrication de médicaments, Fabrication de fongicides

LE VM :

Tableau III.2 : Caractérisation physico-chimique du VM.

<i>Nom Usuel</i>	<i>Vert de Malachite</i>
<i>Structure</i>	
<i>Formule chimique</i>	$C_{23}H_{25}ClN_2$
<i>Masse Molaire</i>	364.91 g/mol
<i>Solubilité dans l'eau</i>	110g/l à 25 C°

2. PRÉPARATION DES SOLUTIONS

Les solutions mères de 4-NP (20 mg/1l) ont été préparées par dissolution respective de leur sel dans l'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées.

3. SPECTRE D'ABSORPTION EN UV-VISIBLE

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre UV 1900 (SHIMADZU) piloté par un ordinateur. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm.

4. ETALONNAGE DES SOLUTIONS

L'étalonnage est obtenu en mesurant par spectrophotométrie UV-visible les densités optiques (DO) en fonction des concentrations des solutions aqueuses de (4-NP et VM). Les concentrations étudiées ont été choisies dans le domaine allant de 5 mg/l à 20 mg/l.

Dans tous les cas, nous obtenons des droites avec des coefficients de corrélation proches de 0.999. Ces courbes serviront à la détermination des concentrations des solutions après adsorption par l'application de la loi de Beer-Lambert.

II. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

1. CINÉTIQUE D'ADSORPTION

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'étudier l'effet du temps de contact sur la rétention. Sous agitation et à température ambiante, des quantités fixes d'adsorbat (4-NP et VM) sont déterminées du contact au temps d'équilibre. À un intervalle prédéterminé, des échantillons ont été prélevés. La spectroscopie d'adsorption visible par UV a été utilisée pour déterminer les concentrations de 4-NP et de VM. La longueur d'onde de 4-NP et VM est 318 nm, et la courbe $Q_{ads} = f(t)$ est utilisée pour illustrer les différents résultats.

A. MODÉLISATION DE LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION

Plusieurs modèles peuvent être utilisés pour analyser la cinétique d'adsorption :

- Le modèle de *pseudo-premier ordre*.
- Le modèle de *pseudo-second ordre*.

2. ISOTHERMES D'ADSORPTION

L'isotherme d'adsorption est un équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Dans une série d'erenmeyers de 50 ml, on met une masse $m=25$ mg de chaque échantillon dans 25 ml de solution de (4-NP et VM). Sous une agitation fixe, la concentration initiale varie de 5 à 40 mg/l. Le temps de contact a été pris 60 minutes, au bout duquel l'équilibre entre les différentes phases est atteint. Les mélanges ont été filtrés ensuite analysés par UV-visible à une longueur d'onde ($\lambda=318$ nm). Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $Q_{ads} = f(Ce)$.

III. RÉSULTATS DE L'ÉTUDE D'ADSORPTION DE 4-NP ET VM

1. LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION

Cette recherche a permis de suivre l'évolution des concentrations de polluants en fonction du temps de contact. Après cela, le temps de saturation (ou temps d'équilibre) pour chaque type de solide est déterminé. C'est le point auquel la concentration cesse d'évoluer.

Cela est obtenu en traçant $R(\%) = f(t)$ où (R) représente le rendement d'adsorption et (t) le temps calculé à partir de la formule suivante :

$$R(\%) = (C_0 - C_r) * 100/C_0$$

Où :

C_0 : concentration initiale de la phase liquide (*mmol/l*).

C_f : concentration finale ou restante de la phase liquide (*mmol/l*).

Pour l'étude cinétique de l'adsorption, il est procédé de la manière suivante: nous avons préparé des solutions aqueuses (le 4-NP et VM) par dissolution d' une série de flacons placés dans un agitateur secoueur linéaire, où nous avons introduit 25 mg d'adsorbant (CMK-3M, MCM-41), et de 25 ml de la solution aqueuse de 4-NP, VM.

Les résultats d'adsorption sur les différents matériaux mésostructurés sont représentés en figure III.1.

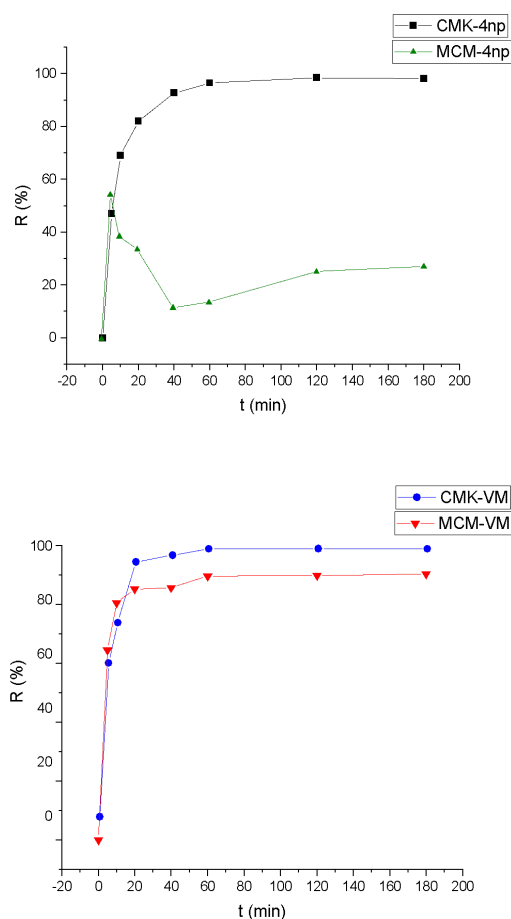


Figure III.1 : Cinétiques d'adsorption du 4-NP et VM sur (CMK-3M et MCM-41).

Le taux d'adsorption de 4-NP et VM sur CMK-3M et MCM-41 initiale élevée peut être attribué à l'existence d'une surface élevée. Lorsque le taux de récupération augmente, le nombre de sites de surface libres disponibles pour l'adsorption diminue, ce qui abaisse le

taux d'adsorption jusqu'à l'équilibre. Le taux de fixation du 4-NP et VM sur le CMK-3M est supérieur à celui de MCM-41 en raison de la grande surface spécifique de charbon qui est supérieur à celle de MCM-41.

Pour l'adsorption de 4-NP sur MCM-41, nous avons remarqué une augmentation d'adsorption jusqu'à 5 min (58 %) mais après une diminution jusqu'à 40 min à cause de phénomène de désorption (caractère hydrophobe de l'adsorbant et l'adsorbat).

A. MODÉLISATION DE LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION

L'étude de la cinétique d'adsorption du 4-NP et VM sur le CMK-3M et MCM-41 donne des informations essentielles sur le mécanisme de l'adsorption, nous avons adopté deux modèles de cinétique : pseudo premier et deuxième ordre.

- *Pseudo premier ordre*

Le modèle de pseudo premier ordre est représenté par la relation suivante :

$$Q_t = Q_e(1 - e^{(-K_1 t)})$$

Les tracés non-linéaire du modèle pseudo premier ordre pour chaque adsorbant est illustrée sur les figures (III.2, III.3)

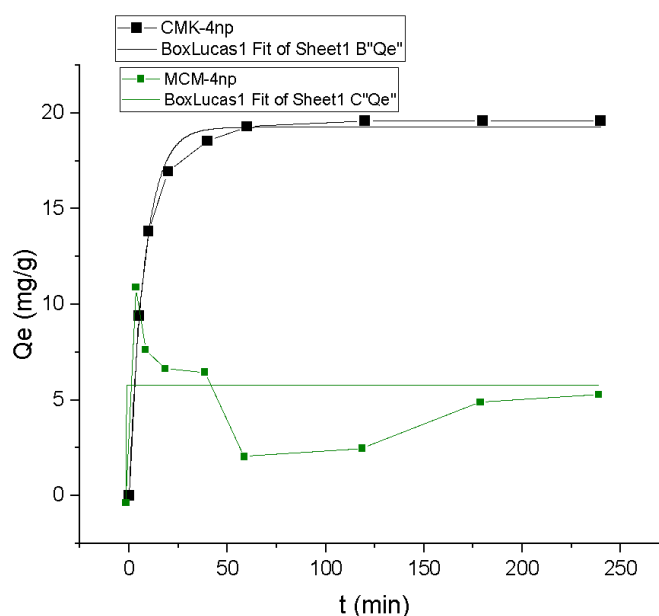


Figure III.2 : Modèle non-linéaire du pseudo premier ordre du 4-NP sur CMK-3M et MCM-41.

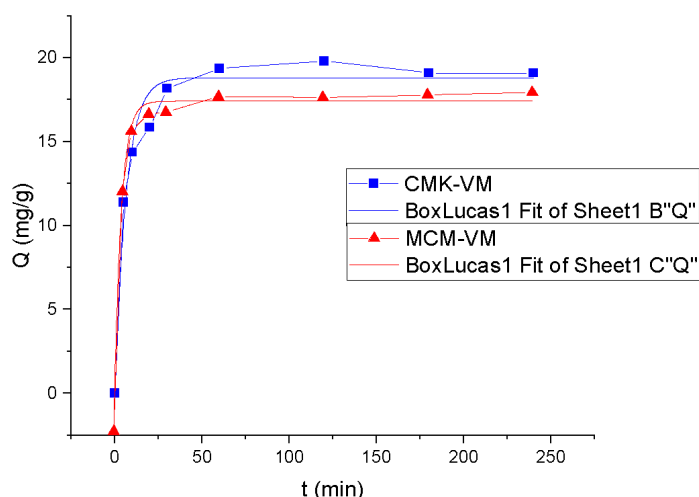


Figure III.3 : Modèle non-linéaire de pseudo premier ordre du VM sur CMK-3M et MCM-41.

Le tableau III.3 présente les résultats comprenant les constantes de vitesse, les quantités théoriques maximales adsorbées et les coefficients de corrélation R^2 ainsi que d'autres paramètres du modèle d'adsorption. Le facteur de corrélation est utilisé pour déterminer le modèle idéal pour l'étude cinétique, plus la valeur de corrélation est élevée, plus le processus d'adsorption est facile à étudier [1].

- *Pseudo deuxième ordre :*

Le modèle de pseudo deuxième ordre est représenté par la relation suivante :

$$Q = \frac{Q_e^2 K_2 t}{1 + Q_e K_2 t}$$

Les courbes obtenues pour le modèle pseudo deuxième ordre de chaque adsorbant est montré sur les figures (III.4, III.5).

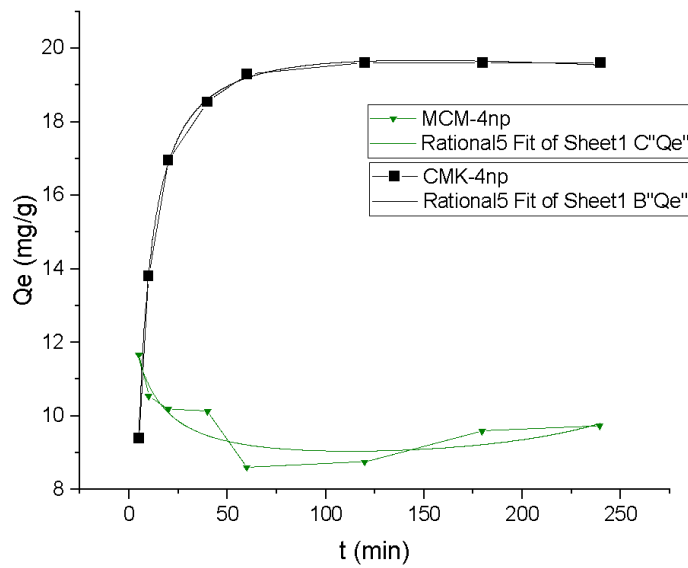


Figure III.4 : Modèle non-linéaire de pseudo deuxième ordre du 4-NP sur CMK-3M et MCM-41.

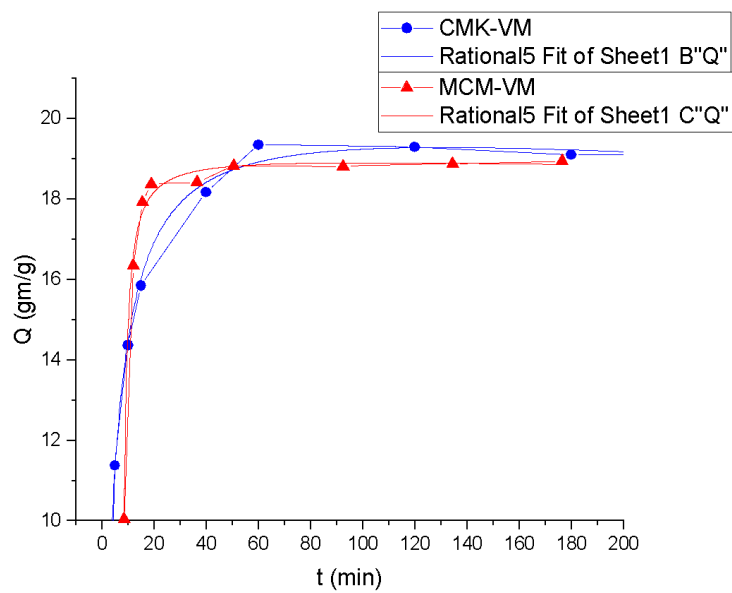


Figure III.5 : Modèle non-linéaire de pseudo deuxième ordre du Vert de Malachite sur CMK-3 et MCM-41.

Tableau III.3 : paramètre cinétique non linéaire de deux modèles premier et deuxième ordre.

Adsorbants	V-M						4-np					
	<i>Pseudo premier ordre</i>			<i>Pseudo deuxième ordre</i>			<i>Pseudo premier ordre</i>			<i>Pseudo deuxième ordre</i>		
	Q	K_1	R^2	Q	K_1	R^2	Q	K_1	R^2	Q	K_1	R^2
CMK-3	18.813	0.154	0.975	4.932	0.24	0.998	19.371	0.130	0.990	16.648	0.805	0.991
MCM-41	17.73	0.252	0.995	9.55	0.51	0.998	5.918	1236.	0.373	14.091	0.091	0.830

Nous pouvons conclure que le modèle de pseudo-deuxième ordre avec le facteur de corrélation le plus élevé de $R^2 = 0,998$, représente le mieux le processus d'adsorption VM et 4-NP sur ces adsorbants CMK-3M et MCM-41 d'après les résultats présentés dans le Tableau III.3.

2. ISOTHERME D'ADSORPTION

On utilise souvent les isothermes d'adsorption pour déterminer les capacités maximales de liaison des polluants et pour déterminer le type d'adsorption. Les résultats traités selon les modèles mathématiques de Langmuir et Freundlich sont représentés sur les figures (III.6, III.7, III.8, III.9).

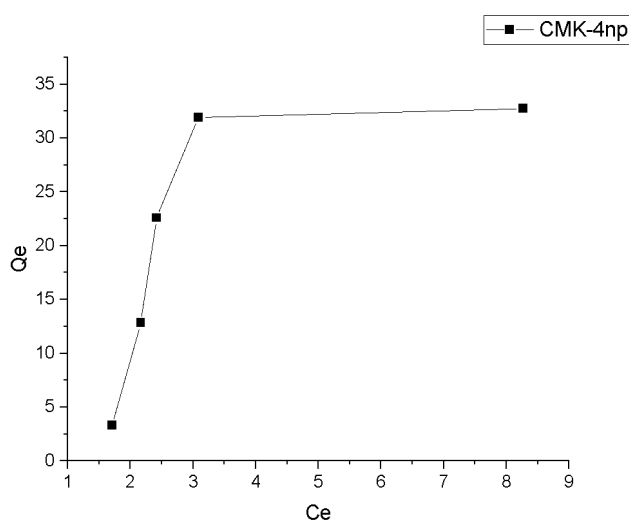


Figure III.6 : Isotherme d'adsorption de 4-np sur le charbon synthétisé CMK-3M.

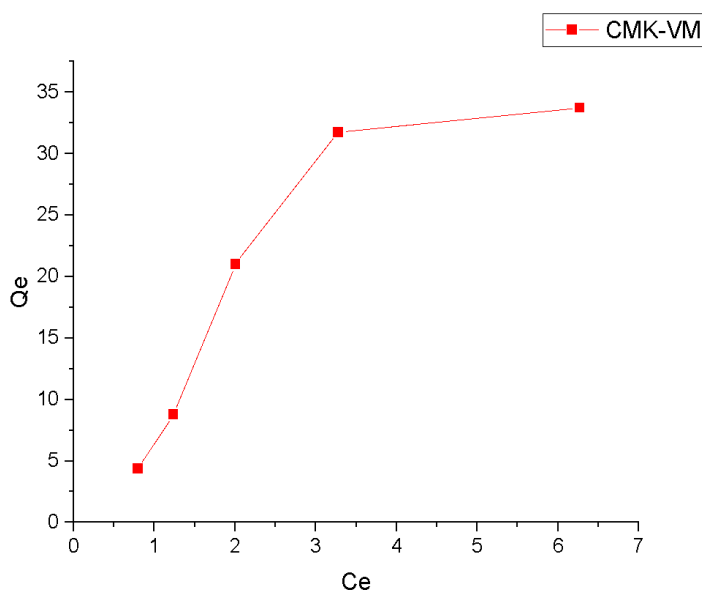


Figure III.7 : Isotherme d'adsorption de VM sur le charbon synthétisé CMK-3M.

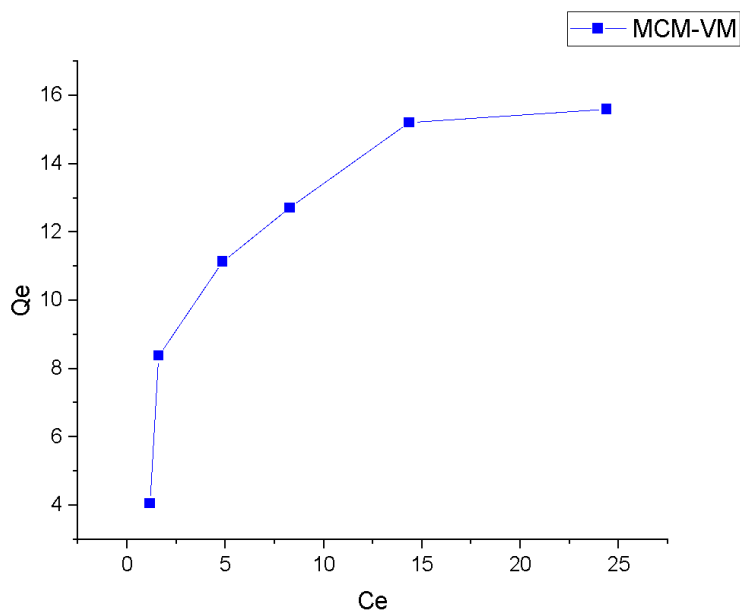


Figure III.8 : Isothermes d'adsorption de VM Sur MCM-41.

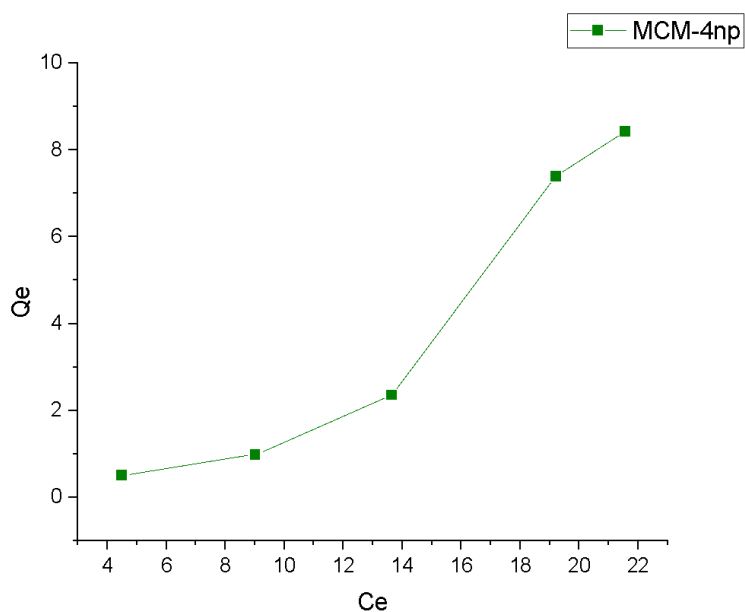


Figure III.9 : Isothermes d'adsorption de 4-NP Sur MCM-41.

Les courbes d'isothermes de charbon CMK-3M sont de type L (avec VM) et H (avec 4-NP). L'adsorption de molécules supplémentaires devient difficile à mesurer quand le nombre de sites occupés par les molécules solubles augmente. Le MCM-41 est de type L avec le VM et de type S avec le 4-NP, à faible concentration la quantité de solution aqueuse adsorbée est presque nulle, plus la concentration de la solution augmente plus la

quantité adsorbée augmente. Les molécules qui ont été adsorbées encouragent l'adsorption ultérieure d'autres molécules.

A. MODÉLISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

• MODÈLE DE LANGMUIR

Équation du modèle de Langmuir

$$Q_e = Q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Les graphiques du modèle de Langmuir est représenté dans les figures suivantes :

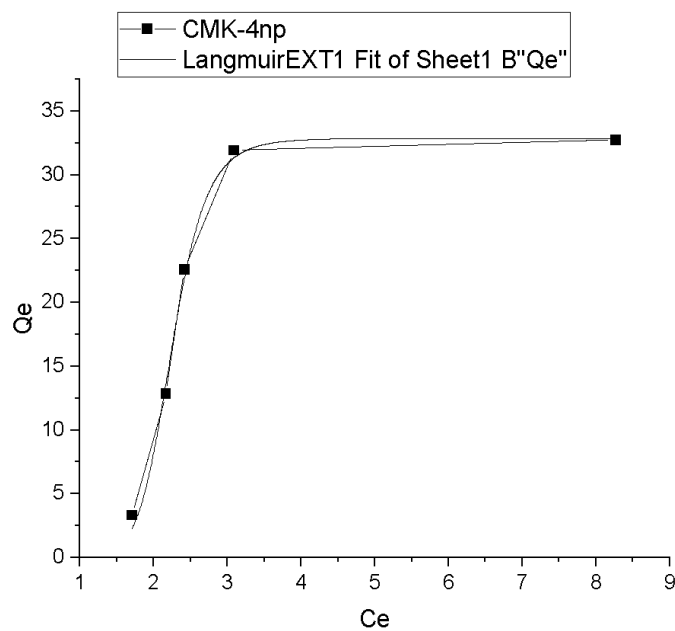


Figure III.10 : Modèle de LANGMUIR isotherme d'adsorption de 4-NP sur le charbon mésoporeux CMK-3M.

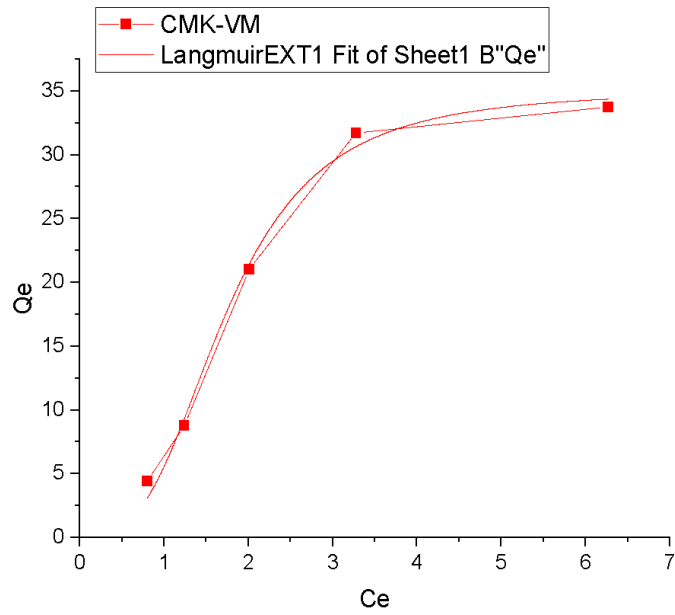


Figure III.11 : Modèle de LANGMUIR d'adsorption de VM sur CMK-3M.

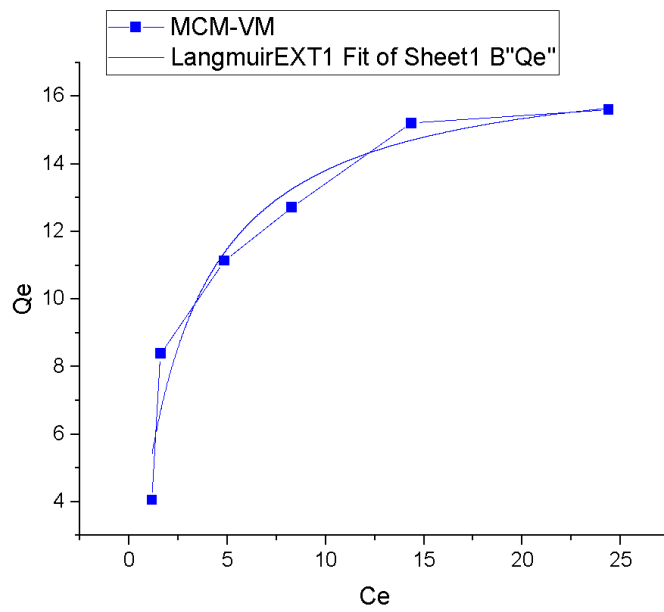


Figure III.12 : Modèle de LANGMUIR d'adsorption de VM sur MCM-41.

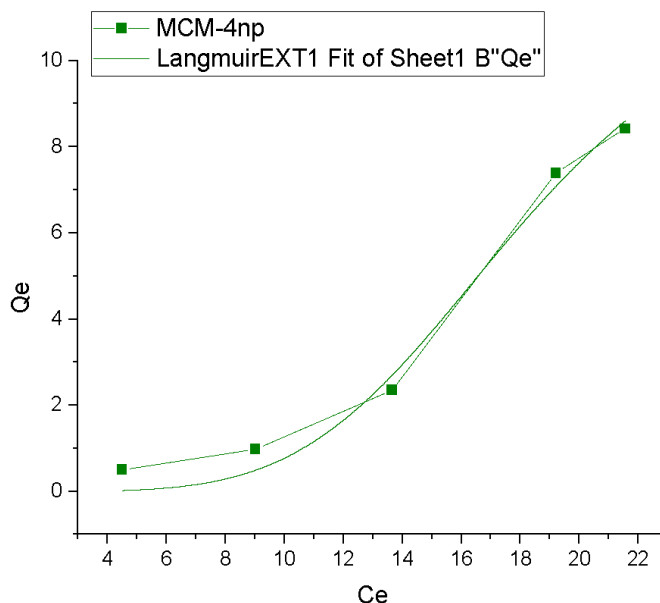


Figure III.13 : Modèle de LANGMUIR d'adsorption de 4-NP sur MCM-41.

Le facteur de séparation non-dimensionnel R_L est :

$$R_L = 1 / (1 + K_L \cdot C_0)$$

- Si $R_L > 1$: les conditions d'adsorption sont défavorables.
- Si $R_L < 1$: les conditions d'adsorption sont favorables.
- Si $R_L = 1$: l'adsorption est irréversible.

Les valeurs de facteur de séparation non-dimensionnel R_L est :

- o CMK-3M avec VM = 0.175
- o CMK-3M avec 4-NP = 0.01
- o MCM-41 avec VM = 0.111
- o MCM-41 avec 4-NP = 0.023

Selon les résultats de la modélisation (Tableau III.4), le modèle de Langmuir s'adapte très bien aux données expérimentales avec les charbons et les matériaux siliciques. Les valeurs du paramètre de corrélation est proche de 1 ($R = 0,99$ et $R = 0,94$ pour CMK-3M et MCM-41, respectivement, dans le cas de l'adsorption de VM) et ($R = 0,99$ et $R = 0,98$ pour CMK-3M et MCM-41 respectivement, dans le cas de l'adsorption 4-NP). Puisque la valeur

calculée de RL est inférieure à 1, on peut dire que l'adsorption de VM et 4-NP est favorable.

Tableau III.4 : Paramètre de l'isotherme non linéaire de modèle de LANGMUIR.

Absorbant	4-np			V-M		
	Q	K_L	R^2	Q	K_L	R^2
CMK-3	32.872	3.906	0.995	35.07	0.188	0.994
MCM-41	12.362	1.647	0.987	17.220	0.392	0.945

- Modélisation de FREUNDLICH

Équation du modèle de Freundlich :

$$Q_e = K_f C_e^{1/n}$$

La trace non-linéaire du modèle de Freundlich est illustrée sur les figures (III.14, III.15, III.16, III.17)

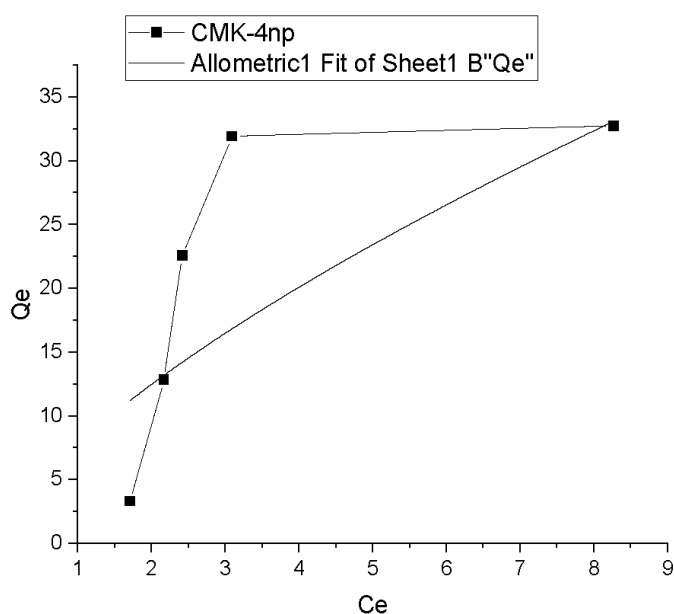


Figure III.14 : Modèle de FREUNDLICH d'adsorption de 4-NP sur charbon mésoporeux CMK-3M.

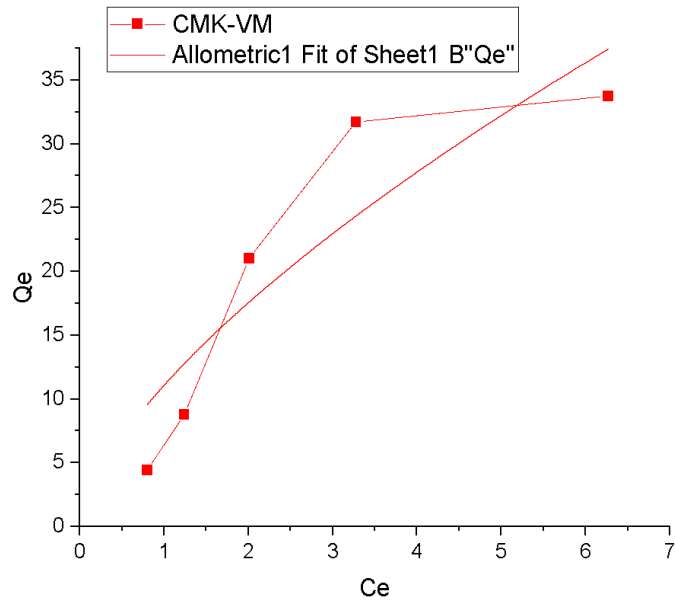


Figure III.15 : Modèle de FREUNDLICH d'adsorption de VM sur CMK-3M.

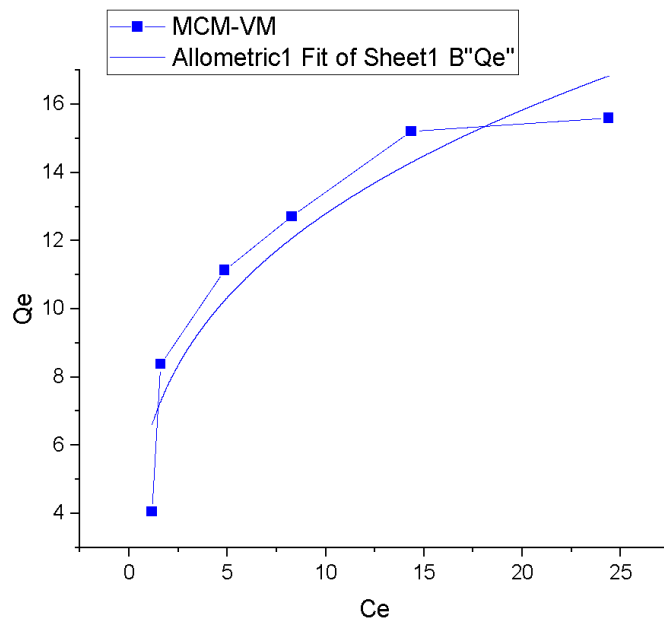


Figure III.16 : Modèle de FREUNDLICH d'adsorption de VM sur MCM-41.

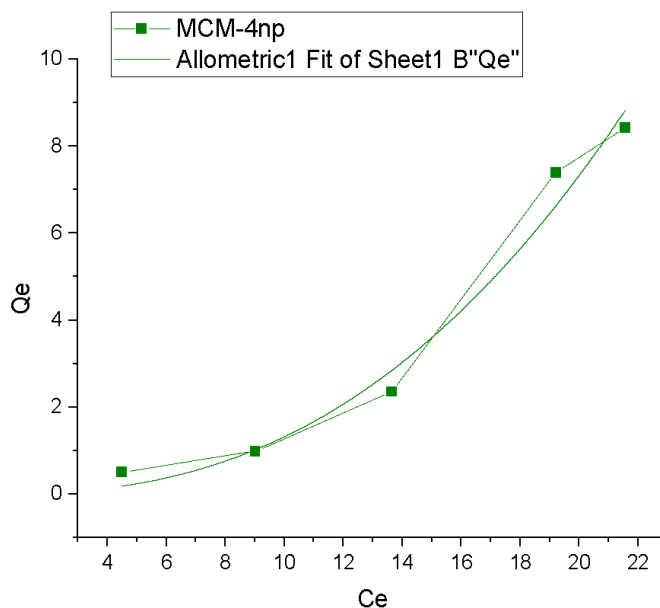


Figure III.17 : Modèle de FREUNDLICH d'adsorption de 4-NP sur MCM-41.

D'après les résultats obtenus (Tableau III.3), la valeur du paramètre de corrélation R^2 est proche de 1 dans la solution VM sur CMK-3M et MCM-41 ($R^2 = 0.82$ pour CMK - 3 et $R^2 = 0.884$ pour MCM - 41), ce qui permet de déduire que le modèle de FREUNDLICH est applicable à l'adsorption du VM par nos adsorbants CMK-3M et MCM-41.

Pour la solution de (4-NP sur CMK-3M et MCM-41 et VM sur CMK-3M et MCM-41) et la valeur de (n) obtenue supérieure à 1 ($n = 1.78$ pour 4-np sur CMK-3M), nous appliquons le modèle de Freundlich à nos résultats expérimentaux. Cela montre que les isothermes sont de type L. Ces études de cas démontrent que l'adsorption est favorable et physique.

Tableau III.5 : Paramètres de l'isotherme non linéaire du modèle de FREUNDLICH.

Adsorbant	4-np			V-M		
	n	K_f	R^2	n	K_f	R^2
CMK-3	1.470	7.744	0.798	1.50	11.07	0.82
MCM-41	0.403	0.004	0.980	3.246	6.290	0.884

CONCLUSION

Nous avons effectivement adsorbé 4-np et VM sur les matériaux MCM-41 et le charbon mésoporeux CMK-3M.

Dans ce chapitre, nous avons étudié la cinétique des isothermes d'adsorption pour chaque adsorbant. L'efficacité d'adsorption 4-NP et VM sur les charbons mésoporeux CMK-3M est plus élevée que sur les matériaux mésoporeux siliciques MCM-41, selon les études d'adsorption des solutés sur les matériaux.

La cinétique de l'intercalation de 4-NP et VM dans les adsorbants (CMK-3M et MCM-41) est mieux décrite par le modèle pseudo-second-ordre, selon la modélisation de la cinétique d'adsorption. Les coefficients de corrélation dans ce modèle sont assez proches de 0,99.

Le modèle de Langmuir est le modèle le plus efficace pour caractériser l'isotherme d'adsorption de 4-NP et de VM, selon la modélisation des isothermes.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Removal of heavy metal from industrial wastewater using chitosan coated oil palm shell charcoal. Saifuddin M, N., & Kumaran, P. s.l. : Electronic journal of Biotechnology, 2005.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le travail décrit la synthèse d'un charbon mésoporeux à base d'un matériau silicique. Et leurs capacités de dépollution des eaux usées contenant des polluants de 4-NP et VM par adsorption.

Les deux solides sont caractérisés par détermination de charge nul, la diffraction des rayons X et les mesures d'adsorption/désorption d'azote à 77K.

Les résultats de pH_{PZC} sont de 5 et 6,5 pour le MCM-41 et CMK-3M respectivement.

L'analyse structurale par la diffraction des rayons X indique que les deux matériaux possèdent des mésopores disposés en symétrie hexagonale caractérisé par la présence de trois pics qui représentent respectivement (d100), (d110) et (d200).

L'équation de BET permet de déterminer la surface spécifique du MCM-41 qui est de 969 m^2/g , tandis que celle de CMK-3M est de 1108 m^2/g . et aussi le diamètre de pores qui est de 1,91 nm pour le MCM-41, et de 2,42 nm pour le CMK-3M.

En utilisant les résultats de DRX et d'adsorption/désorption d'azote, et en comparant le diamètre de pores et l'épaisseur des murs. On confirme que l'épaisseur de mur de la silice de départ correspond à la taille de pore du charbon.

Pour la modélisation de la cinétique d'adsorption, le modèle de pseudo deuxième ordre est favorable pour les deux matériaux préparés.

L'isotherme d'adsorption est de type L avec le VM pour les deux matériaux, de type H avec le 4-NP pour CMK-3M et de type S avec le 4-NP pour le MCM-41.

En conclusion, les expériences d'adsorption ont montré que le rendement d'adsorption de 4-NP et VM est plus important sur le CMK-3M que sur le MCM-41 due à la surface spécifique qui est plus élevée, la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation du rapport adsorbant/adsorbat.