

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة الجيلالي بونعامة خميس مليانة

Université Djilali Bounaama Khemis-Miliana

Faculté des sciences et de la Technologie

Département de Sciences de la matière



Mémoire de fin d'étude

*En vue de l'obtention d'un diplôme de **Master** en « Chimie »*

***Spécialité** : « Chimie pharmaceutique »*

Thème :

*Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption
de polluant organique par utilisation des adsorbants
mésostructurés*

Réalisé par :

-M^{lle} Hamidi Khadidja

-M^{lle} Kateb Messaouda

Devant le jury composé de :

-M^{me} F/Z. Halaimi.....Présidente

-M^{lle} H. Douba.....Encadreur

-M^{lle} H. Boukhatem.....Examinatrice

-M^{me} S. Cherifi.....Invité

Année universitaire :2017-2018

Remerciement

Avant tous nous remercions du plus profond de notre cœur, Allah tout puissant qui nous a donné le courage, la volonté et la force pour accomplir ce modeste travail .Merci de nous avoir éclairé le chemin de la réussite.

Nous avons l'honneur de présenter notre profonde et nos sincères remerciement à notre promotrice M^{elle} DOUBA.

Nous remercions vivement Mr .CHAWCHI .l'ingénieur de laboratoire d'analyse qui nous ont beaucoup aidé et leur encouragement le long de notre travail.

Mes remerciements vont aux ingénieurs de laboratoire de génie des procédés et laborantine de géotechnique.

Nous remercions également les membres jury ; présidente et examinatrice qui ont acceptés bien voulu assister, examiner et juger ce travail.

Nous tenons à remercier le groupe de saidal et surtout Mr. AISSOU MOHAMED et Mr. HASSNI AEK.

Nous remercions tous le personnel technique et administratif du département de science de la matière.

Nous tiendrons à présenter nos remerciement a ceux ont contribué de près ou de loin que ce soit physique ou moral par leur connaissance les différents domaines à la réalisation de ce travail.



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mes très chères parents qui n'ont pas cessés de prier pour moi, pour ses affections et ses amours, et qui m'ont aidait et m'encourageait beaucoup durant mes études.

Mes sœurs : Hadjer et Fatima.

Mon frère : Islam.

Toute ma famille chacun à son nom.

Ma binette Hamidi Khadidja avec elle partagé la réalisation de ce travail.

Mes très chère amies et mes collègues son exception.

Ma promotion 2018.

A tous ce que j'ai en l'honneur de connaitre tout au long de mon cursus universitaire.

A tous ceux que j'aime et qui m'aiment.

MESSAOUDA

Dédicace

Je dédie ce modeste travail aux deux êtres qui me sont très chers dans cette vie, à savoir mon père et ma mère. je leur dis merci maman du fond de mon cœur pour ton éducation, ton sacrifice, ton assistance et pour ce tu m'as fait et qui m'a permis d'avoir cette réussite et ce bonheur. je dis merci et mille fois merci papa pour ta patience, ton courage et ton sacrifice pour moi. Avec toute ma fidélité et tout mon amour pour vous, mes parents, je ne pourrai jamais égaler votre mérite.

*A mes adorables sœurs qui j'ai partagées douceurs et les amertumes de la vie
NESRINE et son maris et ma petite AMIRA*

A mon frère chéris SID-AHMED .et HICHEM qui m'a encouragé et qui m'a donné l'assistance

A la mémoire de mes grands-parents, et mes tantes FATMA, AMINA et leurs enfants, SOUHILA et sa fille .et mes oncles DJAMEL, MOURAD, AHMED, leurs conjoints et leurs enfants, et mon petit oncle AËK qui sont la joie de ma vie.

A mes amis, commençant par mabinette MESSOUADA pour qui j'approuve beaucoup de respect et d'estime .à SALIMA. HAMIDA. NOUHA .SOUAD .SOUMLA. FATIHA .ZAHRA. MOUNA et tous qu'est connus.

A mes collègues de travail DJILALI et son enfant YASSER, MOHAMED et son filles MARIA, SERINE

A mes camarades d'études de l'option chimie pharmaceutique.

KHADIDJA

ملخص

في عملنا هذا قمنا باستخدام مركبات مسامية ذات ثقب متوسط الحجم مبنية باكسيد السيليوس. من اجل التخلص من الملوث العضوي اخضر الملكيت عن طريق عملية الادمصاص و لهذا اجرينا عدة تجارب لتبيين مدى تاثير مختلف العوامل: وقت الاتصال ,درجة الحموضة , التركيز الاولي , كمية الماص ودرجة الحرارة . افضل النتائج تم الحصول عليها لزمان الاتصال يعادل 60 دقيقة . الدراسة المقارنة تبرهن ان الادمصاص المفضل في الوسط الاساسى. حركية الادمصاص ل اخضر الملكيت على المواد المسامية موافقة لنموذج النظام الزائف الثاني.

نمذجة خط تحاور ادمصاص اخضر الملكيت على المواد المسامية المبنية بالسيليوس و المبنية بالالمنيوم ممثلة على الترتيب عن طريق نموذج لونقمير و نموذج فروندليتش . الدراسة الديناميكية الحرارية تبين ان عملية الادمصاص تلقائية و ماصة للحرارة.

الكلمات المفتاحية : مركبات مسامية , الادمصاص , اخضر الملكيت , الحركية , الديناميكية الحرارية

Résumé

Dans ce travail, nous avons utilisé les matériaux mésoporeux à base de silice pour l'élimination du polluant organique vert malachite par le processus d'adsorption. Pour cela, nous avons réalisé beaucoup des expériences d'adsorption pour déterminer les effets de divers paramètres tels que le temps de contact, le pH, la concentration initiale, la masse de l'adsorbant et la température. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour un temps de contact 60 minute. L'étude comparative montre que l'adsorption est favorable en milieu basique. La cinétique de la mise en équilibre de colorant VM a été corrélée avec le modèle de pseudo-deuxième ordre. La modélisation des isothermes d'adsorption de VM sur Si-MMP et Al-MMP sont bien décrites, respectivement, par le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich. L'étude thermodynamique a montré que le processus d'adsorption est spontané et de nature endothermique.

Mots clés : Matériaux mésoporeux, Adsorption, Vert de malachite, cinétique, thermodynamique.

Abstract

In this work, we used of meso-porous materials containing silica for the elimination of the organic pollutant malachite green by the adsorption process. Therefore, we conducted several experiments to determine the effects of various parameters such as contact time, pH, initial concentration, adsorbent mass, and temperature. The best results were obtained for a contact time of 60 minutes. The comparative study shows that adsorption is favorable in basic medium. The kinetics of the MG dye equilibration has been correlated with the pseudo-second order model. The modeling of the adsorption isotherms of MG on Si-MMP and Al-MMP are well defined, respectively, by the Langmuir model and the Freundlich model. The thermodynamic study has shown that the adsorption process spontaneous and endothermic in nature.

Key words : meso-porous materials, Adsorption, Malachite Green, kinetic, thermodynamic.

Liste des abréviations

A :	Absorbance
AR :	Acid Red
AF :	Acid Fuschine.
AEEA :	3-(2-2-aminopropyl triméthoxysilane).
AEAP :	n-(2-aminopropyl triméthoxysilane)
APTMS :	3-aminopropyl-triméthoxysilane
C_e :	Concentration du solution à l'équilibre.
CV :	Crystal violet
CPB :	Cétylpyridinium
CTAB :	Bromure de Cétyltriméthylammonium
DTAB :	Bromure de Didodécyltriméthylammonium
DMDA :	Diméthylamine
DDAB :	Bromure de Dodécylamine
DRX :	Diffraction des rayons X
D_{hkl} :	Distance entre 2 plans d'indice de miller hkl
EG :	Erioglaïcine
ETAB :	Bromure d'Etyltriméthylammonium
I :	Faisceau transmis
I₀ :	Faisceau incident
IR-TF :	Infrarouge à Transformée de Fourier
IUPAC :	Union International de chimie pure et Appliqué
K :	La constante d'adsorption à l'équilibre
LCT :	Liquide Crystal Templating
MS :	Méso structure
MCM :	Mobil Composition Matter
MBT :	Mercaptobenzothiazole
MO :	Méthylorange
MG :	Méthylène Green
MEB :	Microscopie électronique à balayage

MMP :	Matériaux mésoporeux
n :	Constante relative à l'affinité entre l'adsorbat et la surface
NOCS :	Contaminants Organiques non ioniques
OE :	Oxyde éthylène
OP :	Oxyde propylène
OIV :	Orange IV
pzc :	Point de charge nulle
P₀ :	Pression de vapeur saturante
P :	Pression à l'équilibre
Q_e :	Quantité à l'équilibre
Q_m :	Quantité maximale de l'adsorbat
R :	Constante de gaz parfait
RB :	Rhodamine B
RMN :	Résonance magnétique nucléaire
SBA :	Santa Barbara Amorphous
TOES :	Tétraéthylorthosilicate
T :	Température
Uv-vis :	Ultraviolet visible
VM :	Vert de malachite
Xi :	Valeur de l'épaisseur de la couche limite
ΔG :	L'enthalpie libre
ΔS :	L'entropie libre
ΔH :	L'enthalpie
Δq :	Variation d'énergie d'adsorption
λ :	Longueur d'onde du rayonnement incident
α	La vitesse initiale d'adsorption
β	Constante de désorption
θ	Taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant
ε :	Coefficient d'extinction molaire

Liste des figures

Figure I.1 : Principales familles de solides poreux et leur distribution en taille de pore.....	03
Figure I.2 : Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM.....	04
Figure I.3 : Mécanisme transcriptif LCT.....	05
Figure I.4 : Représentation des structures de matériaux mésoporeux (a) MCM-41, (b) MCM-48 et (c) MCM-50.....	06
Figure I.5 : Mécanismes de formation des MCM-41.....	07
Figure I.6 : Mécanismes proposés pour la formation de la MCM-41.....	08
Figure I.7 : Interactions existant entre les espèces inorganiques et les têtes de tensioactifs structurant.....	10
Figure I.8 : Représentation schématique de quelques phases mésostructurées de la famille SBA-n.....	11
Figure I.9 : Schéma de synthèse d'un solide mésoporeux organisé de type SBA-15.....	12
Figure II.1 : Schéma de l'adsorption physique.....	19
Figure II.2 : Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide 1.diffusion externe, 2.diffusion interne, 3.migration en surface.....	21
Figure II.3 : Classification des isothermes selon Brunauer et al.....	23
Figure II.4 : Model d'adsorption de Langmuir.....	25
Figure II.5 : Modèle d'adsorption de multicouches.....	26
Figure III.1 : Structure moléculaire de vert malachite.....	35
Figure IV.1: Schéma générale de synthèse du matériau mésoporeux silicate (Si-MMP).....	37
Figure IV.2: Schéma générale de synthèse du matériau mésoporeux Aluminosilicate (Al-MMP).....	38
Figure IV.3 : Exemples de mode des vibrations possibles.....	40
Figure IV.4 : Le spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier " JASCO FT/IR-4200 ".....	40
Figure IV.5 : Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires.....	41
Figure IV.6 : Appareil de Microscope Électronique à Balayage.....	42
Figure V.1 : Détermination du point de charge nulle des supports Si-MMP et Al-MMP.....	47

Figure V.2 : Spectre FT-IR du matériau Si-MMP.....	48
Figure V.3 : Spectre FT-IR du matériau Al-MMP.....	48
Figure V.4 : Spectre FT-IR du matériau Si-MMP après l'adsorption de VM.....	50
Figure V.5 : Spectre FT-IR du matériau Al-MMP après l'adsorption de VM.....	50
Figure V.6 : Spectre FT-IR du colorant vert malachite.....	51
Figure V.7 : Diffractogramme de rayon X a bas angle sur poudre du matériau Si-MMP.....	52
Figure V.8 :Diffractogramme de rayon X a bas angle sur poudre du matériau Al-MMP.....	52
Figure V.9 : présentation de la maille hexagonale des pores.....	53
Figure V.10 :Cliché de microscopie électronique à balayage montrant la morphologie de Si-MMP	54
Figure V.11 : Cliché de microscopie électronique à balayage montrant la morphologie de Al-MMP.....	54
Figure V.12 : Spectre UV/Visible de vert malachite.....	55
Figure V.13 : Courbe d'étalonnage de vert malachite.....	56
Figure V.14 : Influence du temps de contact sur la quantité adsorbée de VM par (Si-MMP) et (Al-MMP).....	57
Figure V.15 : Influence du pH sur le taux d'élimination de VM par (Si-MMP) et (Al-MMP).....	58
Figure V.16 : Influence de la masse de (Si-MMP) et (Al-MMP) sur le taux d'élimination de VM.....	59
Figure V.17 : Influence de la concentration initiale de VM sur la quantité adsorbé.....	60
Figure V.18 : Représentation graphique d'une cinétique de pseudo premier ordre pour (Si-MMP) et (Al-MMP).....	61
Figure V.19 : Représentation graphique d'une cinétique de pseudo second ordre pour (Si-MMP),(AlMMP).....	61
Figure V.20 : Représentation graphique de diffusion intraparticule de l'adsorption de VM sur Si-MMP.....	63
Figure V.21 : Représentation graphique de diffusion intraparticule de l'adsorption de VM sur Al-MMP.....	63
Figure :V.22 :Représentation graphique des isothermes d'adsorption de Langmuir par différents adsorbants (Si-MMP) et (Al-MMP).....	65

Figure V.23 :Représentation graphique des isothermes d’adsorption de Freundlich par différents adsorbants (Si-MMP) et (Al-MMP).....	65
Figure V.24 graphique des isothermes d’adsorption de Temkin par différents adsorbants (Si-MMP) et (Al-MMP).....	66
Figure V.25 : Influence de la Température sur le taux d’élimination de vert malachite par (Si-MMP) et (Al-MMP).....	68

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	20
Tableau III.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.....	30
Tableau III.2 : Classification chimique des colorants.....	31
Tableau III.3 : Les propriétés physico-chimiques de vert malachite VM.....	34
Tableau V.1 : Paramètres des deux modèles cinétiques appliqués dans l'élimination du vert malachite.....	62
Tableau V.2 : Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire des supports Si-MMP et Al-MMP.....	57
Tableau V.3 : Valeurs des constantes de Langmuir , Freundlich et Temkin pour l'adsorption de VM sur Si-MMP et Al-MMP.....	64
Tableau V.4 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption de VM par Si-MMP et Al-MMP.....	66

Sommaire

Introduction générale	01
------------------------------------	----

Chapitre I : Matériaux mésoporeux

Introduction.....	03
I.1. Les matériaux poreux.....	03
I.1.1. Les matériaux mésoporeux.....	04
I.1.2. Les mécanismes de formation des matériaux mésoporeux.....	04
I.1.3. Différents types des matériaux mésoporeux.....	06
I.1.3.1. Les silices mésoporeux de la famille M41S.....	06
I.1.3.1.1. Procédé de synthèse de la MCM-41.....	07
I.1.3.1.2. Mécanisme de formation de la MCM-41.....	07
I.1.3.1.3. Autres voies de synthèse.....	08
I.1.3.2. Matériaux de type SBA-15.....	11
I.1.3.2.1. Procédé générale de synthèse.....	11
I.1.3.2.2. Mécanisme de Formation des matériaux mésoporeux type SBA-15.....	12
I.1.4. Application des matériaux mésoporeux.....	13
I.1.4.1. Catalyse.....	13
I.1.4.2. Adsorption.....	13
I.1.4.2.1. Adsorption de minéraux.....	14
I.1.4.2.2. Adsorption de composés organique.....	15

Chapitre II : Adsorption

Introduction.....	18
II.1. Définition de l'adsorption	18
II.2. Types d'adsorption.....	18
II.2.1. Adsorption physique (physisorption).....	18
II.2.2. Adsorption chimique	19
II.3. Description du mécanisme d'adsorption.....	20
II.4. Facteurs influençant l'adsorption.....	21

II.4.1. Température.....	21
II.4.2. pH.....	21
II.4.3. Facteurs caractérisants l'adsorbat.....	22
II.4.4. Facteurs caractérisants l'adsorbant.....	22
II.5. Isothermes d'adsorption.....	23
II.6. Modèles descriptifs des isothermes.....	24
II.6.1. Modèle de Langmuir.....	24
II.6.2. Modèle de Freundlich.....	25
II.6.3. Modèle de Temkin.....	26
II.7. Cinétique d'adsorption.....	27
II.8. Grandeurs thermodynamiques.....	28

Chapitre III : Les colorants

III.1. Historique.....	30
III.2. Définition.....	30
III.3. Classification.....	31
III.3.1. Classification chimique.....	31
III.3.2. Classification tinctoriales.....	32
III.4. Applications.....	33
III.5. Choix de colorant.....	34

Chapitre IV : Matériels et méthode

Introduction.....	36
IV.1.Synthèse des matériaux mésoporeux.....	36
IV.1.1. Protocole de synthèse d'un matériau mésoporeux purement silicique.....	36
IV.1.2. Protocole de synthèse d'un matériau mésoporeux aluminosilicique.....	38
IV.2. Les techniques de caractérisations.....	39
IV.2.1. Détermination de point de charge nulle.....	39
IV.2.2. Spectroscopie infrarouge (IR).....	39
IV.2.2.1. Principe.....	39
IV.2.2.2. Appareillage.....	40
IV.2.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	40

IV.2.3.1. Principe	40
IV.2.3.2. Appareillage	41
IV.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	41
IV.3. Protocoles expérimentaux d'adsorption.....	42
IV.3.1. Courbe d'étalonnage.....	42
IV.3.2. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible.....	43
IV.3.3. Principaux facteurs influençant l'adsorption.....	43
IV.3.3.1. Effet de temps de contact.....	43
IV.3.3.2. Effet de PH.....	44
IV.3.3.3. Effet de concentration initiale.....	44
IV.3.3.4. Effet de masse.....	44
IV.3.3.5. Effet de la température.....	44

Chapitre V : Résultats et discussion

Introduction.....	46
V.1. Caractérisation physico chimique des matériaux mésoporeux.....	46
V.1.1. Détermination de point de charge nulle.....	46
V.1.2. Spectroscopie IR (IR).....	47
V.1.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	52
V.1.4. Microanalyse au microscope électronique à balayage.....	53
V.2. Élimination du colorant vert malachite VM par adsorption.....	55
V.2.1. Détermination de la longueur d'onde maximale.....	55
V.2.2. La courbe d'étalonnage.....	55
V.2.3. Influence de quelques paramètres sur l'adsorption.....	56
V.2.3.1. Effet du temps de contact.....	56
V.2.3.2. Effet de pH.....	57
V.2.3.3. Influence de la masse.....	58
V.2.3.4. Influence de la concentration initiale du colorant VM.....	59
V.2.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	60
V.2.4.1. Modèle de pseudo-premier ordre.....	60
V.2.4.2. Modèle de pseudo-second ordre.....	61
V.2.4.3. Modèle de diffusion intra-particule.....	62

V.2.5. Modélisation des isothermes d'adsorption	64
V.2.6. Etude des paramètres thermodynamiques.....	67
Conclusion générale	70

*Introduction
générale*

Introduction générale

La qualité de l'eau , à travers l'histoire ,a été un facteur important pour assurer le bien-être humain. Actuellement , un des problèmes environnementaux les plus graves est la pollution de l'hydrosphère ,qui est menacée ,pour une grande part ,par l'activité humaine .

Dans les pays développée et ceux en voie de développement , la qualité de cet élément vital est en détérioration à cause des déchets des industries chimiques déversés dans la nature,car l'industrie chimique sert à synthétisée de nombreux produits très utiles ,comme les médicaments, les plastiques, l'essence et autres carburants . les produits synthétisés sont indispensables mais certaines substances chimiques et procédés entrant dans leur fabrication les rendent nuisibles à l'environnement et à la santé humaine [1, 2].

Les colorants sont des composés organiques utilisés dans de nombreuses industries : papeteries , cosmétiques , agroalimentaires ,textiles , agriculture produits pharmaceutiques, ainsi que dans des diagnostiques médicales . la production mondiale des colorants de synthèse est évaluée à 800 000 t/an. Une partie de ces colorants ,approximativement 140 000 t/an , sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus. Leur élimination représente un des principaux problèmes dans le processus de traitement des rejets liquides. Plusieurs types sont très toxiques, mutagène et difficilement biodégradables [1]. donc peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement, donc il est nécessaire de limiter la plus possible ces polluants en mettant en place une moyenne de traitement adaptée comme une unité de décoloration.

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des colorants des effluents industriels. L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation.

Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. parmi les adsorbants on a choisis la nouvelle famille de solide mésoporeux ordonnés est très largement étudiée par nombreux chercheurs de différents horizons pour des applications variées dont notamment l'adsorption et la catalyse. Dans le domaine de l'adsorption, en milieu aqueux des matériaux mésoporeux, c'est ainsi que des différents matériaux mésoporeux tel que : MCM-41, SBA-15..., ont été fonctionnalisés par divers groupements pour l'adsorption des ions métalliques, divers polluants organiques [3].

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence des paramètres expérimentaux de l'adsorption de vert malachite sur le pouvoir adsorbant des nouveaux matériaux mésostructurés.

Ce présent travail est divisé en deux parties, la première étant une synthèse bibliographique renfermant trois chapitres : le premier chapitre est consacré à une description générale des différents matériaux mésoporeux. Le deuxième chapitre de la partie bibliographie résume la théorie d'adsorption et le troisième chapitre présente les colorants d'une manière générale qui rassemble des données essentielles sur les colorants synthétiques.

La deuxième partie de ce manuscrit est essentiellement pratique et présente d'une part les matériels et méthodes. De plus les protocoles expérimentaux utilisés et d'autre part, les différents résultats obtenus concernant l'influence de certains paramètres d'adsorption de vert malachite, comme le temps de contact, le pH, la masse de l'adsorbant, la température et la concentration du milieu, ainsi que leur discussion.

Enfin nous terminons notre travail par une conclusion générale.

Partie
théorique

Chapitre I
Matériaux
mésoporeux

Introduction

Un matériau est une matière d'origine naturelle ou artificielle entrant dans la construction des objets pour en servir à la promotion de toute innovation technologique. Les matériaux sont sélectionnés en raison de propriétés particulières et mis en œuvre en vue des usages spécifiques. La nature chimique, la forme physique, l'état de surface, les différentes matières premières qui sont à leur base, confèrent à ceux-ci des propriétés particulières. Le souci de la chimie est de transformer des matériaux en d'autres, tout en améliorant les propriétés pour remplir les fonctions souhaitées par le consommateur.

I.1. Matériaux poreux

Les matériaux poreux sont une classe de matériaux qui sont définis par leur taille de pores.

L'union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) [4] a défini trois types de matériaux selon le diamètre de leurs pores. Les matériaux sont classés uniquement par leur taille de pore, leur composition n'influe pas sur leur appellation.

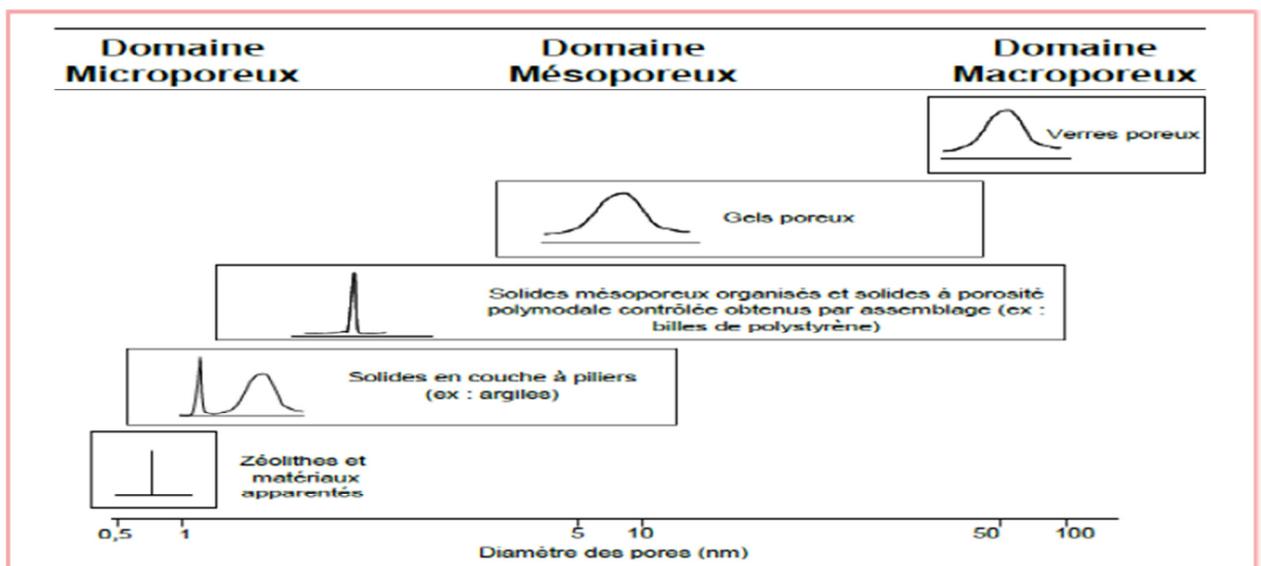


Figure I.1 : Principales familles de solides poreux et leur distribution en taille de pore [5].

Tout d'abord les matériaux microporeux sont constitués des matériaux ayant des diamètres de pores de moindre 2 nm. Pour donner quelques exemples, les principaux représentants des microporeux sont les zéolithes à base de silice et d'aluminium et les aluminophosphates [6] (figure I.1). A l'opposé, les matériaux macroporeux ont des diamètres de pore supérieurs à 50 nm. Cette classe incluse notamment des silices poreuses, des verres, des gels, etc. Entre ces deux classes, les matériaux mésoporeux ont des diamètres de pores situés entre 2 et 50 nm. Il

existe des matériaux mésoporeux à base d'oxydes métalliques, des métaux nobles, des alumines, des carbones, des polymères et bien entendu des silices amorphes.

I.1.1. les matériaux mésoporeux :

Les matériaux mésoporeux organisés, découvert en 1992 par les chercheurs de la firme mobil, font actuellement l'objet de nombreuses études axées sur leur préparation, leur caractérisation et leurs potentielles applications. Ces matériaux sont constitués de canaux, souvent organisés selon une symétrie hexagonale, mais il est également possible d'obtenir des structures cubiques et lamellaires. Ces structures sont analogues aux cristaux liquides à base de une mauvaise structuration du matériau. Les matériaux mésoporeux possèdent une surface spécifique élevée (de l'ordre de $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), une distribution homogène du diamètre des pores comprise entre 2 et 50 nm ainsi qu'un volume poreux important. Les matériaux mésoporeux peuvent être préparés à partir de système moléculaires selon 2 voies : le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM (Coopérative Templating Mechanism) et le mécanisme transcriptif LCT (Liquide Crystal Templating).

I.1.2. Les mécanismes de formation des matériaux mésoporeux :

a) Le procédé sol-gel

Le procédé sol-gel, découvert par Ebelmann en 1846 [7], est utilisé pour préparer des matériaux mésoporeux à partir de Systèmes Moléculaires Organisés. La chimie du sol-gel est basée sur des réactions de polymérisation inorganique dans lesquelles un précurseur inorganique le plus souvent un alcoxyde métallique $\text{M}(\text{OR})_z$, s'hydrolyse et se condense. Les réactions de polymérisation conduisent à des espèces de plus en plus condensées, des particules colloïdales « sol » puis des « gel ».

b) le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM

Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif ou CTM consiste à faire polymériser un précurseur inorganique autour de micelles de tensioactif dans l'eau selon le procédé sol-gel. Ce mécanisme a été découvert en 1992 par les chercheurs de chez Mobil et appliqué à la silice [8,9]

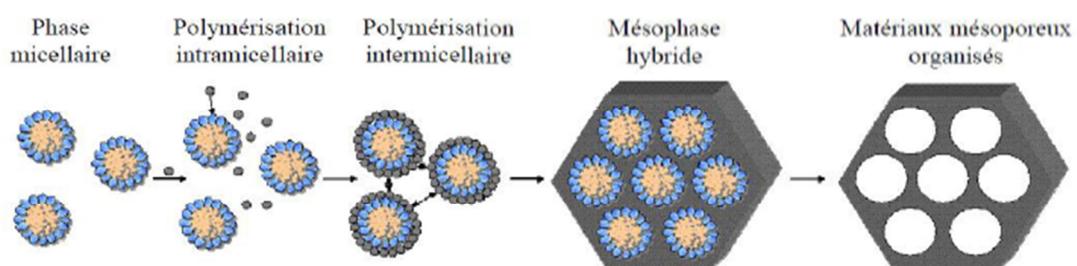


Figure I.2 : Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM.

La première étape de ce mécanisme (Figure I.2), la polymérisation intra micellaire, est l'interaction entre les têtes polaires du tensioactif et le précurseur hydrolysé par liaisons électrostatique ou hydrogène, en fonction de la nature du tensioactif. La seconde étape est la condensation inter micellaire lors de laquelle les micelles recouvertes de précurseur s'auto-associent pour former progressivement une mésophase hybride. Un traitement hydrothermal est ensuite réalisé afin d'achever le processus d'auto-organisation et de condenser la matrice inorganique. Le matériau final est obtenu après élimination du tensioactif, soit par calcination soit par extraction par un solvant (en générale l'éthanol) lorsque le tensioactif utilisé est non ionique.

c) Le mécanisme transcriptif LCT

Le mécanisme transcriptif a été proposé pour la première fois par Mobil en 1992 pour expliquer la formation des méso structures organisées M41S (Figure I.3).

Toutefois, il s'avéré que celui-ci n'était pas responsable de la formation des matériaux M41S, mais sa validité a été confirmée quelques années plus tard avec d'autres synthèses. Ce mécanisme consiste à utiliser directement des cristaux liquides comme empreinte pour préparer des matériaux mésoporeux organisés. Ce mécanisme a réellement été utilisé pour la première fois par Attard et al en 1995 [10] pour préparer des silices méso structurées à partir de tensioactif hydrogénés non ionique.

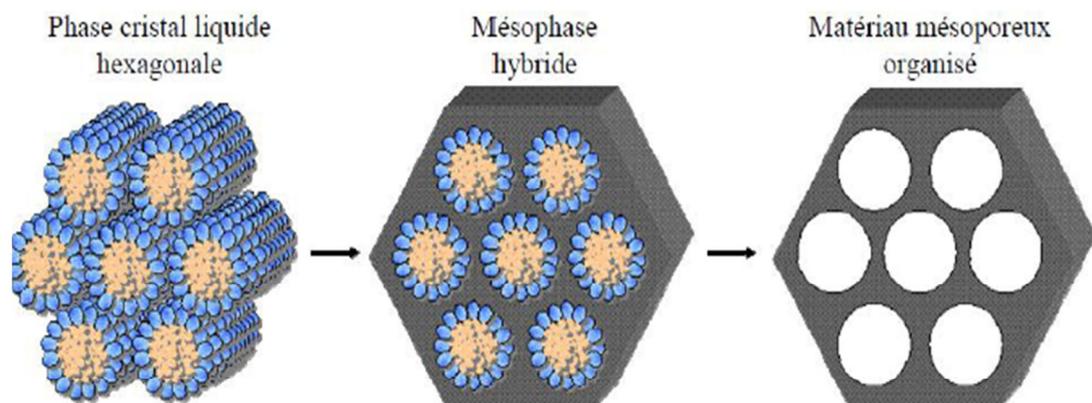


Figure I.3 : Mécanisme transcriptif LCT.

Dans le cas d'une phase cristal liquide hexagonale, le précurseur inorganique polymérise autour des cylindres de tensioactif et une mésophase hybride est ensuite formée.

Les étapes suivantes sont analogues à celles décrites pour le CTM. Ce mécanisme présente l'avantage de diversifier plus facilement les structures en utilisant différents types de cristaux liquides. De plus, il est susceptible d'être mieux adapté pour l'élaboration d'oxydes non silicatés, dont la réactivité des précurseurs est souvent très grande. Il semble en effet plus probable de structurer directement un matériau en réalisant une empreinte à l'aide de cristaux liquides que de contrôler le procédé sol-gel autour de micelles avec des alcoxydes parfois très réactifs.

I.1.3. Différents types des matériaux mésoporeux :

I.1.3.1. Les silices mésoporeux de la famille M41S:

Différentes structures poreuses sont susceptible d'être générées en fonction des conditions du milieu réactionnel (pH, température, etc. .) et de la nature du tensioactif sélectionné. Ainsi parmi la famille M41S, la phase MCM-41 a été de loin la plus étudiée du fait de la facilité de mise en œuvre de sa synthèse et de la stabilité. Cette phase présente une structure bidimensionnelle à symétrie hexagonale formée de canaux unidimensionnels. L'organisation en 3D de la phase MCM-48 est en fait la structure la plus complexe de la famille des M41S. Ce solide se présente sous la forme d'une maille cubique avec un système de pores tridimensionnel. Le dernier membre de cette famille est la phase MCM-50 à structure lamellaire.

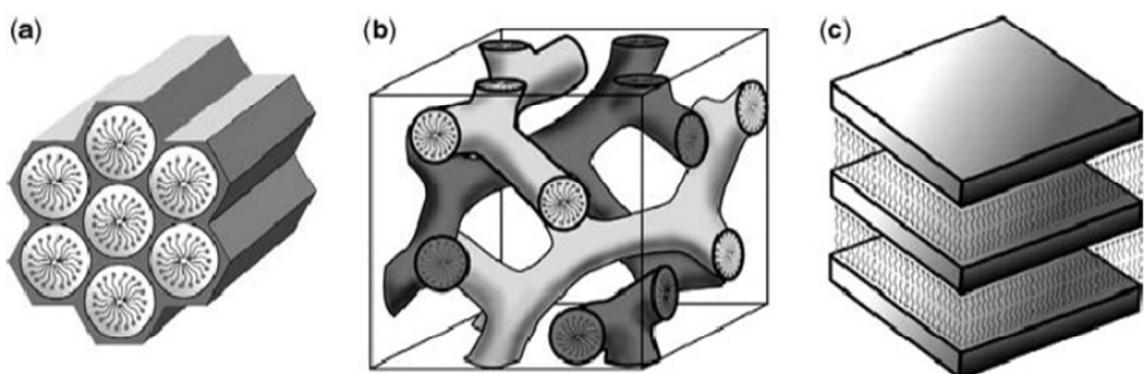


Figure I.4 : structure des principaux membres de la famille M41S :

(a) MCM-41 (Hexagonal, 1d) ; (b) MCM-48 (cubique, 3d) ; (c) MCM-50 (lamellaire, 2d).

I.1.3.1.1. Procédé de synthèse de la MCM-41

La synthèse du matériau de type MCM-41 a été décrite par Beck et al, elle met en jeu un précurseur silicique, du silicate de sodium en solution aqueuse auquel est ajouté l'agent structurant ($C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NBr$, $n=8, 8, 10, 12, 14, 16$) suivi d'un ajout d'eau au mélange ; le gel résultant est chauffé à $100\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 144 heures. Le solide obtenu est récupéré par simple filtration et l'extraction de l'agent structurant par calcination sous air conduit au matériau mésoporeux noté MCM-41 caractérisé par une distribution régulière des pores dans le domaine des mésopores (2 à 10 nm) ; les pores sont séparés par des murs en silice amorphe d'épaisseur comprise entre 1 et 1.5 nm. L'épaisseur des murs détermine la stabilité du matériau.

I.1.3.1.2. Mécanisme de formation de la MCM-41 :

Les solides mésoporeux de type M41S sont obtenus grâce à un mécanisme dans lequel les tensioactifs cationiques en association avec des précurseurs silicates anioniques forment une structure supramoléculaire. Les molécules tensioactives s'auto organisent en micelles afin de minimiser leur énergie libre. Le mécanisme de structuration initialement proposé considère qu'il existe, avant l'introduction des espèces inorganiques, une phase cristal liquide qui, en quelque sorte, va diriger la condensation de ces derniers (figure I.5, voie1). Cependant, partant du principe que les phases cristal liquide sont fortement dépendantes d'un grand nombre de paramètres (force ionique, polarisabilité du contre ion, etc.), un deuxième mécanisme a été envisagé : l'ajout des silicates provoque la formation de micelles en capsules qui devraient s'ordonner pour former la mésophase (figure I.5, voie2).

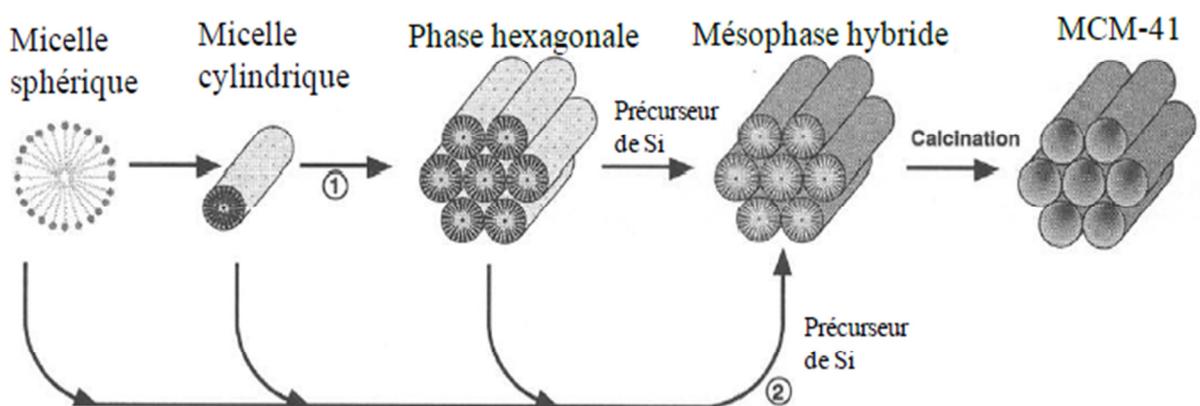


Figure I.5 : Mécanismes de formation des MCM-41. [11]

Chen et al. [12], ont étudié par RMN de l'azote 14 institute des échantillons purement siliciques ; cette étude les amenés à exclure la formation d'une phase cristal liquide qui guiderait la condensation des silicates (figure I.5, voie1). En effet, à aucun moment de la synthèse une mésophase hexagonale n'est observé la formation de la silice MCM-41 (figure.I.6).

Huo et al. [13,14] et Inagaki et al. [15] ont effectué une analyse détaillée sur la formation de ces mésophases, ils ont observé la formation d'une phase silice- surfactant en feuillet qui, avec le temps, produit la structure du matériau mésoporeux MCM-41. Dvis et Burkett. [16] proposent un mécanisme semblable ou selon la température de la réaction, la formation du matériau mésoporeux MCM-41 se produit par l'intermédiaire d'une structure désordonnée ou lamellaire [16]. Plusieurs voies mécanistiques ont été admises mais la plus admise est celle basée sur un mécanisme de formation coopérative entre espèces minérales et organiques [17]. Dans une solution diluée du tensioactif (CTAB) et en absence de silicates, seules des micelles sphériques existent. Lors de la formation du matériau MCM-41, l'échange des contre ions (Br^-) du tensioactif par les anions silicates présents en solution induit une compensation de charge adéquate qui est le moteur de la transformation micelle sphérique micelle cylindrique. La réorganisation ultérieure de ces micelles en mésophase hexagonale est contrôlée par la cinétique de condensation des espèces silicates et correspond à l'agencement conduisant au minimum d'énergie.

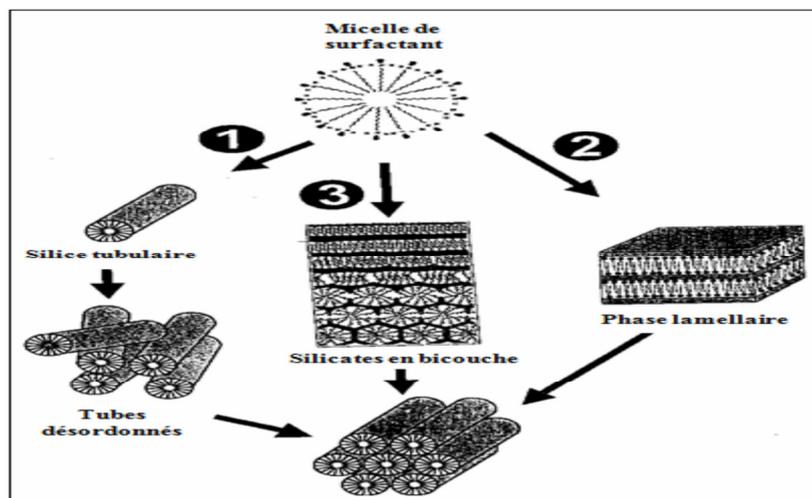


Figure I.6 : Mécanismes proposés pour la formation de la MCM-41 par :

Voie 1 : l'empilement des tubes surfactant-silicate [18] ; Voie 2 : l'intermédiaire d'une phase lamellaire [15,16] ; Voie 3 : l'intermédiaire de silicates en bicouches [12, 13, 15,19]

I.1.3.1.3. Autres voies de synthèse :

En plus de la voie impliquant la condensation coopérative d'espèces inorganique anionique I^- avec un tensioactif cationique S^+ (voie S^+I^-), d'autres voies de synthèse ont été identifiées en fonction de la charge respective du surfactant (S) et du précurseur inorganique (I).

➤ **Mécanisme S^+I^- :**

L'addition d'un précurseur silicique (silicate de sodium, silice de combustion, silice colloïdale, tétraéthylorthosilicate) en milieu basique entraîne la condensation des espèces de silices chargées négativement (I^-) autour des micelles chargées positivement (S^+) ou S représente le surfactant et I la phase minérale inorganique. Ce processus conduit au complexe organique-inorganique hexagonal (S^+I^-). Par la suite de nombreuses autres voies de synthèse ont été explorées notamment par l'équipe de Stucky [16]. Outre le mécanisme S^+I^- correspondant à la synthèse des chercheurs de Mobil-Oil.

➤ **Mécanisme S^-I^+ :**

Dans ce mécanisme, l'agent structurant anionique (S^-) (Ex : $C_{16}H_{33}SO_3H$) est mis en œuvre pour diriger l'auto assemblage d'espèces inorganiques cationiques (I^+) (Ex : Pb^{2+} ou Fe^{2+}) par les paires d'ions S^-I^+ . La formation de méso structures hexagonales ou lamellaires, d'oxyde de plomb (Pb^{2+}) et de fer (Fe^{2+}) a été réalisée de cette façon [8,20]. En revanche cette voie de synthèse ne conduit pas aux silices mésoporeuses structurées.

➤ **Mécanisme $S^+ X^- I^+$ ($X^- = Cl^-, Br^-$) :**

Cette voie de synthèse a permis d'obtenir, pour la première fois la formation de matrices hexagonales, cubiques et lamellaires siliciques aluminosiliciques en milieu fortement acide.

La condensation d'espèces inorganiques chargées en présence de molécules de tensioactifs de même charge, nécessite l'intervention de contre ions de charge opposée en quantité stœchiométrique, entre le surfactant cationique ammonium quaternaire $C_nH_{2n+1}(C_2H_5)_3N^+$, ($n=12, 14, 16, 18$) dans un milieu très acide ($pH < 1$).

➤ **Mécanisme $S^- X^+ I^-$:**

Cette voie est analogue à la précédente avec inversion des charges, citons comme exemple la phase aluminique lamellaire obtenue à partir de l'association d'aluminates et d'un surfactant anionique, $C_{12}H_{25}OPO_3^{2-}$, par l'intermédiaire du cation Na^+ .

➤ **Mécanisme S^0I^0 :**

Le mode S^{0I^0} implique l'utilisation de tensioactifs neutres, telles que les amines primaires $C_nH_{2n+1}NH_2$ ($n=8-18$) en présence d'une source organique de silice (TEOS) [21]. Ce mécanisme est différent des quatre autres par le fait qu'ici, les interactions agent structurant/espèces inorganiques se produisent par l'intermédiaire de liaisons hydrogène, contrairement aux autres où ces interactions sont de nature électrostatiques [22]. En 1996, Ryoo et al par l'addition de l'éthylène diamine tétra acide acétique à un pH de synthèse élevé, ont abouti à la formation de nouveaux matériaux mésoporeux siliciques stables désignés par KIT-1.

Zhao et al. [23, 24], par l'emploi copolymères constitués de plusieurs chaînes de poly oxydes d'alkylènes, ont synthétisé en milieu fortement acide de nouveaux matériaux notés SBA-15 et qui sont décrits par une structure hexagonale. Un rappel bibliographique détaillé concernant le matériau SBA-15 est développé au paragraphe I.2.2 dans la mesure où nous allons nous même nous y intéresser. Afin d'alléger le contenu de ce rappel bibliographique nous n'avons pas procédé à une étude détaillée de chaque matériau mésoporeux silicique.

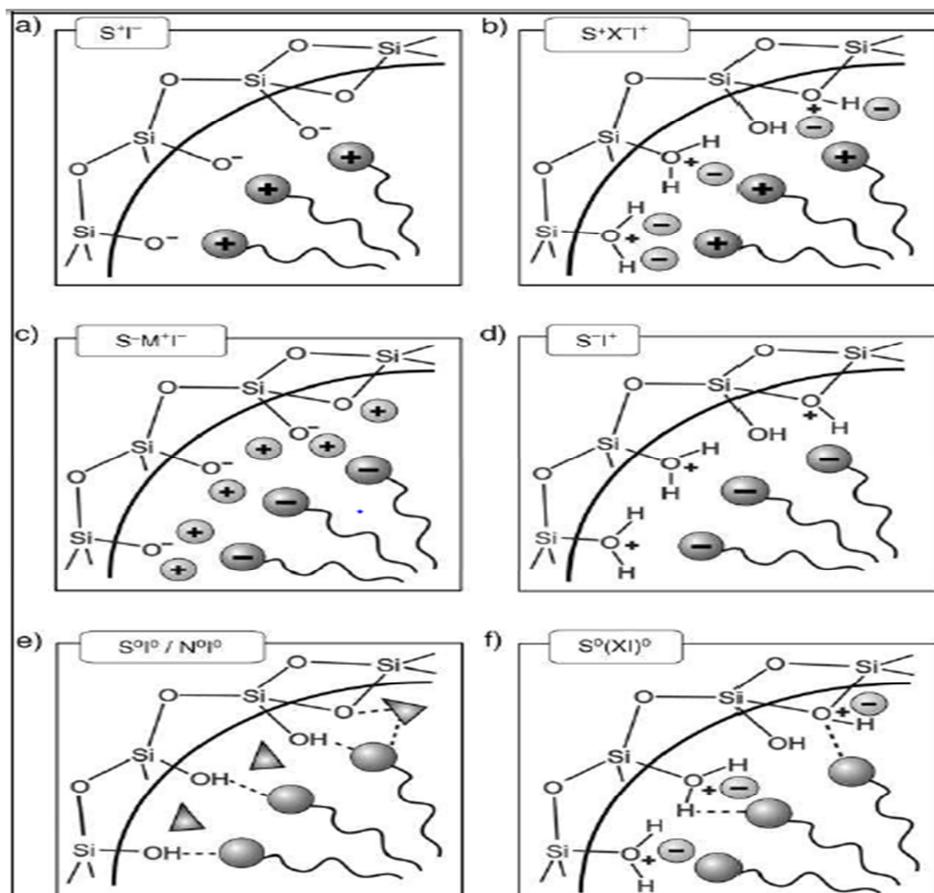


Figure I.7 : Interactions existant entre les espèces inorganiques et les têtes de tensioactifs structurant, selon les conditions de synthèses : acide, basique ou neutre. Interactions

électrostatiques : S^+I , S^+XI^+ , S^+M^+I , S^+I^+ ; ou par liaison hydrogène : S^0I^0/N^0I^0 , $S^0(X^I)^0$. (S : gabarit structurant ; I : espèces inorganiques) [25].

I.1.3.2. Matériaux de type SBA-15 :

Les silices mésoporeuses de type SBA-15 (Santa Barbara Amorphes) ont été découvertes par l'équipe de G.D.STUCKY de l'Université de Santa-Barbara en Californie [26]. Ces silices sont synthétisées par participation entre des agrégats de molécules de copolymères tri blocs neutres de formule générale $(OE)_{20}(OP)_{70}(OE)_{20}$ ou OE représente l'oxyde d'éthylène et OP l'oxyde de propylène.

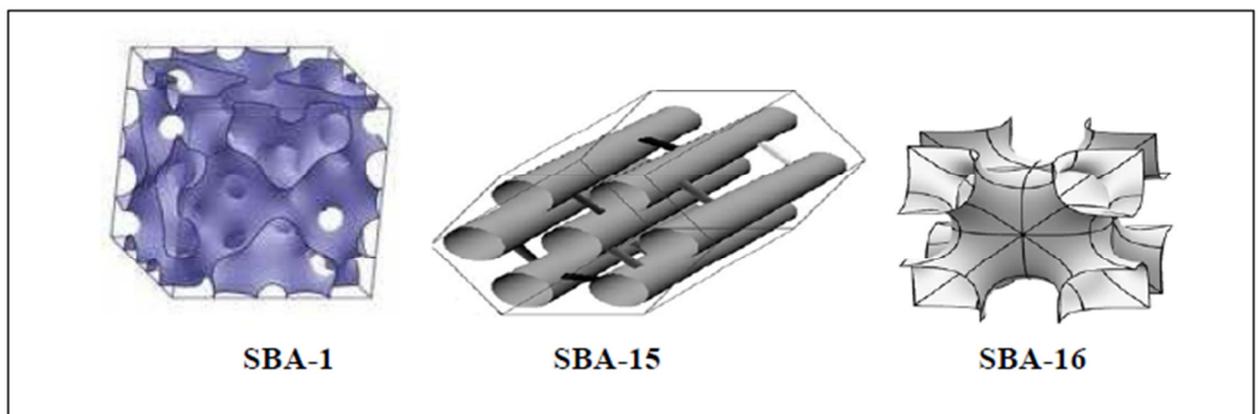


Figure I.8 : Représentation schématique de quelques phases mésostructurées de la famille SBA-n [23].

I.1.3.2.1. Procédé générale de synthèse :

Dans une préparation typique, le copolymère tri bloc P123 est additionné à une solution d'acide chlorhydrique à $pH < 1$ (au dessous du point isoélectrique de la silice ($pH=2$)), ce mélange est mis sous agitation à température donnée, on ajoute ensuite goutte à goutte le tétraéthylorthosilicate (TEOS) et le mélange est laissé sous agitation pendant un temps donné, le gel obtenu est transféré dans des autoclaves en téflon (traitement hydrothermal). Le solide obtenu est ensuite filtré, séché sous air à température ambiante. L'échantillon subit ensuite une calcination à $500^{\circ}C$ pendant 4 h afin d'éliminer le copolymère tribloc. En milieu fortement acide, l'hydrolyse du TEOS engendre des espèces siliciques cationiques (I^+) telles que $\equiv Si-OH_2^+$, la SBA-15 est synthétisé selon un mécanisme de structuration du type $(S^{\circ}H^+)(XI^+)$ (S° : surfactant neutre : Cl^- , Br^-). Le matériau SBA-15 a une structure analogue au matériau MCM-41 mais avec une épaisseur de mur plus importante comprise entre 31 et 64 Å contre 8 à 10 Å pour le matériau MCM-41. Avant d'exposer les résultats

bibliographiques concernant l'influence des conditions opératoires sur l'évolution structurale et texturale du matériau SBA-15, nous donnons un bref aperçu du comportement du tribloc copolymère en solution aqueuse.

Zhao et al. [23] ont synthétisé le matériau mésoporeux SBA-15 dans un intervalle de température compris entre 35°C et 80°C, à température ambiante, ils ont obtenu une silice amorphe. Par l'emploi du copolymère tribloc (poly oxyde d'éthylène)₂₀(poly oxyde de propylène)₇₀(poly oxyde d'éthylène)₂₀, Galarneau et al [26,27] ont montré que les interactions intermicellaires entre les groupements hydrophiles sont à l'origine de la présence de micropores ($d < 1\text{nm}$) dans le matériau mésoporeux SBA-15, l'augmentation de la température de synthèse, entre 35°C et 130°C, entraîne une élévation continue de la taille des mésopores et une diminution continue du volume microporeux jusqu'à disparition totale des micropores pour les matériaux synthétisés à 130°C. Ces auteurs ont également montré que les matériaux obtenus entre 35°C et 60°C, présentent des micropores qui relient entre eux les mésopores, par contre ceux obtenus à 130°C révèlent la présence de pores secondaires ($1.5\text{nm} < d < 5\text{nm}$) qui relient entre eux les mésopores.

I.1.3.2.2. Mécanisme de formation des matériaux mésoporeux type SBA-15 :

La silice mésoporeuse de type SBA-15 est synthétisée selon le mécanisme d'auto assemblage coopératif ou CTM (Cooperative Templating Mecanism) [28]. Le processus de formation des matériaux de type SBA-15 est représenté sur la figure I.9.

Dans la littérature, plusieurs auteurs ont étudié le mécanisme de formation des matériaux mésoporeux de type SBA-15 en suivant l'évolution du système précurseur en fonction du temps à l'aide de techniques de caractérisation [29].

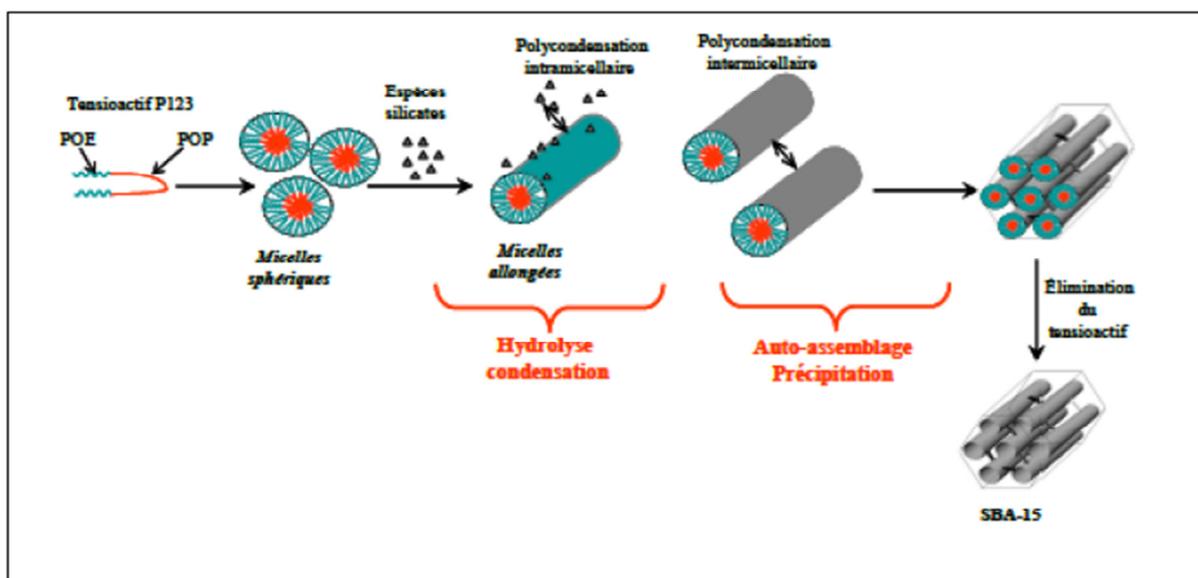


Figure I.9 : Schéma de synthèse d'un solide mésoporeux organisé de type SBA-15.

Le mécanisme (figure I.9) qu'ils proposent repose sur trois étapes majeures. Les expériences réalisées démontrent que seules des micelles sphériques sont présentes durant la première étape de la réaction. Dans la seconde étape, des micelles hybrides organique-inorganique se forment et deviennent cylindriques avant précipitation. Durant la troisième étape, l'agrégation de ces micelles pour former une structure hexagonale à deux dimensions a lieu, confirmant que la précipitation est le résultat de l'auto-assemblage de micelles cylindriques. Le processus est achevé par la condensation et la réticulation des espèces silicates conduisant à une mésostructure organisée de type SBA-15.

I.1.4. Application des matériaux mésoporeux :

En plus d'être constitué d'une grande variété de composites, les matériaux mésoporeux sont aujourd'hui obtenus sous diverses formes : d'abord synthétisés sous forme de poudre, on les trouve désormais sous forme de matériaux massifs [30], de fibre [31] de films minces ou encore d'aérosols [32].

Ces diverses formes est constituant permettent naturellement d'envisager un très grand nombre d'applications a ces matériaux, encore démultiplié par une éventuelle fonctionnalisation des pores ou des parois. Les applications les plus cités sont celles exploitant l'énorme surface spécifique offerte, ou la taille nanométriques contrôlée des pores, dans des domaines comme la catalyse, la filtration, la dépollution ou les capteurs [33], les mésopores organisés peuvent aussi être utilisés pour la croissance de nanoparticules de taille controlées [34].

On peut citer quelque domaine d'applications des matériaux mésoporeux :

I.1.4.1. Catalyse :

Les silices mésoporeuses sont utilisés comme support dans la synthèse de nouveaux charbons mésoporeux dénommés CMK [35], ou les nanotubes de carbone [36].

De nombreux travaux sur la catalyse traitent des différentes méthodes de synthèse et de caractérisation, ainsi une grande variété de catalyseurs à base de matériaux mésoporeux a été mise en œuvre et utilisée dans plusieurs réactions chimiques (polymérisation, catalyse hétérogène, la séparation, réduction des NO_x ...).

Pour notre part, on va s'intéresser au domaine de l'adsorption.

I.1.4.2. Adsorption :

Dans le domaine de l'adsorption, ce sont généralement les matériaux mésoporeux greffés de fonctions amines et thiols qui sont utilisés pour l'adsorption des polluants organiques et inorganiques.

I.1.4.2.1. Adsorption de minéraux

Différents matériaux mésoporeux sont modifiés par une variété de groupements chimiques pour être employés comme adsorbants des cations métalliques, anions, oxyanions et des polluants organiques dans les eaux usées.

La capacité d'adsorption de l'arsenic sur des matrices MCM-41 fonctionnalisées par différentes amines augmente avec la longueur de la chaîne carbonée de l'amine [37]. Yu et al. [38] ont orthophosphates, la capacité élevée d'adsorption des deux polluants est attribuée à la grande surface spécifique de ce type de matériaux et leurs volumes poreux.

Yokoi et al. [39] ont greffé des ions Fe^{3+} sur des MCM-41 fonctionnalisés par un groupement amine. L'adsorption d'une série d'oxyanions (As, Cr, Se et Mo) sur ces matériaux a été étudiée.

Les matériaux ont présenté une grande capacité d'adsorption de ces polluants avec des valeurs de (1,59, 0,99, 0,81 et 1,29 $mmol.g^{-1}$) respectivement pour les éléments suivants (As, Cr, Se et Mo). Cette capacité est attribuée aux interactions spécifiques entre Fe^{3+} et les oxyanions.

L. Bois et al. [40] ont utilisé un surfactant neutre dodécylamine et le tétraéthylortosilicate (TEOS) comme source de silice pour préparer quatre MCM-41 qu'ils ont fonctionnalisés par trois groupements amines et un groupement thiol. Les matériaux fonctionnalisés avec les amines ont montré une adsorption élevée pour Cu, Ni, Co et le Cr, alors que MCM-41 fonctionnalisé par les groupements thiols adsorbe préférentiellement Cd.

Showkat et al. [41] ont préparé des MCM-41 à partir de trois tensioactifs différents (CTAB, DTAB, ETAB) qu'ils ont fonctionnalisés ensuite par le N-[3-(triméthylxysilyl)propyl]. Ces matériaux ont été testés dans l'adsorption du Cr(VI), As(V), Pb(II) et Hg(II). Les résultats obtenus montrent que les matériaux préparés à partir de l'ETAB présentent une capacité d'adsorption des polluants supérieure à celle des matériaux préparés à partir du CTAB ; ou du que les matériaux ayant subi la décroissance la plus importante de volume poreux et de diamètre des pores renferment le taux le plus important d'azote.

L'adsorption du mercure sur MCM-41 et MCM-41 greffé par le 2-(3-(2-aminoéthylthio)propylthio) éthanamine a également été étudiée. Le matériau MCM-41 modifié possède un

potentiel d'adsorption du mercure supérieur à celui de MCM-41 non modifié, il a été déduit que la structure des matériaux affecte la capacité d'adsorption [42].

Les matériaux mésoporeux de type MCM-41 fonctionnalisés par différents groupements aminopropyl, présentent une bonne capacité à adsorber le nickel et le cuivre [43].

Yang et al. [44] ont préparé trois matériaux mésoporeux. Pour la synthèse des deux premiers, ils ont utilisé un polymère (le Pluronic) comme surfactant et le CTAB pour le troisième matériau. Les résultats d'adsorption du Mn(II), Zn(II), Cu(II), Pb(II) et Ag(I) sur ces matériaux a montré que le dernier matériau présente une plus grande capacité d'adsorption par rapport aux autres matériaux. Cette capacité a été attribuée par les auteurs à la distribution uniforme des groupements amines et au plus gros diamètre des pores.

Des matériaux mésoporeux notés MBT-MCM-41 et MBT-SBA-15 sont préparés à partir de MCM-41 et SBA-15 fonctionnalisés par le (2-mercaptobenzothiazole). La fonctionnalisation a été réalisée par deux méthodes :

Hétérogène en deux étapes : silylation par le 3-chloropropyltriéthoxysilane puis fonctionnalisation par le 2-mercaptobenzothiazole) ;

Homogène : silylation et fonctionnalisation en une seule étape.

Les tests d'adsorption du mercure sont effectués à pH=6, les résultats montrent que les matériaux préparés par la méthode directe (homogène) présentent les meilleurs pourcentages d'adsorption [45].

Des matériaux de type MCM-41, MCM-48 et SBA-15 fonctionnalisés par des ions ammonium par greffage et co-condensation, présentent de grandes surfaces spécifiques et des pores bien organisés. Ces matériaux se sont avérés de très bons adsorbants pour les phosphates et les nitrates [46].

I.1.4.2.2. Adsorption de composés organiques

Sayari et al. [47] ont synthétisé un MCM-41 et l'ont modifié après synthèse par une amine à longue chaîne carbonée le N-N diméthylamine (DMDA) pour augmenter le diamètre et le volume des pores. L'extraction sélective de l'amine donne naissance à un solide ayant une surface spécifique supérieure. Ce dernier matériau a également été calciné. La MCM-41 aminée été évaluée pour l'adsorption des cations (Cu, Co et Ni) alors que le même matériau désaminé a été utilisé pour l'adsorption des polluants organiques (chloroguaiacol et le dinitrophénol).

Différents cations métalliques M : (Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) ont été fixés sur N-N-MCM-41 et N-N-MCM-48. L'adsorption de l'arsenic sur ces matériaux a montré que M-(N-N-MCM-48) présente une capacité d'adsorption supérieure à celle de M(N-N-MCM-41). Le meilleur taux d'adsorption est obtenu pour Fe-(N-N-MCM-48) [48].

Des matériaux mésoporeux de type MCM-41 sont fonctionnalisés par co-condensation du tétraétoxysilane et trois types d'organoalkoxysilanes (APTMS, AEAP et AEEA) pour être testés dans l'adsorption du formaldéhyde. Les résultats ont montré que les matériaux fonctionnalisés par l'AEAP contenant deux groupements amines et ayant de larges pores présentent une capacité d'adsorption supérieure à celle des autres matériaux [49].

Huang et al. [50] ont étudié l'effet de l'enlèvement partiel ou total du tensioactif, accompli par deux méthodes : (calcination ou extraction sélective par un solvant spécifique) d'un matériau mésoporeux MCM-41, sur l'adsorption des polluants organiques (toluène et cumène). La présence du tensioactif augmente l'hydrophobicité de la surface des matériaux, ce qui donne aux matériaux une capacité d'adsorption mais décroît la porosité, pour cela les auteurs ont proposé de contrôler le taux d'extraction du tensioactif.

Les effets du pH, de la température, et des acides humiques ont été étudiés dans l'adsorption du nitrobenzène sur MCM-41. Les résultats ont montré la grande capacité d'adsorption de MCM-41. L'augmentation de la température, et du pH influe négativement sur l'adsorption, ceci est attribué à la destruction des caractéristiques hydrophobiques du matériau en milieu basique. Les acides humiques n'ont aucun effet sur l'adsorption du nitrobenzène [51].

En comparant l'adsorption du phénol et du chlorophénol sur MCM-41 non calciné et sur MCM-41 calciné, les résultats ont montré que MCM-41 non calciné adsorbe mieux que MCM-41 calciné. Ceci, est attribué à l'hydrophobicité créée par le tensioactif qui est éliminé lors de la combustion [52].

Dans la même cadre, Zhao et al. [53] ont synthétisé des MCM-41 à partir de deux différents tensioactifs : cétypyridinium bromide (CPB), et cétylmethylammonium bromide (CTAB). Des essais d'adsorption des acides (mono, di et triacétique), du toluène, du naphthalène et du méthylorange ont été effectués sur les matériaux synthétisés et sur les mêmes matériaux mais calcinés. Les matériaux non calcinés ont montré une grande capacité d'adsorption des polluants organiques par contre les matériaux calcinés n'ont montré aucune capacité d'adsorption.

Ghiaci et al. [54] ont étudié l'adsorption des contaminants organiques non ioniques (NOCs) : (benzène, toluène et phénol) sur des zéolithes ZSM-5 et sur MCM-41. Les résultats ont montré que la capacité d'adsorption de MCM-41 est supérieure à celle des ZSM-5.

Qin et al. [55] ont comparé l'adsorption de quatre colorants anioniques (méthylorange (MO), orange IV (OIV), Reactive brillant Red X-3B (X-3B) et Acide Fuchsine 1(AF)) sur MCM-41 fonctionnalisé par des ions ammonium (NH_3^{3+} -MCM-41). Les résultats ont montré une grande affinité de (NH_3^{3+} -MCM-41) pour l'adsorption des quatre colorants. L'ordre croissant des capacités d'adsorption observé pour les colorants a été le suivant : $\text{MO} > \text{OIV} > \text{AF} > \text{X-3B}$. Le mécanisme d'adsorption proposé est du type interactions électrostatiques. L'adsorption de deux colorants cationiques : (bleu de méthylène (MB), rhodamine B(RhB)) sur trois adsorbants mésoporeux (TiO_2 -MCM-41-HTAB, TiO_2 -MCM-41-DTAB, TiO_2 -MCM-41-DDAB) a été étudié par Messina et al. [56]. L'augmentation de la température provoque une diminution de la capacité d'adsorption. La capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur les trois matériaux est supérieure à celle de la rhodamine B, cette dernière molécule étant de taille supérieure.

Lee et al. [57] ont examiné le potentiel de MCM-41 pour l'adsorption de trois colorants basiques (Rhodamine B (RB), Crystal Violet (CV), Méthylène Green (MG), et deux colorants acides Acide Red 1 (AR1), Erioglaïcine (EG). Si le colorant basique n'altère pas la structure du matériau (cas du RB), MCM-41 est un bon adsorbant pour ce type de colorants. L'ordre croissant d'adsorption diminue selon le classement suivant : $\text{RB} > \text{CV} > \text{MG} > \text{EG} = \text{AR1}$.

Des MCM-41 fonctionnalisés par des groupements carboxyliques se sont avérés de très bons adsorbants pour les colorants cationiques et peuvent être régénérés par un lavage acide.

Les auteurs ont attribué l'affinité d'adsorption à la grande surface spécifique de ces matériaux et aux groupements carboxyliques [58].

Chapitre II
Adsorption

Introduction

L'adsorption est l'un des procédés les plus utilisés dans le monde en vue d'élimination des colorants dans les réseaux des eaux usés.

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse.

II.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption phénomène de surface, est donc à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur.

Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases : gaz/ liquide, gaz/solide,

Liquide/ liquide, liquide /solide , solide /solide , et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélange .il sera examiné dans cette étude que les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solide considérés généralement comme des phases pures [59].

La dynamique d'adsorption obéit d'abord au processus de transport jusqu'à la couche limite de diffusion qui entoure la particule d'adsorbant, puis transport à travers la couche limite, puis diffusion à l'intérieur des pores (microporosité), et enfin réaction (physique ou chimique) à la surface interne de l'adsorbant. Lors de la mise en présence d'un matériau adsorbant et d'une substance chimique, la concentration dans le liquide atteinte à l'équilibre Q_e (Kg/L) est reliée à la concentration de ce même polluant adsorbé en phase Q_e (mol/Kg ou Kg/Kg), par une relation mathématique « $Q = f(C)$ » appelée isotherme d'adsorption [60].

II.2. Types d'adsorption

II.2.1. Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de fluide.

Ces interactions sont aussi appelés forces de Van Der Waals. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Des interactions électrostatiques qui peuvent aussi se combiner aux forces de Van Der Waals [61].

La physisorption présente un intérêt particulier car elle permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores grâce à des critères [62].

- ✓ la chaleur d'adsorption dégagée est de l'ordre de 20 KJ/mol.
- ✓ la vitesse du processus d'adsorption est très rapide.
- ✓ la quantité adsorbée décroît avec l'élévation de la température.
- ✓ l'adsorption physique est complètement réversible. l'adsorption se fait en plusieurs couches possibles.

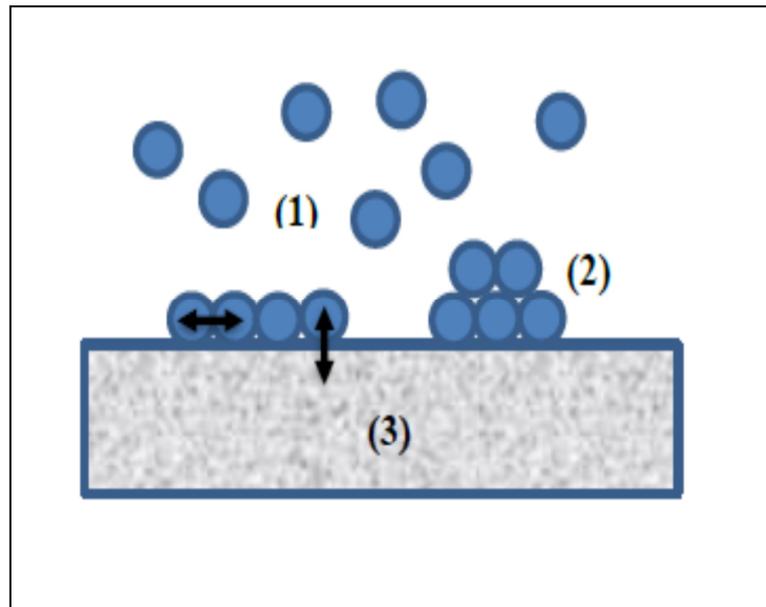


Figure II.1 :Schéma de l'adsorption physique[63].

- (1) Molécules adsorbables.
- (2) Molécules adsorbés (adsorbat).
- (3) Solide (adsorbant).
- ↔ Interaction adsorbat/adsorbat.
- ↕ Interaction adsorbat/adsorbant.

II.2.2. Adsorption chimique

Dite chimisorption est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées ,ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées , qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées , approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordrde de 8 à 20 Kcal/mol [59].

Le tableau suivant présente les différences entre les deux types d'adsorption [64].

Tableau II.1 : Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5 Kcal/mol environ	10 Kcal/mol environ
Liaison	Physique : Vander waals	Chimique
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couche formée	Mono ou multicouches	Uniquement monocouches

II.3. Description du mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en trois étapes :

1. Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.
2. Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.
3. Diffusion de surface pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant [65].

La **Figure II.2** représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction [66].

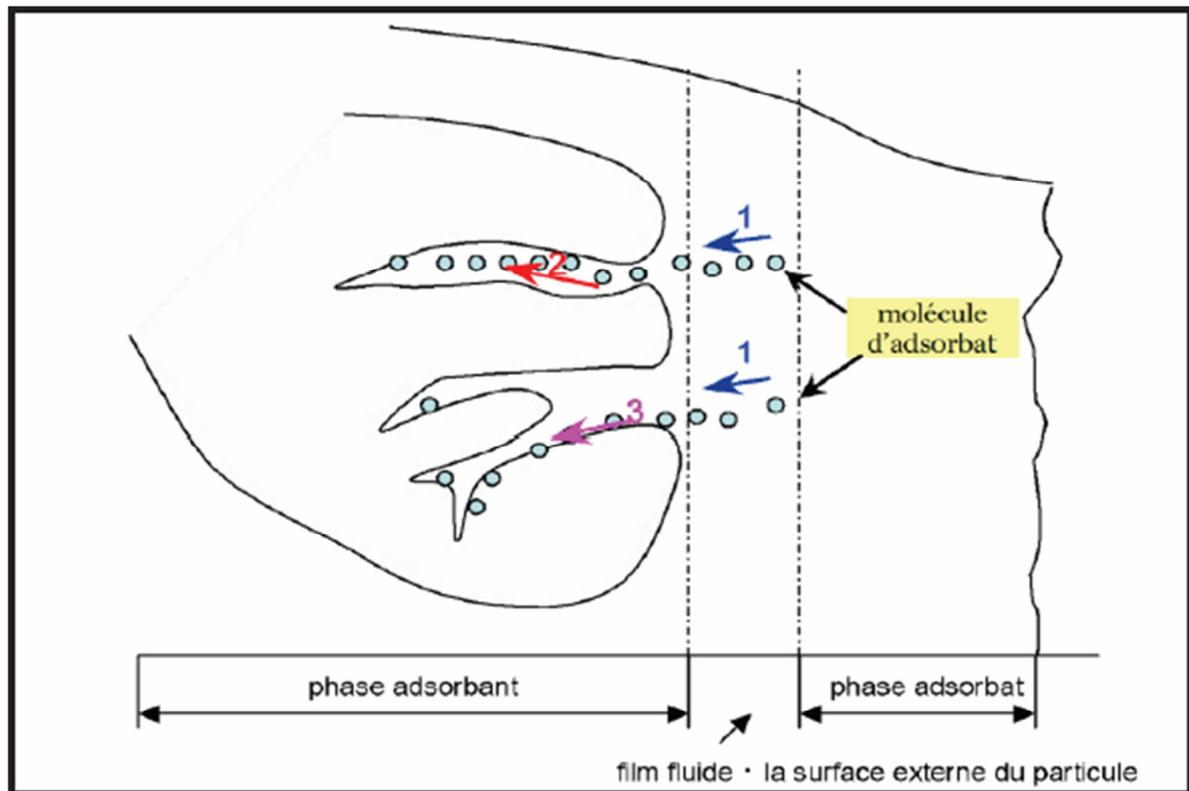


Figure II.2 : Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide 1. diffusion externe, 2. diffusion interne (dans les pores), 3. migration en surface [59].

II.4. Facteurs influençant l'adsorption

II.4.1. Température

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique). Alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). Ce qui nécessite de fixer la température du processus dès le départ. En pratique, il n'ya pas de modification significative dans l'intervalle 5 - 20 °C.

II.4.2. pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbant ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements (coagulation, floculation, oxydation....). Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH.

II.4.3. Facteurs caractérisants l'adsorbat

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est en fonction :

- ✚ de l'énergie de liaison de la substance à adsorber,
- ✚ de sa structure et taille des molécules, un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat,
- ✚ de sa solubilité, moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée,
- ✚ de sa concentration

II.4.4. Facteurs caractérisant l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physico-chimique, mécanique et géométrique, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

➤ La surface spécifique

La surface spécifique une mesure essentielle de la capacité de sorption de l'adsorbant. Elle désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant. Une surface spécifique est d'autant plus grande, si l'adsorbant est plus divisé.

➤ La structure de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance croit avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé.

La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption.

➤ La polarité

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires.

L'affinité pour les substrats croit avec la masse moléculaire de l'adsorbat.

L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant [67, 68].

II.5. Isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La présentation la plus utilisée de l'équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption qui, à température constante, donne la quantité de gaz adsorbée par le solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz. Il s'agit de la source essentielle d'informations thermodynamiques pour l'interface gaz-solide.

La grande majorité des isothermes peut être classée en cinq types selon leur allure. Il est néanmoins possible de trouver des variantes à chaque type d'isotherme ou des isothermes représentant des combinaisons d'isothermes de type classique [69].

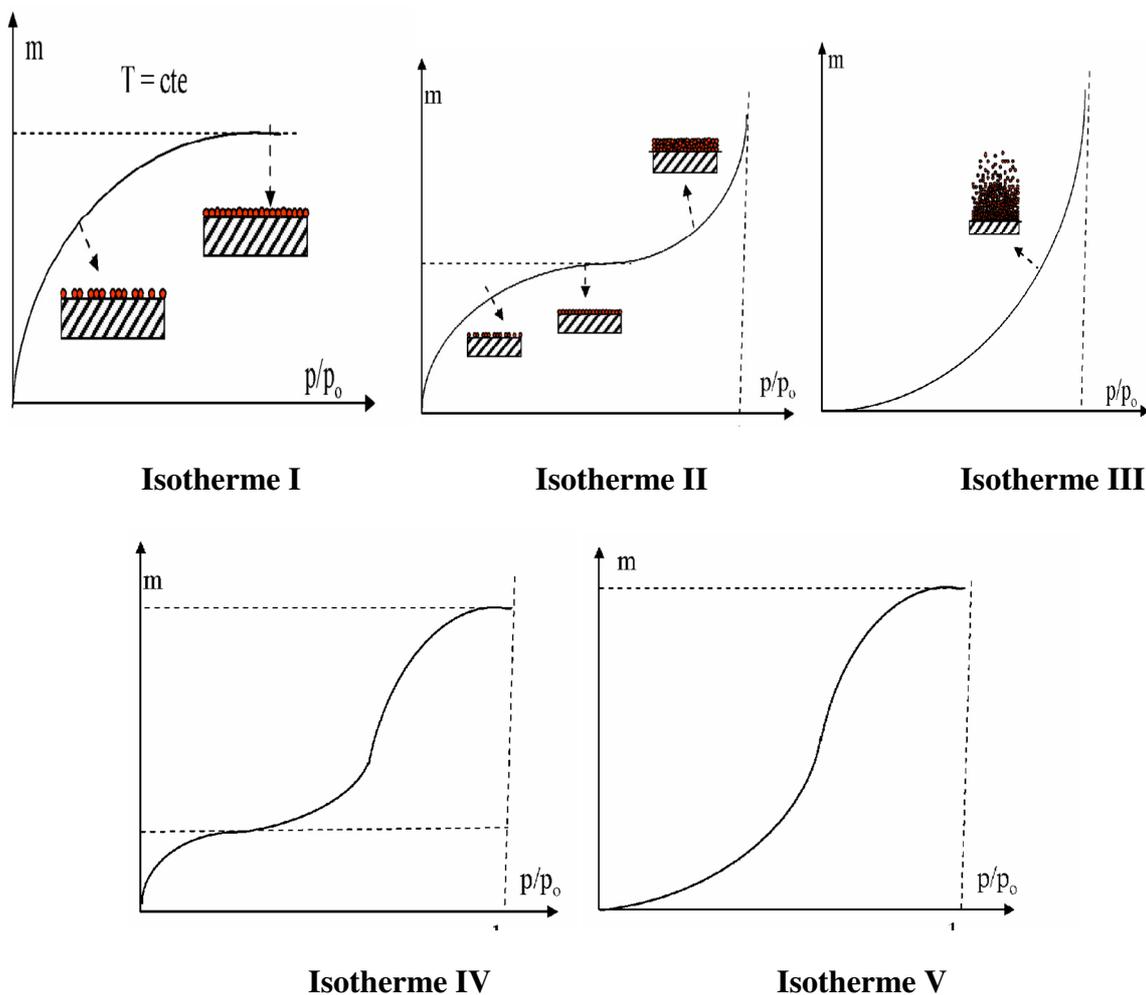


Figure II.3 : Classification des isothermes selon Brunauer et al [70].

$X = P/P_0$, P : pression à l'équilibre, P_0 : pression de vapeur saturante.

m : masse de produit adsorbé par unité de matériau sorbant.

- Les isothermes de type I sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Cette isotherme traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression.
- Les isothermes de type II, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces non microporeuses. Ou d'une combinaison d'un type I et une isotherme de type II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).
- Les isothermes de type III cette isotherme est relativement rares elle indique la formation des couches poly moléculaires dès le début de l'adsorption. Elle reflète un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes.
- Les isothermes de type IV peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type II (adsorption forte, mais limitée). Les isothermes de type IV présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.
- Les isothermes de type V reflètent une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

II.6. Modèles descriptifs des isothermes

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant [71]. Plusieurs théories ont été proposées pour décrire ces isothermes. Les trois isothermes les plus connus sont ceux de Langmuir, Freundlich et Temkin.

II.6.1. Modèle de Langmuir

L'équation (II.1) est connue sous le nom de l'équation de Langmuir, qui la proposa en 1915 et la confirma en 1916. Elle décrit les isothermes de type I. Une fois les valeurs de q_e et C_e déterminées expérimentalement, cette équation permet l'accès aux valeurs de K_L et q_m , paramètres caractéristiques du modèle de Langmuir. L'équation de Langmuir représente des adsorptions monocouche sans interaction entre les molécules adsorbées, sur une surface ayant un nombre de sites d'adsorption fini, possédant même énergie.

$$q/q_m = C_e \times K_L / (1 + C_e \times K_L) \quad \text{Eq.II.1}$$

q : quantité adsorbée par le matériau.

C_e : Concentration du soluté en solution à l'équilibre.

q_m : quantité maximale de l'adsorbat adsorbée sur la surface de l'adsorbant à l'équilibre.

K_L : Constante de Langmuir ou la constante d'adsorption à l'équilibre.

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

$$1/q = \left[(1/q_m K) (1/C_e) + 1/q_m \right] \quad \text{Eq.II.2}$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $1/q_m K$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m$, ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation : q_m et K [71].

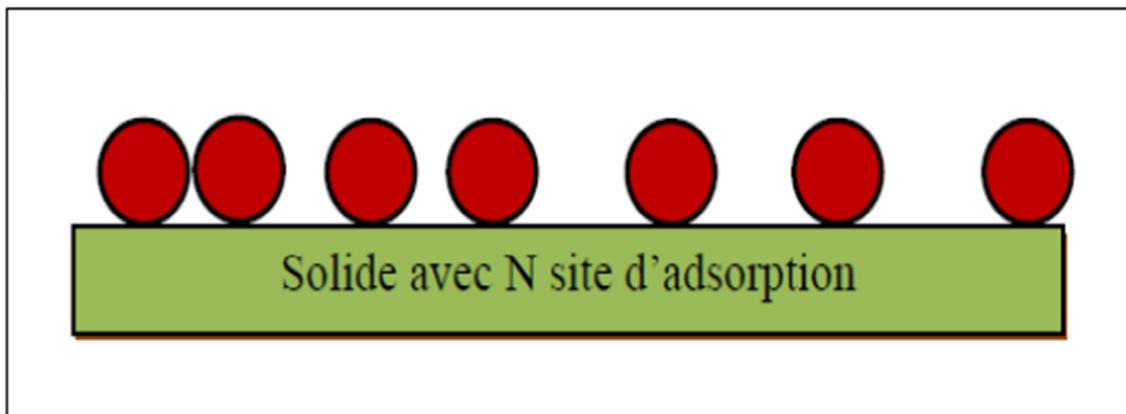


Figure II.4: Model d'adsorption de Langmuir [62].

II.6.2. Modèle de Freundlich

L'isotherme représentée selon le modèle de Freundlich peut convenir dans toutes les situations pour décrire l'adsorption en solution.

L'équation de Freundlich est donnée sous la forme :

$$q = K \times C^{1/n} \quad \text{Eq.II.3}$$

C : 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.

A partir d'une série de points expérimentaux, les constantes K et n sont déterminées par linéarisation de l'équation (II.4) suivante :

$$\text{Log}q_e = \text{Log}K_F + (1/n)\text{Log}C_e \quad \text{Eq.II.4}$$

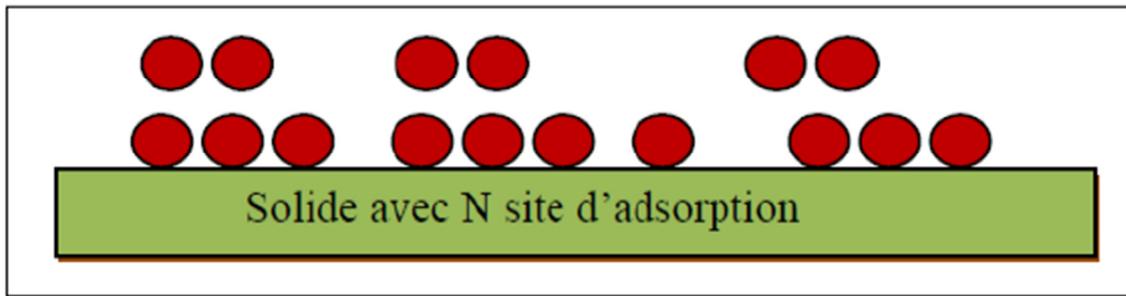


Figure II.5 : Modèle d'adsorption de multicouches [63].

II.6.4. Modèle de Temkin

Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement n'est pas logarithmique comme dans le cas des systèmes conduisant à l'équation de Freundlich, mais linéaire notamment à moyen et faible taux de recouvrement, cette linéarité [72] peut être due à :

- La répulsion entre espèces adsorbées sur la surface uniforme
- L'hétérogénéité de la surface

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$\theta = q_e/q_m = \left(\frac{RT}{\Delta Q} \right) \times \ln K_0 \times C_e \quad \text{Eq.II.5}$$

θ : Taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant.

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

q_m : Capacité maximale théorique exprimée en (mg/g).

K_0 : Constante d'équilibre.

ΔQ : Variation d'énergie d'adsorption en (J/mol)

La linéarisation de l'équation de Temkin conduit à :

$$q_e = \left[q_m \left(\frac{RT}{\Delta Q} \right) \right] \times \ln C_e + \left[q_m \left(\frac{RT}{\Delta Q} \right) \right] \ln K_0 \quad \text{Eq.II.6}$$

En traçant $q_e = f(\ln C_e)$, on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer la chaleur d'adsorption ΔQ et la constante d'équilibre K_0 .

II.7. Cinétique d'adsorption

Pour ce qui concerne l'étape d'adsorption proprement dite (la réaction de surface), les modèles cinétiques les plus cités dans la littérature sont les suivants :

Le modèle cinétique de pseudo-premier ordre : de Lagergren [73] représenté par l'expression de l'équation 1 :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_{eq} - q_t) \quad \text{Eq.II.7}$$

Avec :

q_{eq} , q_t : quantités de soluté adsorbées respectivement à l'équilibre et à l'instant t (mg.g^{-1}).

K_1 : constante de vitesse d'adsorption de pseudo-premier ordre (min^{-1}).

t : temps (min).

Cette expression représente une cinétique de pseudo-premier ordre global pour la réaction d'adsorption. Après linéarisation, l'équation devient :

$$\ln(q_{eq} - q_t) = -K_1 \times t + \ln q_e \quad \text{Eq.II.8}$$

Le modèle cinétique de pseudo-second ordre : de Ho et McKay [74] représenté par l'expression de l'équation (II.10) :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_{eq} - q_t)^2 \quad \text{Eq.II.9}$$

Avec :

q_{eq} , q_t : quantités de soluté adsorbées respectivement à l'équilibre et à l'instant t (mg.g^{-1}).

K_2 : constante de vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

t : temps (min).

Cette expression est celle d'une cinétique de pseudo-second ordre global pour la réaction d'adsorption. Après linéarisation, l'équation devient :

$$t/q_t = 1/K_2 q_{eq}^2 + 1/q_{eq} t \quad \text{Eq.II.10}$$

En traçant $\ln(q_{eq} - q_t)$ en fonction de temps, si une ligne droite est obtenue, l'adsorption suit alors ce modèle et k_1 peut être évaluée. Le modèle cinétique de pseudo-second ordre de Ho et McKay est habituellement valable pour une plus large gamme de temps d'adsorption. S'il le

modèle de pseudo- second ordre de Hoet Mckay est le plus approprié pour décrire la cinétique d'adsorption, cela suggère que le processus d'adsorption est contrôlé par la chimisorption impliquant les forces de valence par le partage ou l'échange d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat. Le traçage du graphique de t/q_t en fonction du temps permet d'évaluer k_2 .

Modèle de la diffusion intra particule

Généralement ;il existe quatre étapes dans le processus d'adsorption par les solides poreux [75] et qui sont les suivantes :

1. Le transfert du soluté de la solution vers la couche limite entourant la particule ;
2. Le transfert du soluté de la couche limite vers la surface absorbante ;
3. Le transfert du soluté vers les sites adsorbants :diffusion dans les microet macro pores ;
4. Interactions entre les molécules du soluté et les sites actifs de la surface : adsorption, complexation et précipitation.

Coefficient de diffusion

le coefficient de diffusion intraparticulaire est déterminé par le modèle de Weber et Morris [76]. ils établissent expérimentalement que lorsque l'adsorption est contrôlée par la diffusion intraparticulaire, la fraction de soluté adsorbée varie proportionnellement avec la racine carré du temps ($t^{1/2}$) durant l'étape initiale de la cinétique d'adsorption.

le modèle de la diffusion intra particule est représenté par l'équation suivante :

$$qt = K_{int}t^{0.5} + C \quad \text{Eq.II.11}$$

ou :

K_{int} : la constante de la diffusion intra particule de Weber en ($\text{mg/g min}^{1/2}$)

q_t : quantité adsorbée au temps t (mg.g^{-1})

C : représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite

t : temps (min)

II.8 Grandeurs thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques sont calculés pour déterminer la nature du processus d'adsorption tels que l'enthalpie libre (ΔG^0), l'enthalpie (ΔH^0) et l'entropie libre (ΔS^0) sont calculées pour évaluer la faisabilité thermodynamique du processus d'adsorption et en confirmer la nature.

L'enthalpie libre (ΔG^0) est estimée par la relation de Gibbs suivante :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad \text{Eq.II.12}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \text{Eq.II.13}$$

Où : R est la constante des gaz parfaits (8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹), K_d est le Coefficient de distribution à la température T (en Kelvin). Les valeurs négatives de L'enthalpie libre (ΔG^0) indiquent que le procédé d'adsorption est spontané par nature tandis qu'une valeur positive de ΔG^0 indique un processus non spontané et dans ce cas, la réaction est considérée défavorisée.

L'enthalpie de réaction (ΔH^0) et l'entropie libre (ΔS^0) peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la relation de VantHoff ci-après :

$$\ln K_d = -\Delta H^0 / RT + \Delta S^0 / R \quad \text{Eq.II.14}$$

L'enthalpie ΔH^0 est positive dans les réactions endothermiques et négatives dans les réactions exothermiques. Le changement d'entropie (ΔS^0) exprime le caractère aléatoire des constituants d'un système thermodynamique. Les valeurs positives et négatives de ΔS^0 traduisent l'augmentation et la diminution du caractère aléatoire à l'interface solide-liquide au cours du processus d'adsorption respectivement.

Chapitre III
Colorants

III.1. Historique

L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée à la découverte de la mauvéine (aniline, colorant basique) par William Henry Perkin en 1856 et de la fuchsine par Verguin en 1858, aujourd'hui il y a plus de 10000 colorants, ce nombre important a nécessité l'établissement d'un système de classification, un index des colorants en anglais a été mis au point par la « society of dyes and colorists » (UK) et par « American Association of textile chemists and colorists » noté (colour Index C.I.), qui décrit les caractéristiques essentielles de chaque colorant telles : leur formule chimique, leur couleur et leur nuance, leur résistance codifiée à la lumière, aux solvant, à la chaleur, aux différents agents chimiques, ainsi qu'une description des principaux domaines d'utilisation. [77]

III.2. Définition

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : auxochromes

Tableau III.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [78].

Groupes chromophores	Groupes 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)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

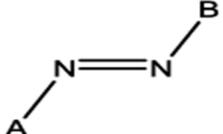
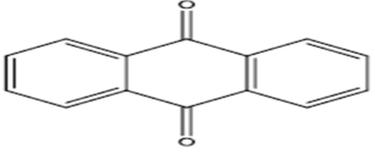
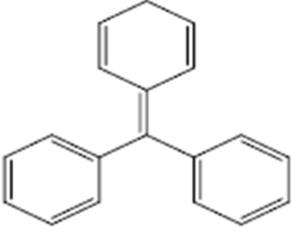
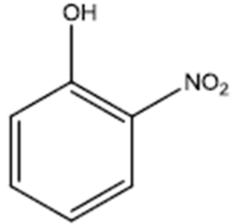
III.3. Classification

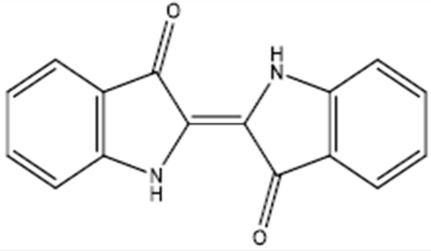
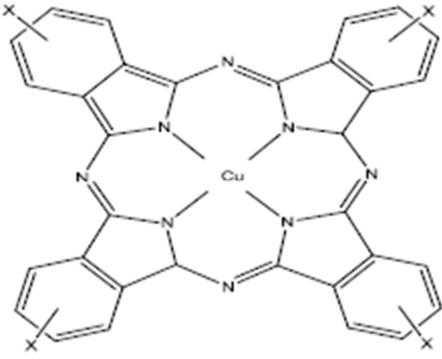
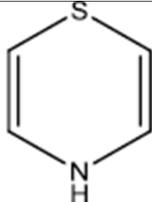
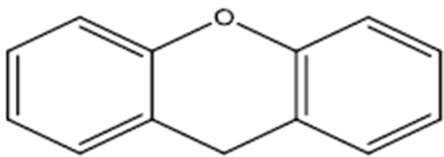
Les principes de classifications les plus couramment rencontrés dans les industries textiles ,sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textile, papier, cuir, matières plastiques,..etc)

III.3.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore .

Tableau III.2 : Classification chimique des colorants [78]

Colorants	Caractéristiques	Structure
Azoïques	<ul style="list-style-type: none"> - Présence du groupe fonctionnel azoïque (N=N). - Toxiques, cancérogènes et récalcitrants aux traitements biologiques. - Constituent 50% de la production mondiale des colorants. 	
Anthraquinoniques	<ul style="list-style-type: none"> - Les plus importants après les colorants azoïques. - Forme générale dérivée de l'anthracène. 	
Polyméthiniques	<ul style="list-style-type: none"> - Présence de groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthiniques. 	
Nitrés et nitrosés	<ul style="list-style-type: none"> -Présence d'un groupe nitro (NO₂) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyl ou groupes aminés). -Structure simple, très limité en nombre et relativement pas cher. 	

Indigoides	<p>-Forme générale dérivée de l'indigo.</p> <p>-Résistance remarquable aux traitements de lavage.</p> <p>-Faible solidité à la lumière.</p>	
Phtalocyanines	<p>-Structure complexe basés sur l'atome centrale de cuivre.</p> <p>-Employés dans l'industrie des pigments pour peinture et dans la teinture des fibre textiles.</p>	
Thiazines	<p>-Présence d'un anneau de quatre carbones, un azote et un atome de soufre.</p>	
Xanthènes	<p>-Intense fluorescence.</p> <p>-Marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines.</p>	

III.3.2. Classification tinctoriales

a).Les colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates.

b).Les colorants directs

Les colorants directs ou substantifs, sont solubles dans l'eau, du fait de la présence des groupes sulfonates.

c).Les colorants cationiques

Sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solidité à l'eau. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et d'excellentes solidités.

d).Les colorants au soufre

Sont insolubles dans l'eau. Ainsi, leur application en teinture passe par une réduction alcaline pour aboutir à un composé soluble, appelé leucodérivé, qui de surcroît présente de l'affinité pour les fibres.

e).Les colorants réactifs

Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides. L'existence d'une liaison covalente colorant-fibre permet d'obtenir des teintures présentant d'excellentes solidités.

f).Les colorants azoïques insolubles

Ces colorants sont utilisés en teinture ou en impression des fibres cellulosiques.

g).Les pigments

Ne sont pas vraiment des colorants. Ils sont insolubles dans l'eau, ne présentent aucune affinité pour les matières textiles et ne peuvent être appliqués à la surface des fibres qu'en les fixant à l'aide d'un liant. Cependant, les pigments ne peuvent être ignorés, car leur utilisation est en augmentation non seulement dans le domaine de l'impression textile, mais également en teinture.

III.4. Applications

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration du bâtiment, du transport, textiles à usage médical...).
- Dans l'industrie des matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques.
- Dans l'imprimerie (encres, papier).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants).
- Dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires).
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires...)[79].

III.5. Choix de colorant

Le vert de malachite (vert de diamant B ou vert d'aniline) a été choisi comme un colorant modèle dans cette étude. C'est un colorant cationique (ou basique) de la classe chimique triphénylméthane. Il est utilisé dans divers domaines :

- ✓ Comme indicateur coloré dans les dosages acido-basiques en chimie.
- ✓ Il est utilisé intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton.
- ✓ Comme marqueur biologique, comme un fongicide et antiseptique pour la culture des poissons.

Le vert de malachite et tous les composés de la famille des triphénylméthanes sont reconnus comme des composés toxiques pour les cellules bactériennes et les mammifères. En 1992, au Canada, ils ont montré qu'il existait un risque sanitaire significatif pour les humains qui ont mangé des poissons contenant du vert de malachite, et s'est avéré que la molécule était toxique pour les cellules humaines et qu'il existait une possibilité qu'elle soit la cause de la formation de tumeurs au foie. Seulement, en raison de sa facilité et du faible coût de sa synthèse, il est encore employé dans certains pays avec des lois moins restrictives ne concernant pas l'aquaculture.

Le tableau III.3 présente les principales caractéristiques physico-chimiques de vert malachite VM.

Tableau III. 3: Les propriétés physico-chimiques de vert malachite VM.

Paramètre	caractéristique
Formule brute	$C_{23}H_{25}N_2$
Masse molaire	329 kg/mol
pH	4.08
pKa	10
λ_{\max} (nm)	618
Solubilité	40 g.L ⁻¹ à 25 °C dans l'eau

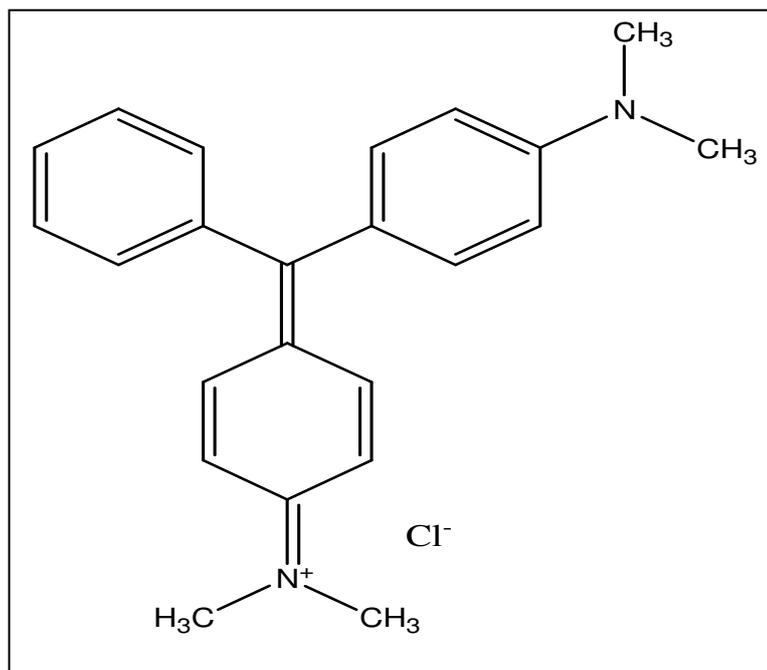


Figure III.1 : Structure moléculaire de vert malachite.

Chapitre IV
Matériels et
méthodes

Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter d'une part à la description des produits, et de la procédure expérimentale utilisée dans cette étude et d'autre part, à la présentation des différentes techniques de caractérisation des matériaux adsorbants.

Nous présentons en premier lieu le protocole de synthèse des matériaux mésoporeux, ensuite on passera à les diverses techniques de caractérisation : la spectroscopie infrarouge (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX), Microscopie électronique à balayage (MEB), et enfin les protocoles expérimentaux d'adsorption.

IV.1. Synthèse des matériaux mésoporeux

La synthèse des matériaux mésoporeux de type Si-MMP et Al-MMP s'est faite avec les réactifs suivants :

- Agent structurant : Bromure de cetyltriméthyle ammonium (CTAB).
- Sources de silice
- Hydroxyde de sodium NaOH 98 %.
- Sulfate d'aluminium.
- Ethanol.
- Eau distillée.

Le mode opératoire a été inspiré par la méthode de Jafarzadeh et Sohrabnezhad [80].

La composition molaire du gel de départ étant la suivante : 1 SiO₂ : 0,12 CTAB : 0,6 NaOH : x Al₂O₃ : 4,2 EtOH : 70 H₂O.

Cette méthode consiste à préparer une solution aqueuse qui contient l'agent structurant avec une base NaOH, une solution d'aluminium et une source de silice. Après dissolution de l'agent tensioactif, le mélange réactionnel obtenu est homogénéisé pendant deux heures à 40 °C puis porté à la température de 120 °C sous une pression contrôlée pour une durée de 24 h.

Les différentes étapes de synthèse sont résumées dans l'organigramme (Figure IV.1 et IV.2).

IV.1.1. Protocole de synthèse d'un matériau mésoporeux purement silicique

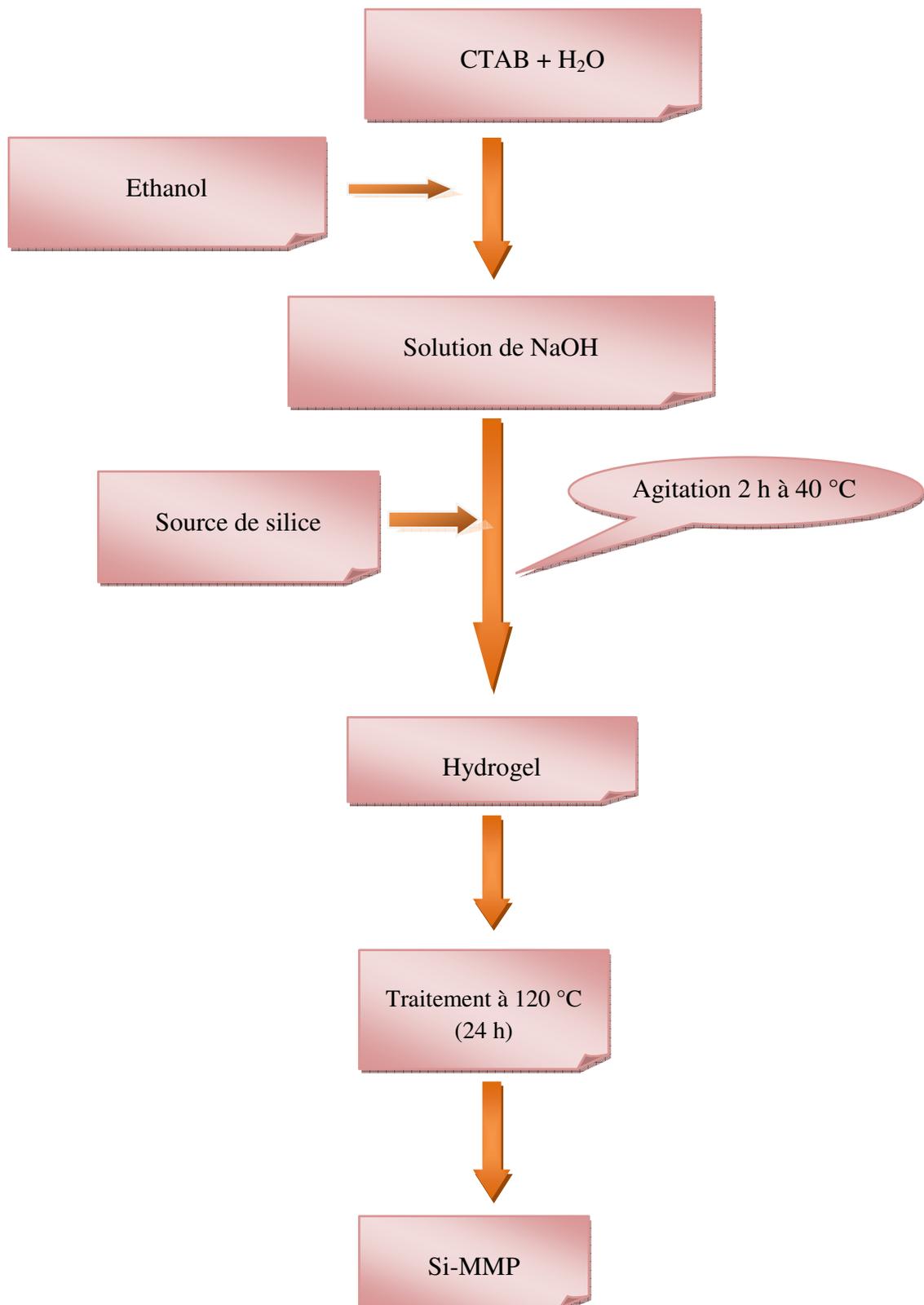


Figure IV.1 : Schéma générale de synthèse du matériau mésoporeux silicate (Si-MMP) [81].

IV.1.2. Protocole de synthèse d'un matériau mésoporeux aluminosilicique

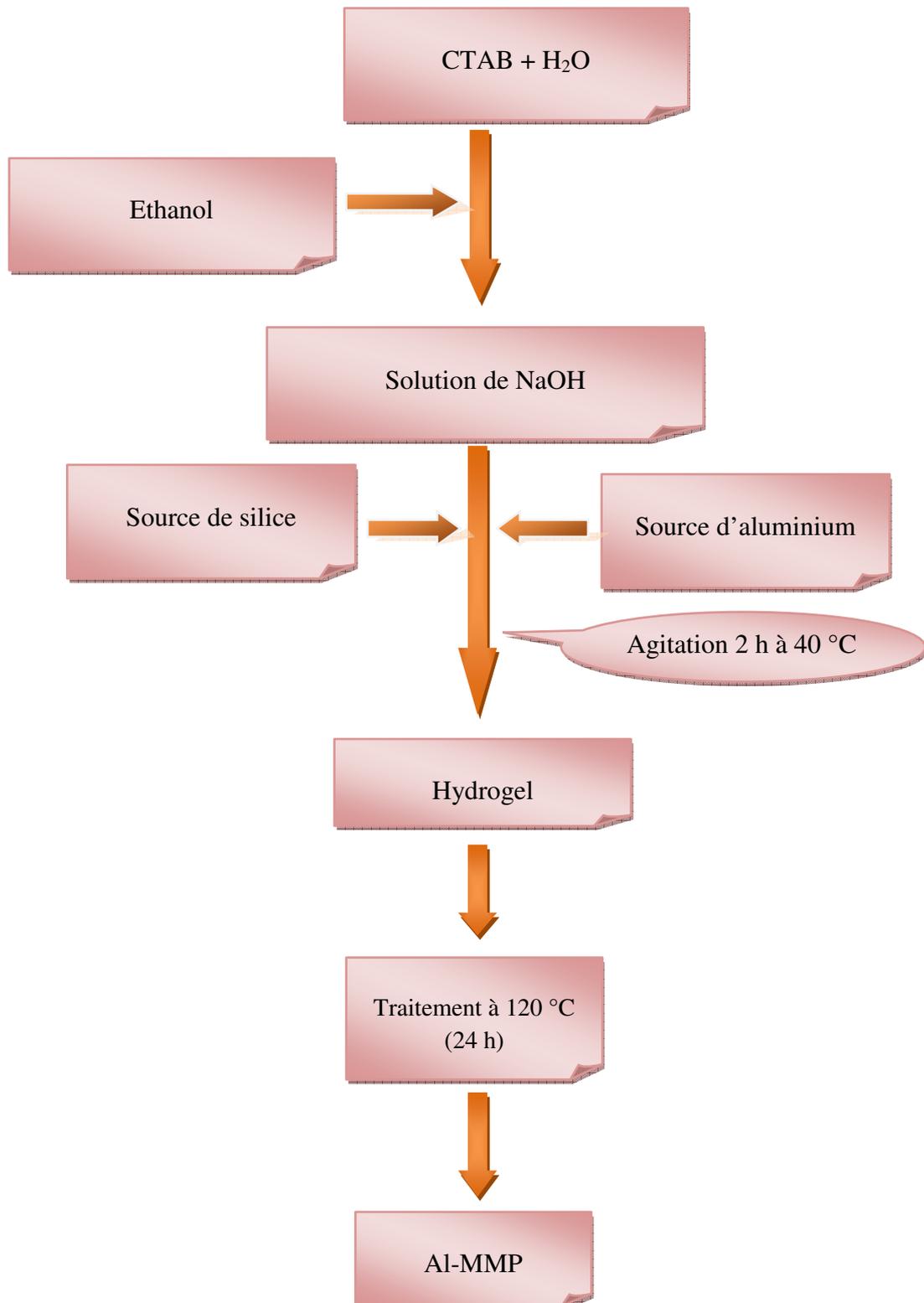


Figure IV.2 : Schéma générale de synthèse du matériau mésoporeux Aluminosilicate (Al-MMP) [81].

IV.2. Les techniques de caractérisations

Pour parfaire la synthèse de tous les matériaux poreux, il est nécessaire de les caractériser par des méthodes et des techniques appropriées.

Chaque technique de caractérisation est choisie en fonction de ce que les expérimentateurs veulent mettre en évidence. Lorsque l'on synthétise des matériaux solides et poreux, il est intéressant de connaître d'une part la texture du matériau et d'autre part sa structure et sa morphologie.

IV.2.1. Détermination de point de charge nulle pH_{pzc}

On place 50 ml de nitrate de potassium KNO_3 (0.01 M) en flacons fermés et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 10) par addition de solution de NaOH ou HCl (0.1M), on ajoute ensuite à chaque flacon une masse du matériau mésoporeux. Les suspensions doivent être maintenues en agitation pendant 48 h, et le pH final est alors déterminé.

Les résultats de point de charge nulle (pH_{pzc}) des matériaux mésoporeux Si-MMP et Al-MMP sont présentés sur la figure (V.1) sous forme $\Delta pH = f(pH_i)$ ou $\Delta pH = (pH_f - pH_i)$

IV.2.2. Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes les plus efficaces et répandues pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement infrarouge excite les atomes, lesquels subissent des vibrations selon divers modes qui sont : déformation, élongation symétriques ou non symétriques. La comparaison entre le rayonnement incident et celui transmis à travers l'échantillon suffit pour déterminer les principales fonctions chimiques présentes dans l'échantillon.

IV.2.2.1. Principe

Les ondes infrarouges sont les ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise entre le visible et les microondes. La spectrométrie IR est une technique basée sur l'absorption de ces ondes par les molécules organiques ou inorganiques, ce qui induit des vibrations des liaisons chimiques. Ces vibrations peuvent être de deux types, selon l'énergie de l'onde absorbée : élongation ou rotation. Les premières consistent en un mouvement le long de la liaison chimique, de telle manière que la distance interatomique varie. Les secondes font intervenir une modification de l'angle entre deux liaisons chimiques partageant un atome.

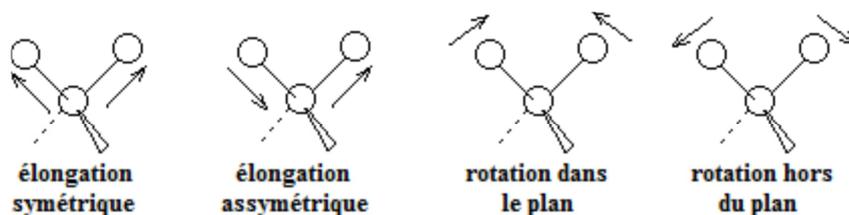


Figure IV.3 : Exemples de modes de vibration possibles.

La fenêtre spectrale ou les ondes IR sont généralement utilisées est comprise entre 4000 et 400 cm^{-1} . On peut aussi s'intéresser parfois au proche IR (14290-4000 cm^{-1}) ou à l'IR lointain (700-200 cm^{-1}). Des tables existent qui associent les différents groupements chimiques et types de liaisons aux valeurs des absorptions correspondantes.

IV.2.2.2. Appareillage

Les spectres infrarouge ont été réalisés avec un spectromètre à transformée de Fourier " JASCO FT/IR-4200 ", dont la gamme de fréquences est comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} . Les échantillons sont broyés et pressés sous forme de pastille de 100 mg de KBr contenant en général 1 mg de solide (1 %).

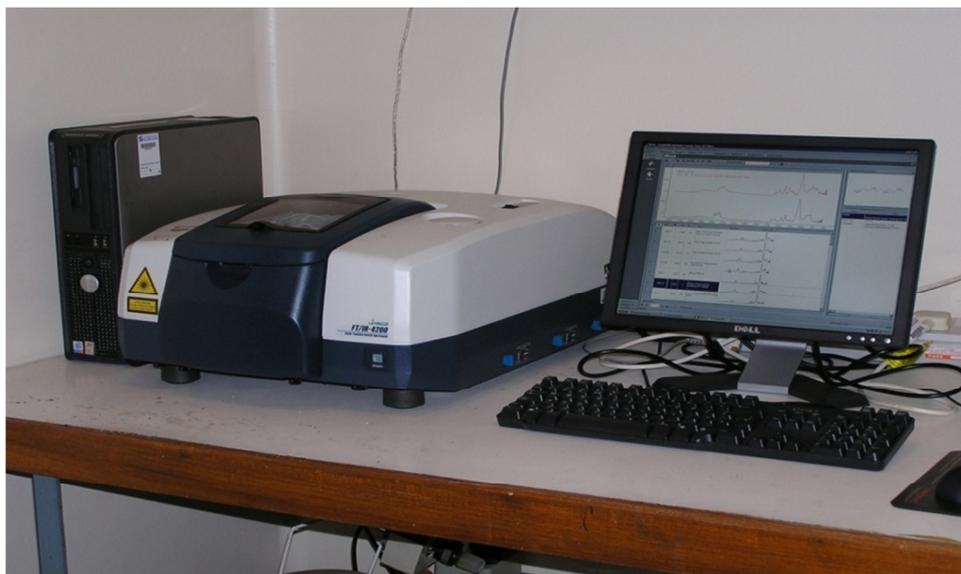


Figure IV.4 : Le spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier " JASCO FT/IR-4200 ".

IV.2.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X va nous permettre de connaître la structure de nos matériaux. Aux grands angles de diffraction apparaîtront les structures des phases cristallines des matériaux et aux faibles angles apparaîtra la présence d'un ordre à plus grande échelle provenant de méso-structuration de l'oxyde.

IV.2.3.1. Principe

La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde (λ) connue sur un échantillon. le faisceau de rayons est diffracté par les plans cristallographiques. Les conditions de diffraction suivent la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \text{Eq.IV.1}$$

d_{hkl} : distance entre 2 plans d'indice de Miller hkl en Å.

θ : Angle de Bragg.

λ : Longueur d'onde du rayonnement incident Å.

n : ordre de raies.

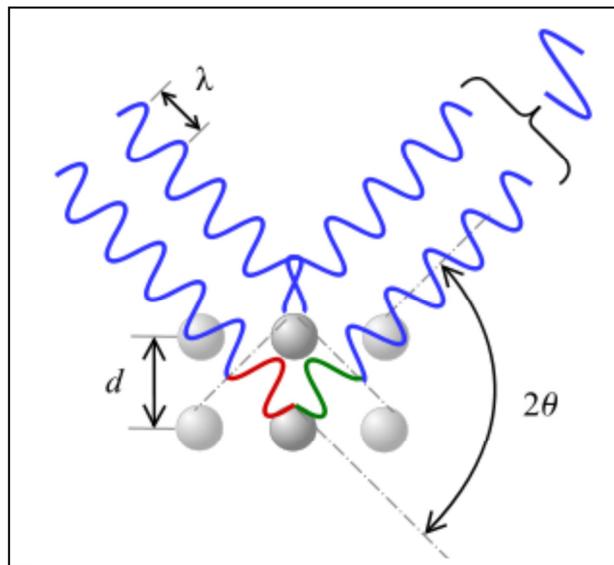


Figure IV.5 : Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (d est la distance interréticulaire entre eux familles de plans atomiques, et λ est la longueur d'onde du rayonnement incident).

IV.2.3.2. Appareillage

L'appareil utilisé est un diffractomètre « PANalytical XPERT-PRO » travaillant sur la radiation monochromatique $K\alpha_1$ du cuivre (1,54060 Å) et comprenant un monochromateur

arrière en graphite associé au détecteur X'Ceerator, couplé à un micro-ordinateur qui permet un pilotage automatique de la rotation du goniomètre ainsi que l'acquisition et le traitement des données. La puissance utilisée est de 45 kV et l'intensité est de 30 mA, la vitesse de rotation ($0,01 \text{ }^\circ \text{ s}^{-1}$) avec un pas de $0,0170^\circ$ et un temps assez long pour obtenir des raies bien définies. Les enregistrements sont sur un intervalle de valeurs d'angle 2θ variant de 1 à 8 degrés.

IV.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Cette technique permet de visualiser directement la morphologie des particules . Elle consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons de très haute énergie.

L'interaction entre les électrons et le matériau conduit à l'émission d'électrons rétrodiffusés, de rayon X ainsi que d'électrons secondaires. Ce derniers sont de faible énergie et proviennent des régions superficielles de l'échantillon, ils sont donc sensibles à la topographie du matériau. Ces électrons sont envoyés vers un détecteur qui transmet le signal à un écran dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'échantillon. Le contraste de l'image traduit le relief de l'échantillon. Ces électrons secondaires permettent ainsi la reconstruction d'une image agrandie de la surface.

La micrographie des différents échantillons ont été réalisées à l'aide d'un Microscope Électronique à Balayage de marque FEI type Quanta 650 couplé à un spectromètre à dispersion énergétique de marque Bruker muni d'un détecteur XFlash detector 5030 avec une résolution de moins de 133 eV à Mn $K\alpha$.



Figure IV.6 : Appareil de Microscope Électronique à Balayage

IV.3. Protocoles expérimentaux d'adsorption

IV.3.1. Courbe d'étalonnage

La méthode consiste à préparer une solution mère de 50 mg.L^{-1} de vert de malachite. A partir de cette solution mère, nous avons préparé par dilutions successives, une série de solutions filles de concentrations variées de 0.3 à 40 mg.L^{-1} . Ces solutions sont ensuite analysées à l'aide du spectrophotomètre (UV) pour établir une courbe d'étalonnage.

D'autre part, toutes les solutions filles ainsi préparées sont analysées par spectrophotomètre UV-visible aux longueurs d'onde appropriées.

IV.3.2. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

Le spectre d'absorption en UV-visible du vert de malachite a été obtenu par un balayage spectral entre 200 et 670 nm , d'une solution de colorant à 5 mg.L^{-1} . Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre GENESYS 10 UV.

Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées. La lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 (de puissance P_0) traverse alors l'échantillon, et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise.

D'après la loi de Beer Lambert, la densité optique DO est en fonction de la concentration C de la solution, du coefficient d'absorption molaire (ϵ) et de la longueur du trajet optique (ℓ).

$$\log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon \cdot l \cdot c \quad \text{Eq. IV. 2}$$

Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par extrapolation à l'aide des courbes d'étalonnage.



Figure IV.7 : Appareil spectrophotomètre GENESYS 10 UV

IV.3.3. Principaux facteurs influençant l'adsorption

IV.3.3.1. Effet du temps de contact

Les essais ont été réalisés en système adsorption en batch à température ambiante. Pour cela, nous avons suivi le protocole suivant : des volumes de 10 ml de la solution de colorant et de concentrations 30 mg/L sont mises en contact avec une quantité fixée de chacun des deux matériaux utilisés séparément. Les expériences d'adsorption ont été suivies pendant 3 heures, une vitesse d'agitation de 150 tr/min a été choisie pour toutes les expériences.

Le mélange adsorbant/solution de colorant est centrifugé à 3000 tours/min pendant 15 minutes. Les concentrations résiduelles sont déterminées par analyse UV/Visible à la longueur d'onde fixe ($\lambda_{\max} = 618 \text{ nm}$).

IV.3.3.2. Effet du pH

Parmi les facteurs influençant l'adsorption en phase liquide, il y'a le pH de la solution dont la variation provoque une variation de la solubilité de colorant VM et par conséquent, une variation de la capacité d'adsorption.

Le pH des solutions de colorant VM varié entre 2 et 10 en utilisant une solution de soude NaOH à (0.1 M) ou une solution d'acide sulfurique H₂SO₄ (0.1 M). Pendant les expériences, nous avons respecté les temps d'équilibres pour l'interaction du colorant avec les différents adsorbants. Les solutions de VM obtenus sont séparées par centrifugation puis analysées par un spectrophotomètre à la longueur d'onde d'absorption maximale.

IV.3.3.3. Effet de masse

La masse de l'adsorbant est un facteur très important pour une adsorption efficace. Pour démontrer l'effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption, des expériences ont été effectuées à différentes masses des adsorbants 5, 10, 20, 40, 60, 80 et 100 mg. Ces masses des adsorbants sont mis en contact avec 10 ml de la solution de colorant de 30 mg/l à pH=7. Après certain temps, les solutions de VM sont centrifugées puis mesurées la concentration résiduelle par spectrophotomètre UV.

IV.3.3.4. Effet de la concentration initiale

La concentration initiale du polluant a une influence importante sur la capacité d'adsorption. Dans le but d'étudier son effet nous avons considéré les concentrations initiales suivantes : 2, 6, 10, 15, 20, 50 et 100 mg/L. Le pH de ces solutions a été ajusté à pH=7. Ces flacons sont fermés et soumis à des vitesses d'agitation de 150 tr/min à l'aide d'un secoueur

mécanique. Après un temps de contact de 60 min le mélange est filtré ensuite et analysé par spectrophotométrie UV-Visible selon la méthode décrite précédemment.

IV.3.3.5. Effet de la température

Comme tout procédé physicochimique, le changement de température affecte largement l'adsorption. D'un point de vue pratique, le changement de température permet par la suite de calculer les paramètres thermodynamiques du système adsorbant-adsorbé et de déterminer les affinités qui en découlent.

L'effet de la température sur la capacité d'élimination du colorant VM a été également étudié. Les expériences ont été réalisées dans un intervalle de température allant de 20 à 80 °C dans un bain marie thermostaté pour préserver la température désirée constante. Le mélange de colorant VM obtenu est centrifugé pendant 15 minutes, puis est analysé par spectrophotomètre UV.

Dans tous les tests d'adsorption, la quantité adsorbée et le rendement peuvent être calculées par simple méthode selon les équations suivantes :

➤ **Quantité adsorbée**

$$Q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \quad \text{Eq.IV.3}$$

➤ **Rendement**

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad \text{Eq.IV.4}$$

Q_e : La quantité adsorbée par unité d'adsorbant (mg/g).

V : Volume de la solution de vert malachite (ml).

m : la masse de l'adsorbant (mg).

C_0 : la concentration initiale de VM (mg/l).

C_{eq} : la concentration à l'équilibre de VM (mg/l).

Partie
Expérimentale

Chapitre V
Résultats et
discussions

Introduction

Ce chapitre regroupe les interprétations des résultats obtenus relatifs aux points suivants :

- Caractérisation des deux solides mésoporeux
- Etude de l'adsorption de colorant vert malachite VM.

En effet, comme mentionné auparavant le programme expérimental réalisé a considéré l'étude de l'adsorption du vert malachite comme polluant organique, sur les matériaux mésoporeux (Si-MMP et Al-MMP). Une étude expérimentale a été menée considérant l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption des matériaux utilisés, et la détermination de la cinétique d'adsorption. Après, les isothermes d'adsorption ont été modélisées en utilisant trois modèles empiriques : modèle de Langmuir, Freundlich et celui de Temkin.

Enfin, une étude thermodynamique a été abordée afin de quantifier l'aspect énergétique des interactions adsorbant/adsorbat.

V.1 Caractérisation physico-chimique des matériaux mésoporeux

A l'issue de toute synthèse, la caractérisation physico-chimique se révèle indispensable. L'utilisation d'un produit pour une application quelconque nécessite des propriétés adéquates et des performances bien spécifiques, d'où l'importance de vérifier la conformité ou non de ses caractéristiques trouvées vis-à-vis de l'application envisagée.

V.1.1 Détermination de point de charge nulle

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 des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Dans notre cas, la connaissance du pH_{pzc} des différentes solides permet de déterminer leurs caractères acides et/ou basiques.

Le principe de cette méthode consiste, dans un premier temps, à tracer la courbe $(pH_f - pH_i) = f(pH_i)$ puis à déterminer la valeur de pH_{pzc} est le point d'intersection de cette courbe. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V.1.

La surface de l'adsorbant est neutre lorsque le $\text{pH} = \text{pHpzc}$. Elle est chargée négativement lorsque le pH est supérieur au pHpzc et devient positivement chargée dès que le pH est inférieur à celui du pHpzc [82].

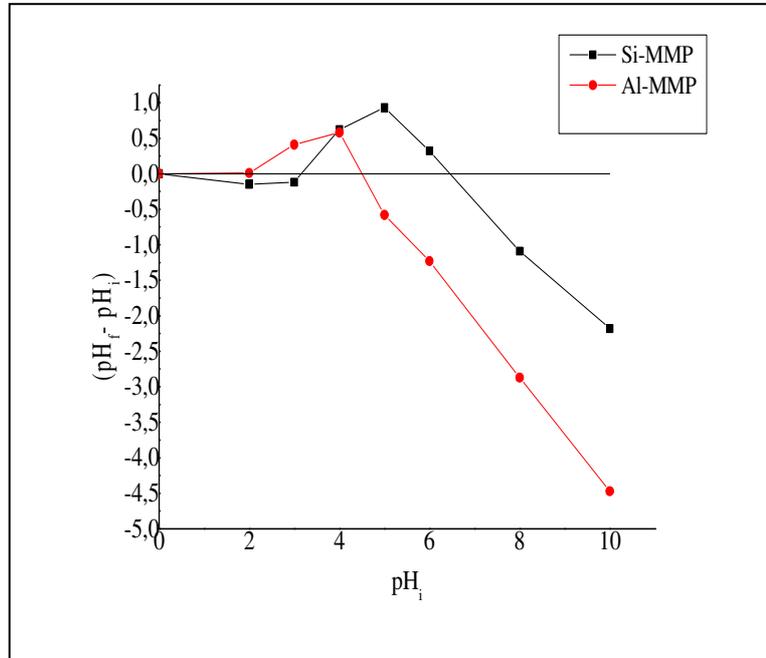


Figure V.1 : Détermination du point de charge nulle des supports Si-MMP et Al-MMP.

D'après la figure, nous remarquons que les points de charge nulle des matériaux mésoporeux sont 3.13 et 4.49 pour Si-MMP et Al-MMP respectivement, donc les matériaux mésoporeux dans cette étude possèdent un caractère acide.

V.1.2 Spectroscopie infrarouge (IR)

Les spectres FTIR des matériaux Si-MMP et Al-MMP avant et après l'adsorption de VM sont représentés dans les Figures V.2-V.5. Le spectre FTIR de colorant vert de malachite VM est représenté dans la figure V.6.

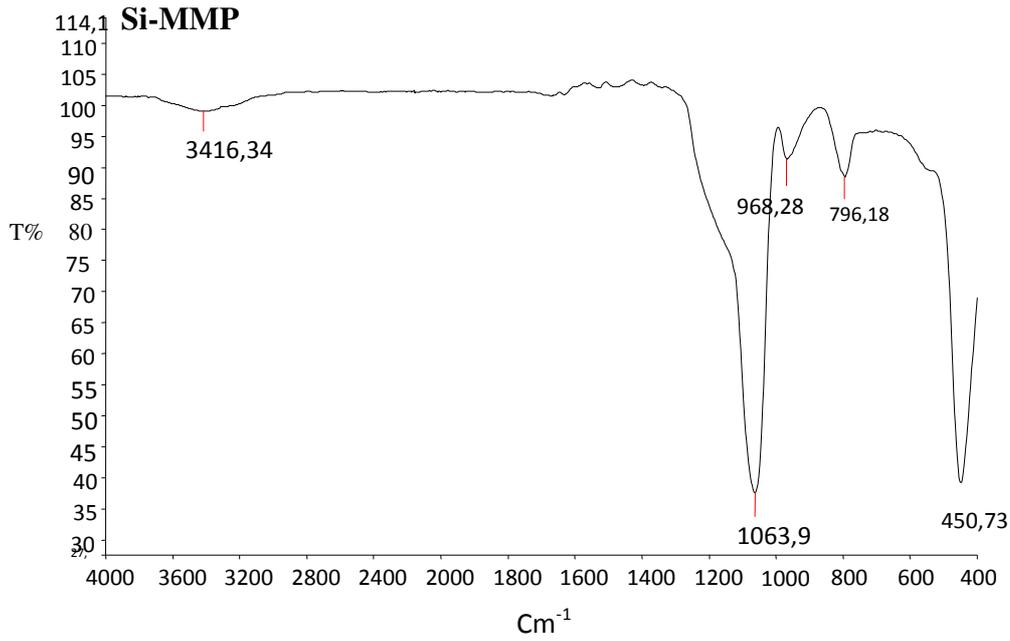


Figure V.2 : Spectre FT-IR du matériau Si-MMP

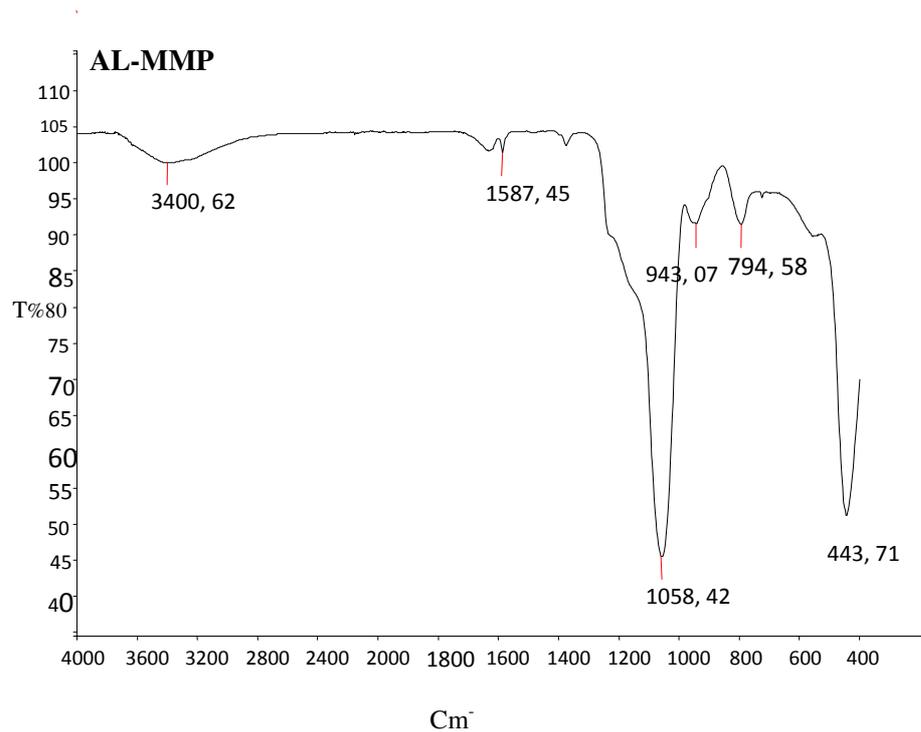


Figure V.3 : Spectre FT-IR du matériau Al-MMP.

A partir des spectres FTIR des matériaux mésoporeux Si-MMP et Al-MMP respectivement on a trouvé les principaux pics suivante :

- ✓ les bandes **3416.34** et **3400.60 Cm^{-1}** pour Si-MMP et Al-MMP respectivement caractéristique de l'élongation de liaison -OH, de l'eau et des groupes silanols de surface .
- ✓ la bande **1587.45** pour Al-MMP caractéristique de la déformation hors du plan de la molécule d'eau .
- ✓ les bandes **1063.99 ; 968.28 Cm^{-1}** et **1058.42 ; 943.07 Cm^{-1}** pour Si-MMP et Al-MMP respectivement caractéristique de l'élongation asymétrique de la liaison Si-O-Si.
- ✓ les bandes **796.18** et **794.58 Cm^{-1}** pour Si-MMP et Al-MMP respectivement caractéristique de l'élongation symétrique des liaisons Si-O-Si.

Autre bandes d'adsorption observée vers **450.73** et **443.71 Cm^{-1}** correspond ou vibration de déformations de Si-O-Si.

D'après le spectre infra-rouge du vert malachite présente dans la **Figure IV.6**, on peut faire l'attribution des principaux pics suivante :

- ✓ la large bande à **3415.31 Cm^{-1}** correspond de la liaison N-H des amine .
- ✓ la moyenne bande à **1720 Cm^{-1}** correspond la liaison C=O (cétone) .
- ✓ les bandes **1614 et 1586 Cm^{-1}** caractéristique de la liaison C=C .
- ✓ les bandes **1475 et 1446 Cm^{-1}** correspond de la liaison C-H
- ✓ les bandes à **1169.1218 et 1363 Cm^{-1}** observés dans les spectres sont attribuée à des bandes d'élongation de la liaison N-C des amines.
- ✓ les bandes **904 et 940 Cm^{-1}** caractéristique des liaison C-OH .

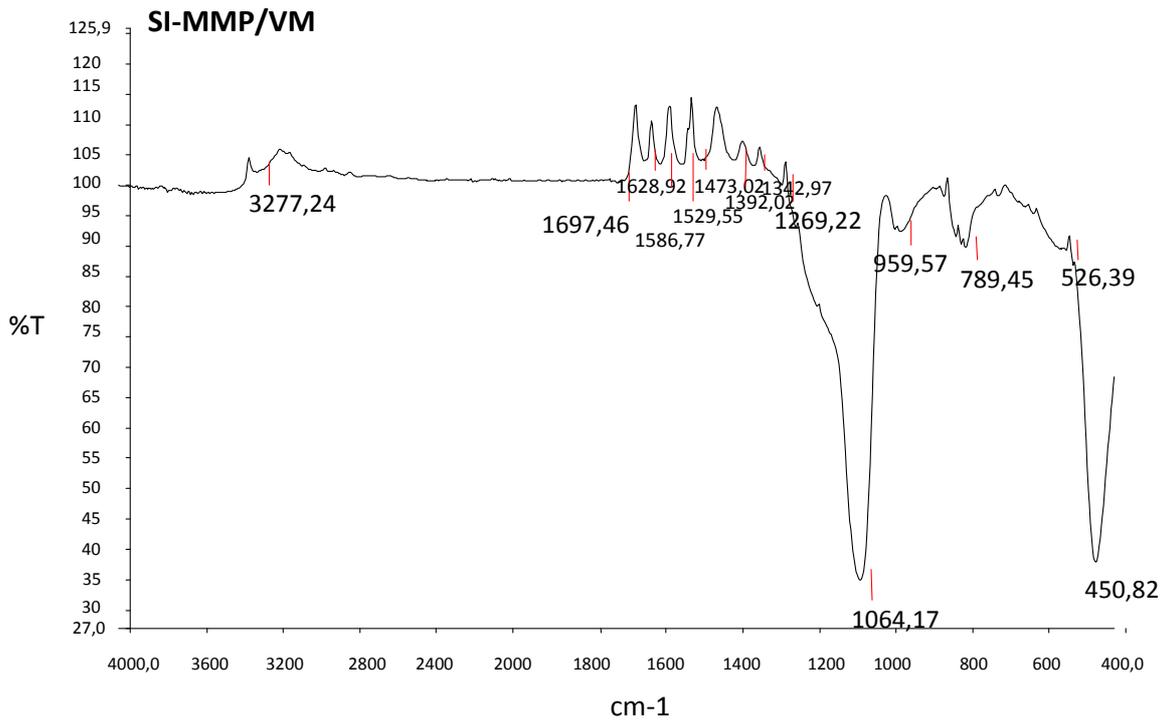


Figure V.4 : spectre FT-IR du matériau Si-MMP après l'adsorption de VM.

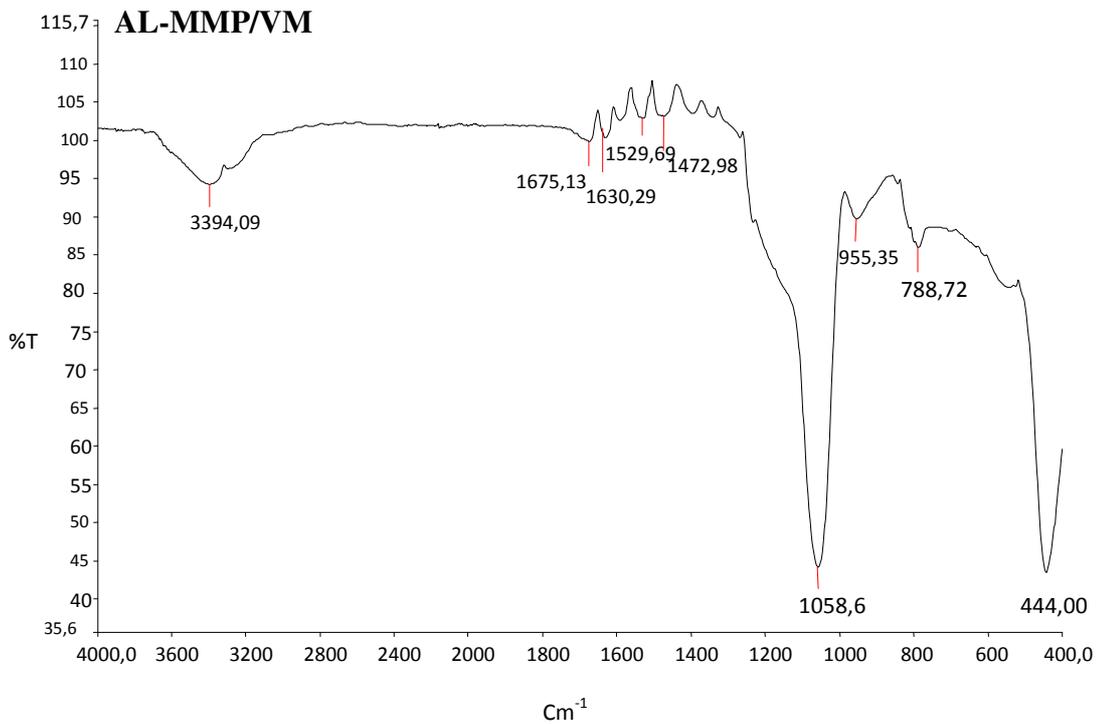


Figure V.5 : Spectre FT-IR du matériau Al-MMP après l'adsorption de VM.

Les spectres infra-rouge des matériaux Si-MMP et Al-MMP après l'adsorption de colorant VM montre la présence des bandes suivantes :

- ✓ les bandes **1697** et **1675** Cm^{-1} pour Si-MMP/VM et AlMMP/VM caractéristique de la liaison C=O .
- ✓ les bandes **1628** et **1630** Cm^{-1} pour les deux matériaux mésoporeux(Si-MMP/VM et Al-MMP/VM) corresponds de la liaison C=C .
- ✓ la bande **1586** Cm^{-1} pour Si-MMP/VM caractéristique de la déformation hors du plan de la molécule d'eau.
- ✓ la bande **1529** Cm^{-1} correspond de la liaison N-H .
- ✓ les bandes **1473** et **1472** Cm^{-1} pour (Si-MMP/VM et Al-MMP/VM) caractéristique de liaison C-H .
- ✓ les bandes **1392 ;1342** Cm^{-1} et **1269** Cm^{-1} pour (Si-MMP/VM) caractéristique des bandes d'élongation de liaison N-C des amines.
- ✓ les autres bandes qui situés dans les spectres(Si-MMP/VM et Al-MMP/VM) si les même bandes qu'on a trouvé précédemment.

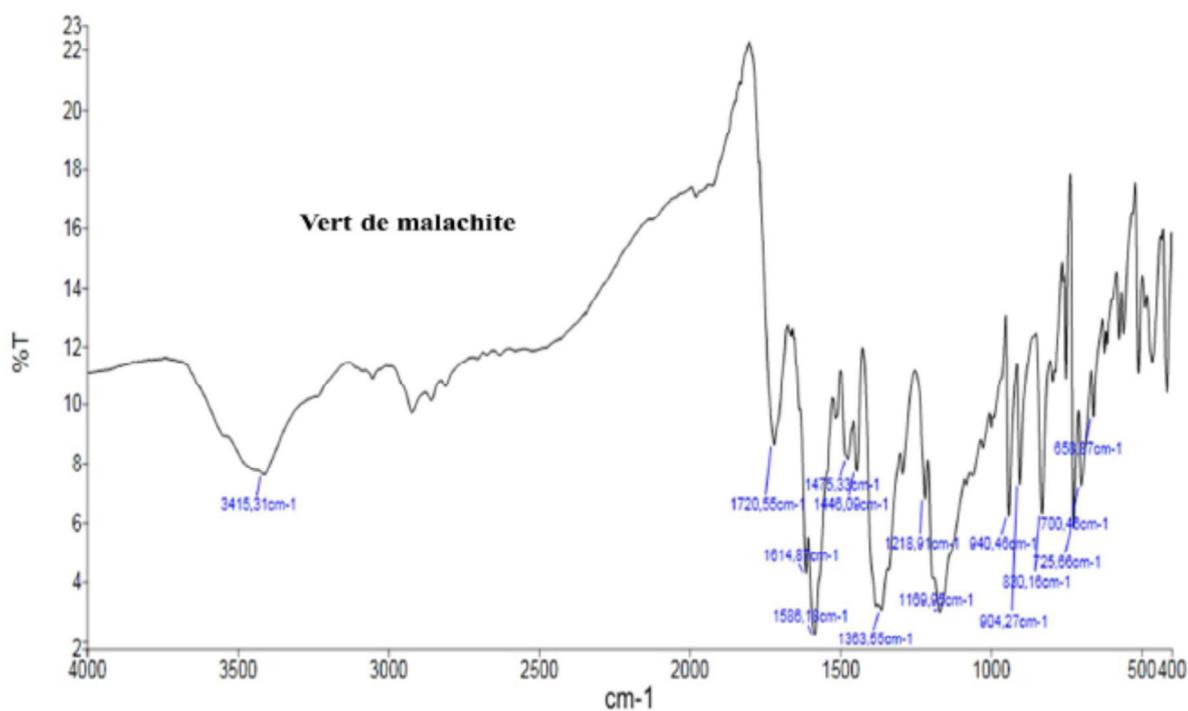


Figure V.6 : Spectre FT-IR du colorant vert malachite [1].

V.1.3 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X aux faibles angles ($0,5^\circ \leq 2\theta \leq 7^\circ$) nous a permis de confirmer l'organisation en réseau hexagonal à deux dimensions. Les diffractogrammes des rayons X aux bas angles des échantillons Si-MMP et Al-MMP sont représentés dans les figures (V.7, V.8).

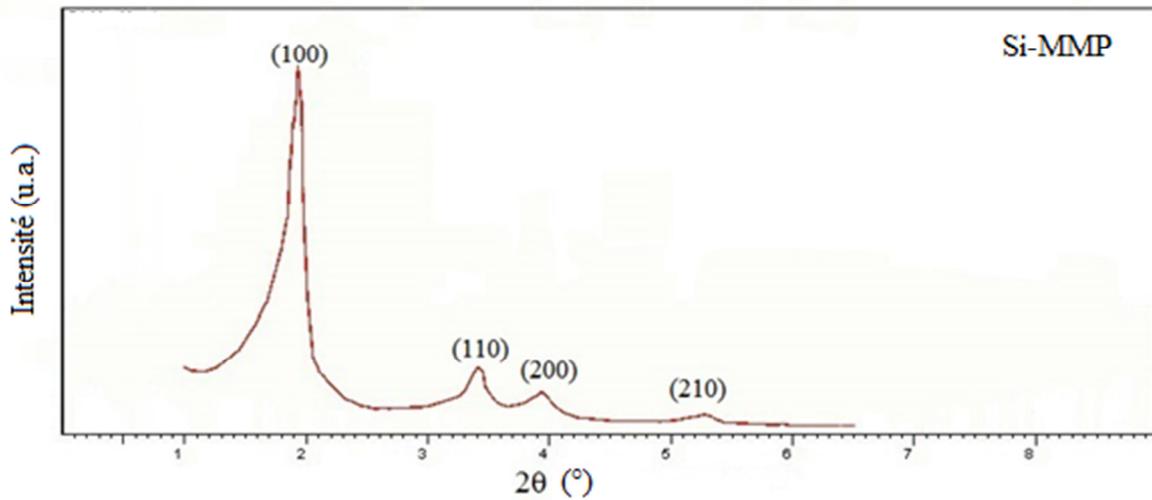


Figure V.7: Diffractogramme de rayon X a bas angle sur poudre du matériau Si-MMP.

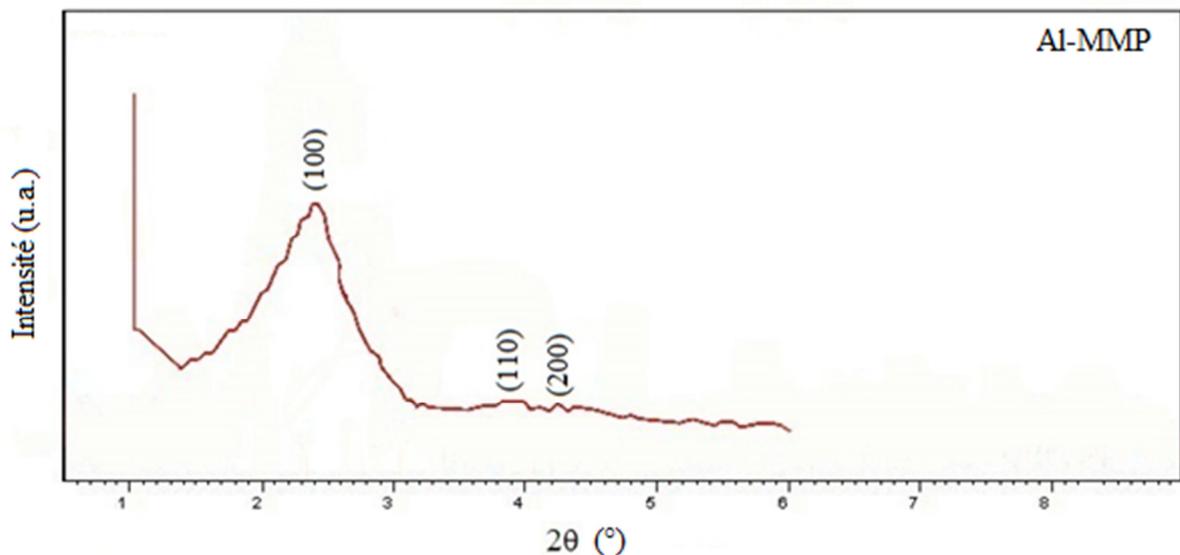


Figure V.8 : Diffractogramme de rayon X a bas angle sur poudre du matériau Al-MMP.

Sur la figure V.7, des diffractogrammes typiques de la phase hexagonale sont présentés. Une bande de Bragg très intense associée à trois bandes de plus faible intensité ont

été obtenues. Ces bandes peuvent être indexées comme les plans d'indices de Miller hkl : (100), (110), (200) et (210), associés à la mésostructure 2-D hexagonale [83]. Ceci indique une bonne organisation de matériau Si-MMP.

La diffraction de rayon X de matériau Al-MMP révèle l'existence du pic (100), qui caractéristique de la phase hexagonale. On remarque l'apparition de deux autres pics faiblement intenses (110) et (200) caractéristiques de la phase hexagonale (Fig. V.8). L'incorporation de l'aluminium dans la charpente affecte l'organisation du matériau.

La Figure (V.9) Présente l'arrangement des canaux et permet de rendre compte de la relation entre distance inter-réticulaire (100) et celle entre centres de pores.

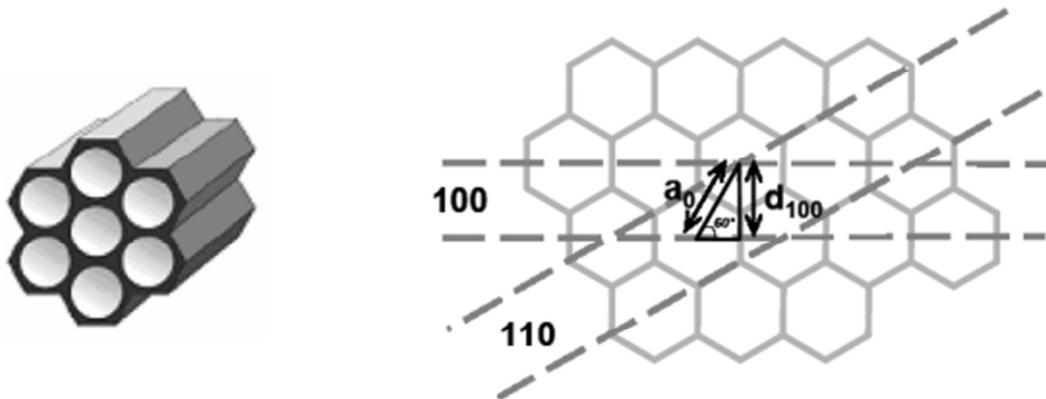


Figure V.9 : Présentation de la maille hexagonale des pores.

La DRX aux bas angles reste la seule technique qui permet de déterminer avec précision les distances réticulaires.

V.1.4 Microanalyse au microscopie électronique à balayage (MEB)

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) a été utilisée dans le seul but d'examiner la morphologie des différents matériaux mésoporeux utilisés. Les images de microscopie électronique à balayage obtenues par diffusion des électrons secondaires et à différent mode de résolution sont présentées dans les figures (V.10, V.11) ci-après.

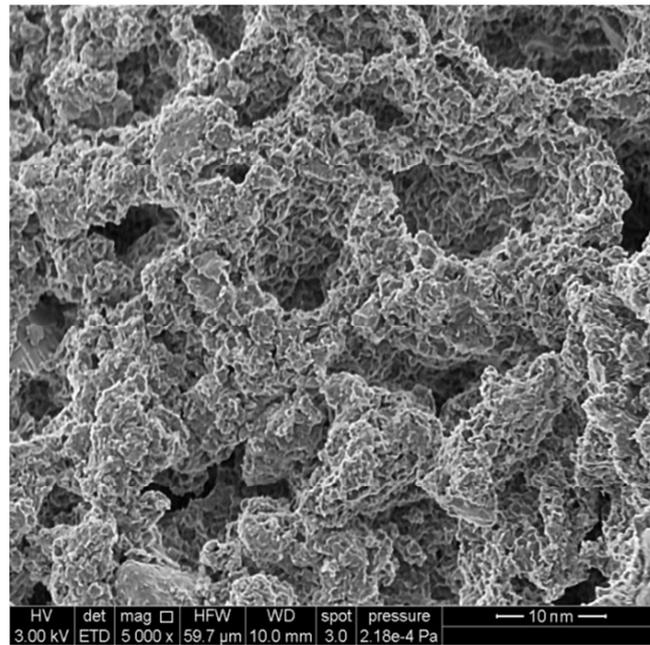


Figure V.10 : Cliché de microscopie électronique à balayage montrant la morphologie de Si-MMP.

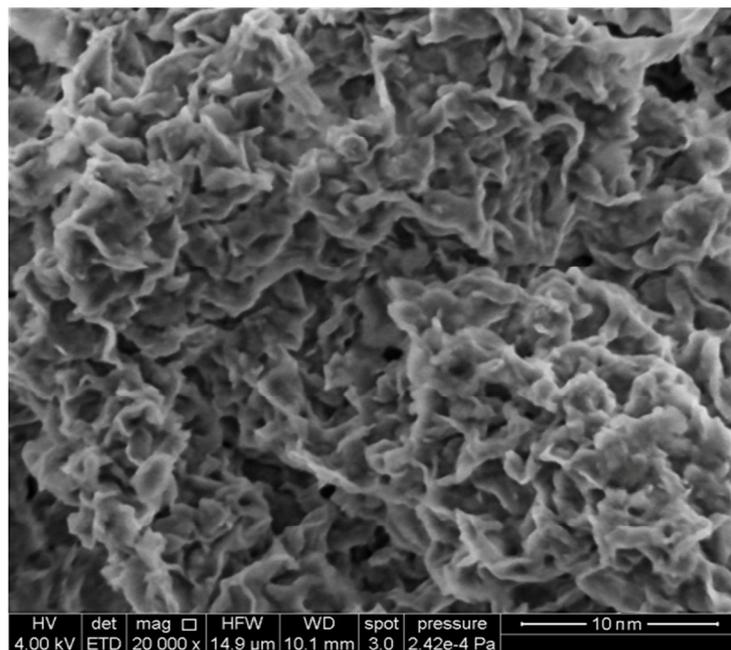


Figure V.11 : Cliché de microscopie électronique à balayage montrant la morphologie de Al-MMP.

Les examens superficiels au microscope électronique à balayage relatives à Si-MMP confirment l'uniformité du recouvrement de la surface, il est constaté une croissance uniforme du dépôt comme le montre l'exemple de la photographie donné par la figure (V.10) .

La surface de Al-MMP semble d'une structure plus fine, régulière et ordonnée; la présence d'une certaine microporosité reste apparente bien que sa taille soit faible par rapport à Si-MMP.

L'intérêt de ces images MEB, est de nous permettre de voir les meilleurs arrangements possibles des particules siliciques pour différentes applications dans plusieurs domaines.

V.2. Elimination du colorant vert de malachite VM par adsorption

V.2.1 Détermination de la longueur d'onde maximale

Le spectre d'absorption en UV-visible montre bien la longueur d'onde du maximum d'absorption de vert de malachite (618 nm).

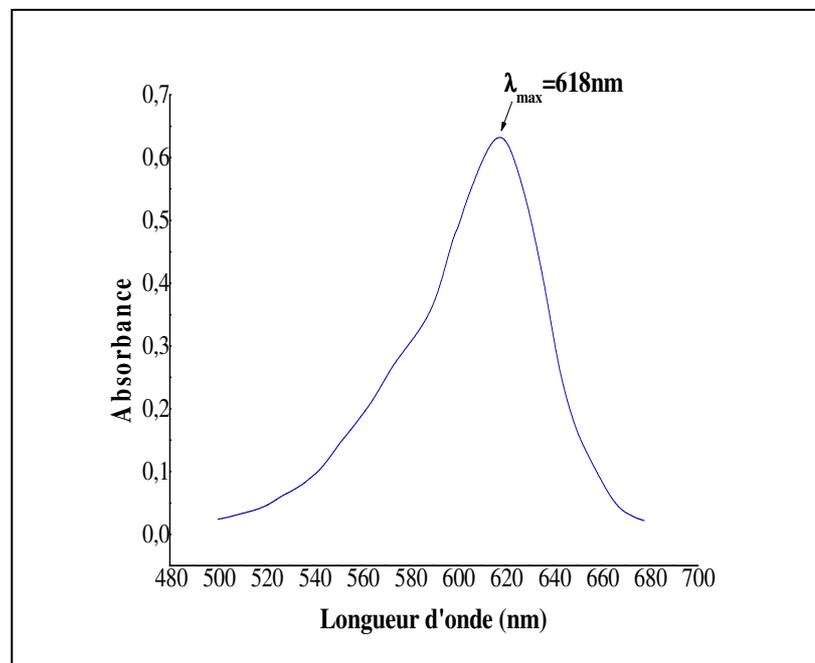


Figure V.12 : Spectre UV/Visible de vert de malachite.

V.2.2 La courbe d'étalonnage

Nous établissons la droite d'étalonnage représentant la densité optique (ou absorbance) relative au maximum d'absorption en fonction de la concentration des solutions aqueuses du vert de malachite.

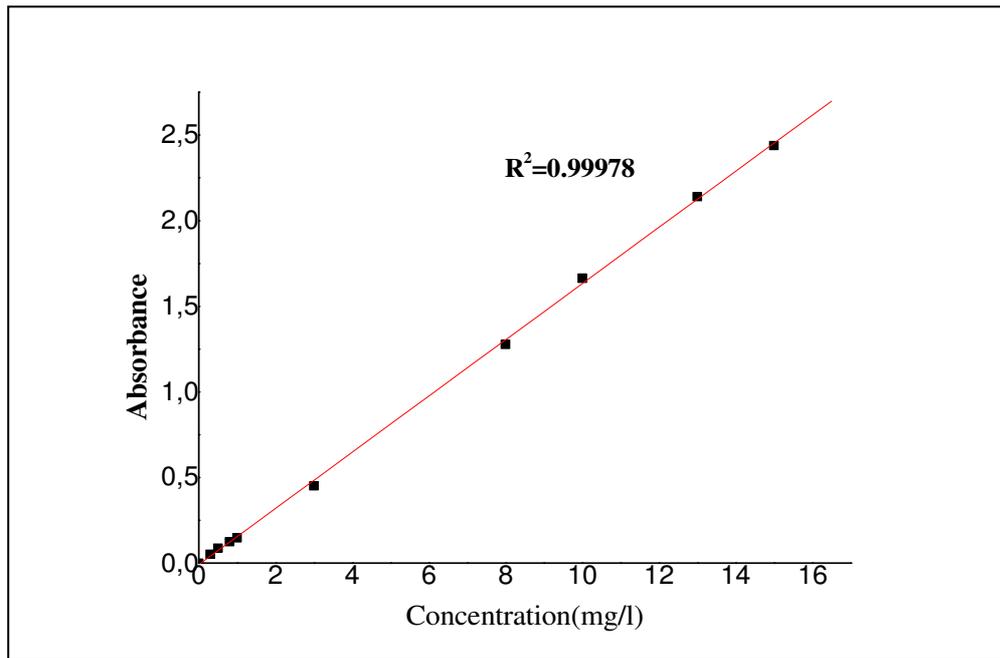


Figure V.13 : Courbe d'étalonnage de vert de malachite.

La courbe ci-dessus (Figure V.13) est linéaire sur l'intervalle de concentration choisis, donc la loi de Beer-Lambert est vérifiée dans ce domaine de concentration :

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot L \cdot c \quad \text{Eq.V.1}$$

I_0 : Faisceau incident.

I : Faisceau transmis.

ε : Coefficient d'extinction molaire.

L : Epaisseur de la cellule.

C : Concentration de solution.

V.2.3 Influence de quelques paramètres sur l'adsorption

V.2.3.1 Effet du temps de contact

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de colorant adsorbé à différents intervalles de temps, le temps de contact est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux pollués[84].

L'effet du temps de contact sur l'adsorption de VM par Al-MMP et Si-MMP sont montrés dans la figure (V.14).

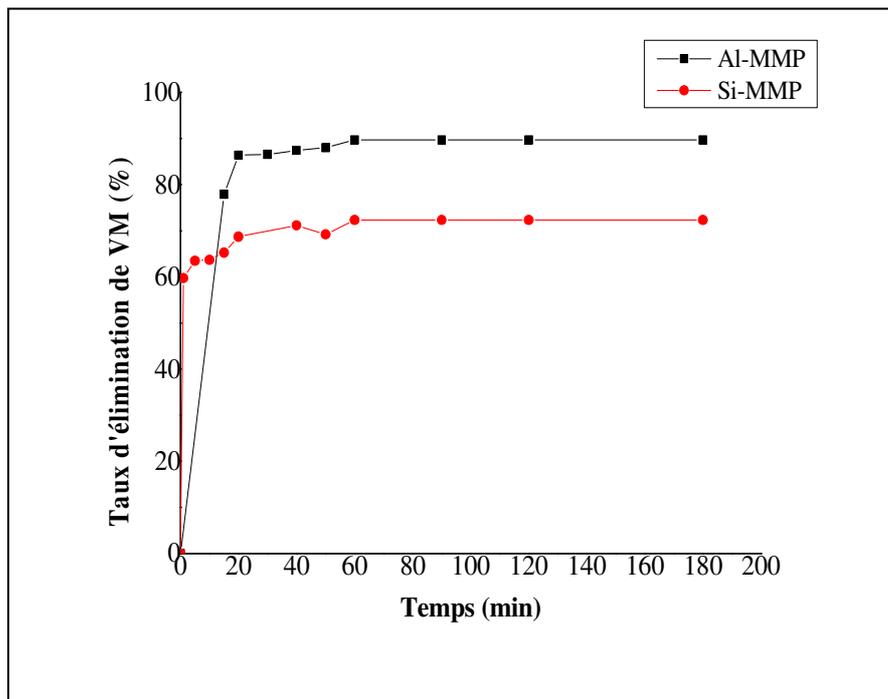


Figure V.14 : Influence du temps de contact sur la quantité adsorbée de VM par Si-MMP et Al-MMP.

Les résultats obtenus ont montré que l'adsorption rapide avec des quantités adsorbées de l'ordre 23 mg/g et 17 mg/g pour Al-MMP et Si-MMP respectivement pendant les premiers 15 min. Ensuite elles évoluent plus lentement jusqu'à atteindre un plateau correspondant à l'équilibre.

Ce phénomène peut être expliqué en première étape par l'existence d'adsorption de VM sur des sites facilement accessible probablement localisés sur les surfaces externes des supports solides, suivie d'une diffusion moléculaire vers des sites d'adsorption moins accessibles tels que le colorant est adsorbé par la surface intérieure des adsorbants [85].

Dans ce qui suit, les expériences d'adsorption seront réalisées pour un temps de contact de 60 minutes.

V.2.3.2 Effet du pH

Le pH des solutions colorés est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption. Nous avons étudié l'effet de pH sur l'adsorption de VM et les résultats obtenus sont montrés sur la figures (V.15).

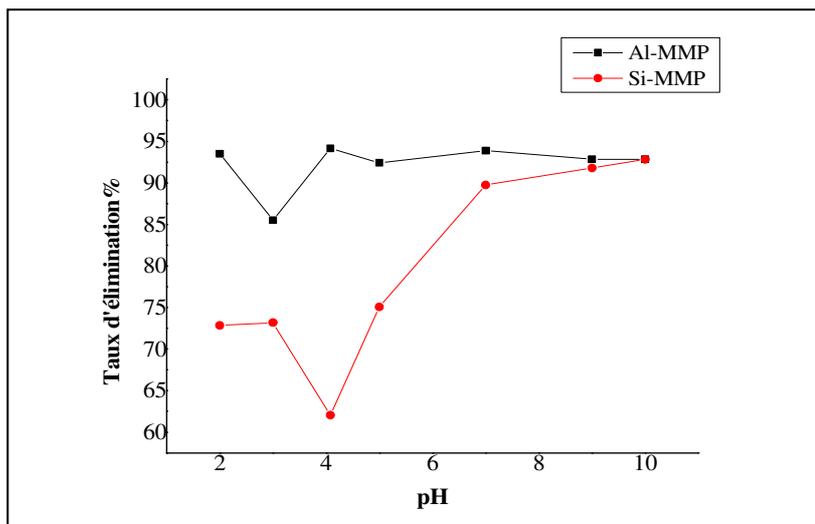


Figure V.15 : Influence du pH sur le taux d'élimination de VM par Si-MMP et Al-MMP.

La Figure (V.15) montre que le taux d'adsorption de VM est nettement amélioré à pH basique (7-10). A pH 4.08 on observe une diminution du taux d'élimination de VM à 62.05% pour Si-MMP, et pour Al-MMP le rendement 85,51% diminue à pH = 3. A pH=7, le rendement de l'adsorption est augmenté jusqu'à 89.75% pour Si-MMP et 93.88% pour Al-MMP, et au-delà de pH=7 le rendement recommence à augmenter légèrement.

L'évolution de taux d'élimination de VM dans le domaine de pH étudiés s'explique par le fait que lorsque le pH est supérieure au pH_{pzc} des Si-MMP et Al-MMP, la surface des matériaux mésoporeux sont chargées négativement et les molécules de colorant cationique VM en solution sont chargées positivement [86]. L'adsorption peut s'envisager par des interactions électrostatiques entre les charges différentes des matériaux mésoporeux et le colorant. Ce qui signifie une forte interaction électrostatique entre la surface du solide et les molécules du colorant cationique.

Ces interactions augmentent lorsque le pH augmente car la surface du matériau mésoporeux est chargée négativement. Ce qui indique une forte capacité de rétention des molécules du colorant cationique.

Par la suite, les expériences seront réalisées à pH initial de la solution pH = 7.

V.2.3.3 Influence de la masse

L'effet de la masse des Si-MMP et Al-MMP sur l'adsorption de VM est représenté sur la figure (V.16).

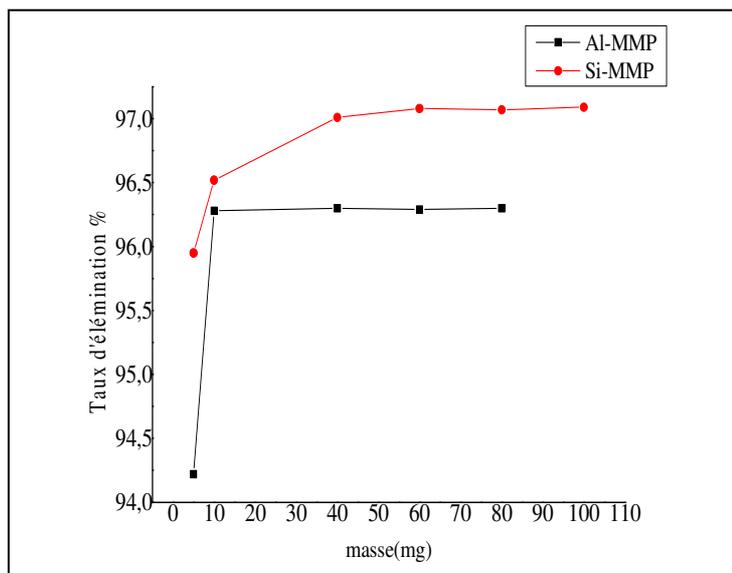


Figure V.16 : Influence de la masse de Si-MMP et Al-MMP sur le taux d'élimination de VM

La figure (V.16) nous donne le taux d'élimination de VM en fonction de la masse de l'adsorbant. Cette figure montre que dans tous les cas, le pourcentage d'élimination de colorant augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente jusqu'à atteindre 10 mg et 40 mg pour Al-MMP et Si-MMP respectivement, Ce comportement résulte que l'augmentation de la masse d'adsorbant indique que le nombre des sites d'adsorption est disponibles. donc on a prouvé l'existence d'un palier de saturation dans tous les sites de la surface des adsorbants.

V.2.3.4 Influence de la concentration initiale du colorant VM

Les concentrations en colorant et de l'adsorbant sont des facteurs très importants pour une adsorption efficace. La figure (V.17) représente les isothermes d'adsorption de colorant VM sur les deux matériaux mésoporeux Si-MMP et Al-MMP.

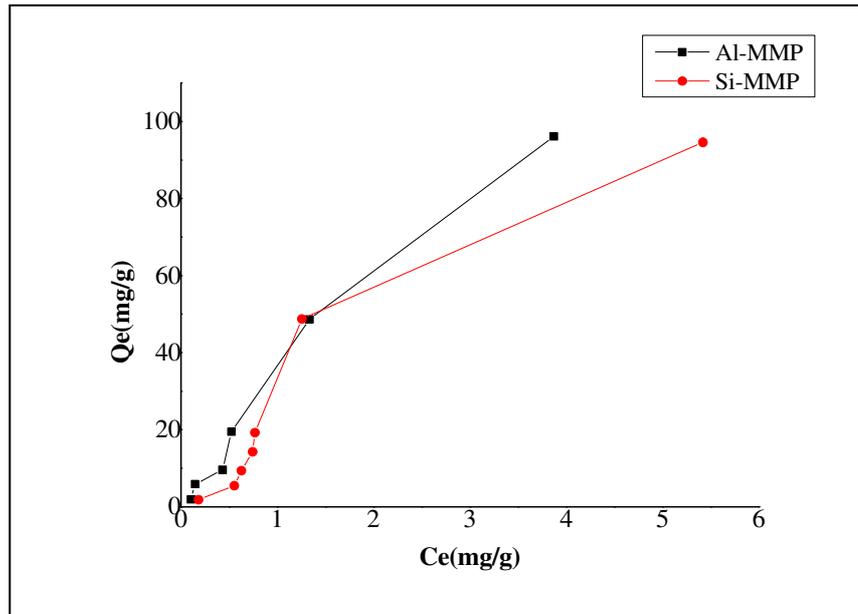


Figure V.17 : Influence de la concentration initiale de VM sur la quantité adsorbée .

D'après cette figure, nous remarquons que la quantité adsorbée du colorant vert malachite augmente jusqu'à atteindre une quantité adsorbée 94.57 mg/g et 96.12 mg/g pour une concentration à l'équilibre 5.48 et 3.87 des deux matériaux Si-MMP et Al-MMP respectivement.

V.2.4 Modélisation de la cinétique d'adsorption

V.2.4.1 Modèle de pseudo-premier ordre

La forme linéaire du modèle cinétique de pseudo-premier ordre est donnée par l'équation suivante :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad \text{Eq.V.2}$$

La constante cinétique k_1 est déterminée graphiquement en traçant la courbe $\log(q_e - q_t) = f(t)$. L'application de ce modèle aux données expérimentales aboutit au figure V.18.

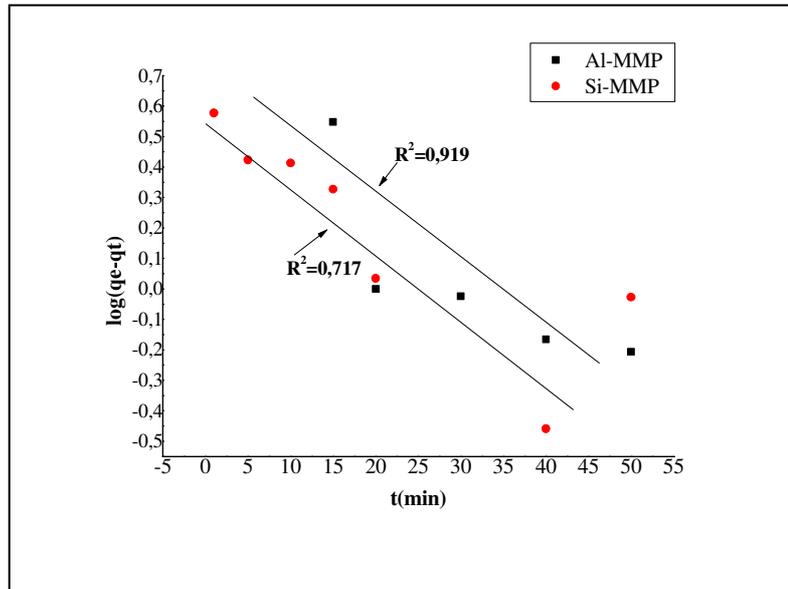


Figure V.18 : Représentation graphique d’une cinétique de pseudo premier ordre pour Si-MMP et Al-MMP.

V.2.4.2 Modèle de pseudo-second ordre

Le modèle cinétique de pseudo-second ordre est représenté par l’équation ci-dessous :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Eq. V.3}$$

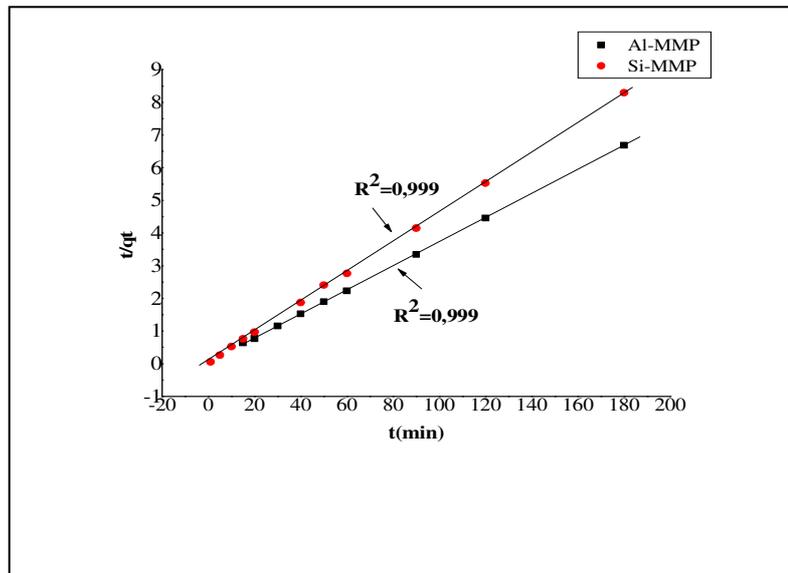


Figure V.19 : Représentation graphique d’une cinétique de pseudo second ordre pour Si- MMP et Al-MMP.

La constante cinétique K_2 est déterminée graphiquement en traçant la courbe $\frac{t}{q_t} = f(t)$

Les résultats obtenues à partir des différents modèles sont rassemblés dans le tableau V.1 et le tableau V.2

Tableau V.1 : Paramètres des deux modèles cinétiques appliqués dans l'élimination de VM.

Adsorbant	Modèle de pseudo-premier ordre			Modèle de pseudo-second ordre			
	Q _e (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	Q _{eExp} (mg/g)	Q _{eCal} (mg/g)	K ₂ (g/mg.min)	R ²
Al-MMP	3.68	0.039	0.919	26.9	26.55	0.118	0.99968
Si-MMP	3.29	0.038	0.717	21.7	21.85	0.041	0.99993

A partir des résultats de tableau (V.1), nous remarquons que le modèle qui présente un facteur de corrélation le plus élevé est celui du modèle de pseudo-second ordre avec un facteur 0.99996 et 0.99993 pour Al-MMP et Si-MMP respectivement, on peut en déduire donc que le modèle de pseudo-second ordre est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption de vert malachite sur les deux solides Si-MMP et Al-MMP. Nous voyons aussi que les quantités adsorbées calculées par ce modèle sont plus proches à des quantités adsorbées expérimentalement.

V.2.4.3 Modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle de la diffusion intraparticulaire est basé sur des théories qui ont été développées par Weber et Morris [87] en traçant la quantité adsorbée Qt en fonction de $t^{1/2}$. Cette courbe peut, non seulement, présenter une multi-linéarité, mais aussi, indiquer l'existence de deux ou plusieurs étapes se déroulant en même temps.

Ce processus comprend généralement les trois étapes suivantes :

- ✓ *Première étape* plus nette est due à la diffusion externe sur la surface.
- ✓ *Deuxième étape* d'adsorption progressive à la surface est attribuée à la diffusion intraparticulaire.

- ✓ *Troisième étape* : la diffusion intra-particulaire se ralentit en raison des faibles concentrations de la solution.

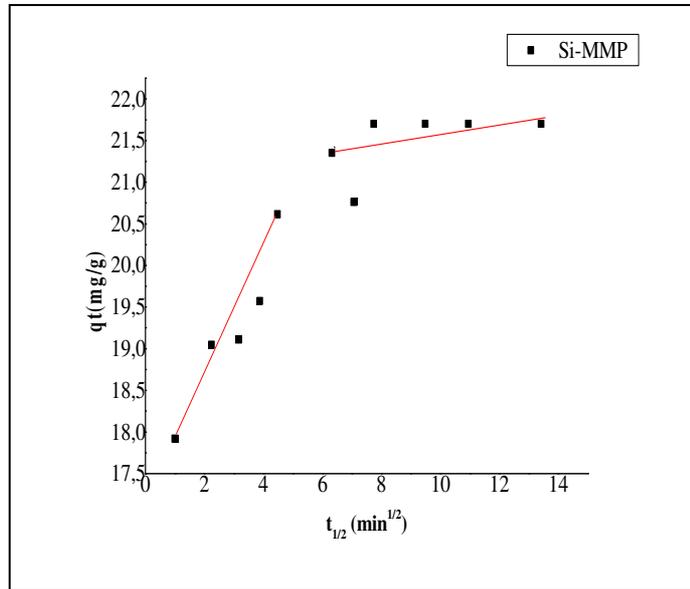


Figure V.20 : Représentation graphique de diffusion intraparticulaire de l'adsorption de VM sur (Si-MMP).

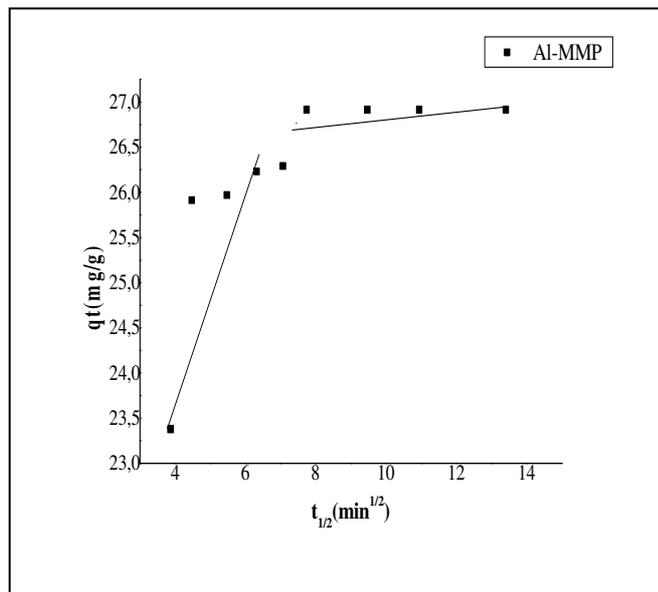


Figure V.21 : Représentation graphique de diffusion intraparticulaire de l'adsorption pour (Al-MMP).

D'après les figures (V.20, V.21) on observe qu'il ya deux étapes différentes .la première partie représente la diffusion des molécules dans le solide. généralement c'est l'étape la plus lente, la deuxième étape représente l'équilibre d'adsorption ou a lieu la réaction.

Tableau V.2: Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire des supports Si-MMP et Al-MMP

Modèle de diffusion intraparticule			
Adorbants	K_{int} (mg/g.min ^{0.5})	C (mg/g)	R^2
Si-MMP	0.67543	17.262	0.95091
Al-MMP	0.95998	20.53833	0.7781

A partir des résultats de tableau (V.2) on remarque que les constantes k_{int} sont obtenus de la pente de la droite de la première partie de la courbe qui est représentative du phénomène de diffusion intra-particulaire.

Les valeurs des coefficients de corrélation R^2 sont assez élevées mais restent quand même inférieures à ceux observées dans le modèle de pseudo-seconde ordre. Le phénomène de diffusion existe et opère simultanément avec le processus d'adsorption qui est du pseudo-second ordre.

V.2.5 Modélisation des isothermes d'adsorption

Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités adsorbant-adsorbat. Les deux modèles à deux paramètres les plus couramment employés sont les modèles de Langmuir et Freundlich, mais aussi pour aller un peu plus loin dans la compréhension des mécanismes d'adsorption, on peut utiliser le modèle de Temkin l'ensemble de leur équation ainsi que leur linéarisation sont dictés dans le chapitre II.

Les modèles linéaires des isothermes sont représentés sur les figures (V.22-24), et les résultats obtenus pour les différentes constantes calculés sont donnés dans le tableau (V.3).

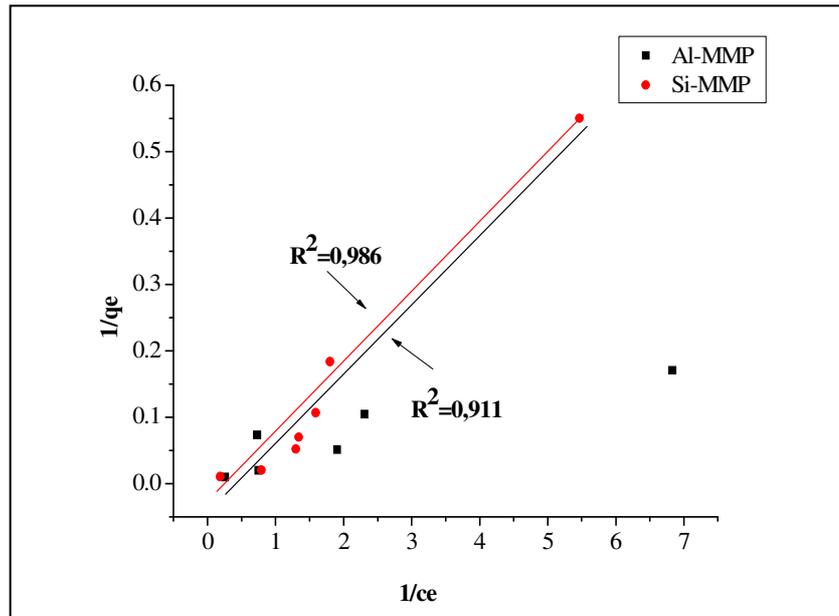


Figure V.22 :Représentation graphique des isothermes d’adsorption de Langmuir par les deux adsorbants Si-MMP et Al-MMP.

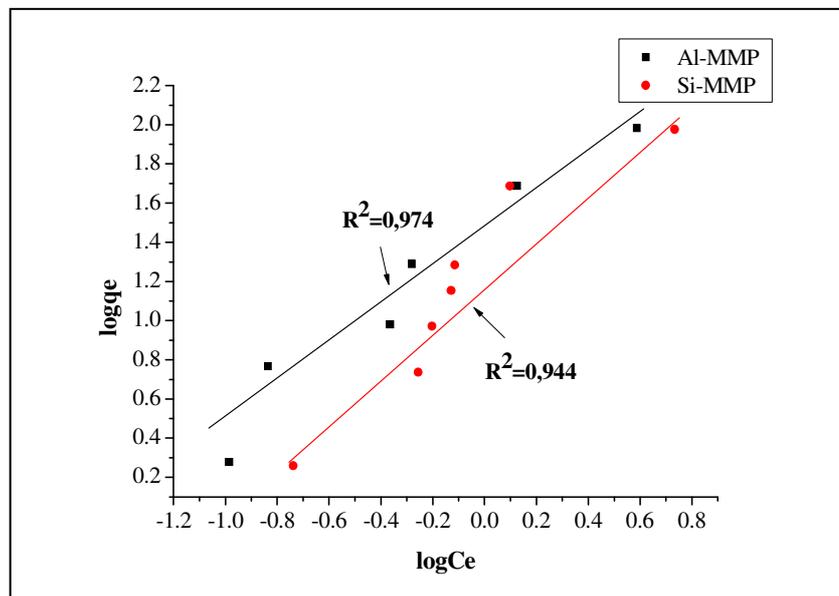


Figure V.23 : Représentation graphique des isothermes d’adsorption de Freundlich par les deux adsorbant Si-MMP et Al-MMP.

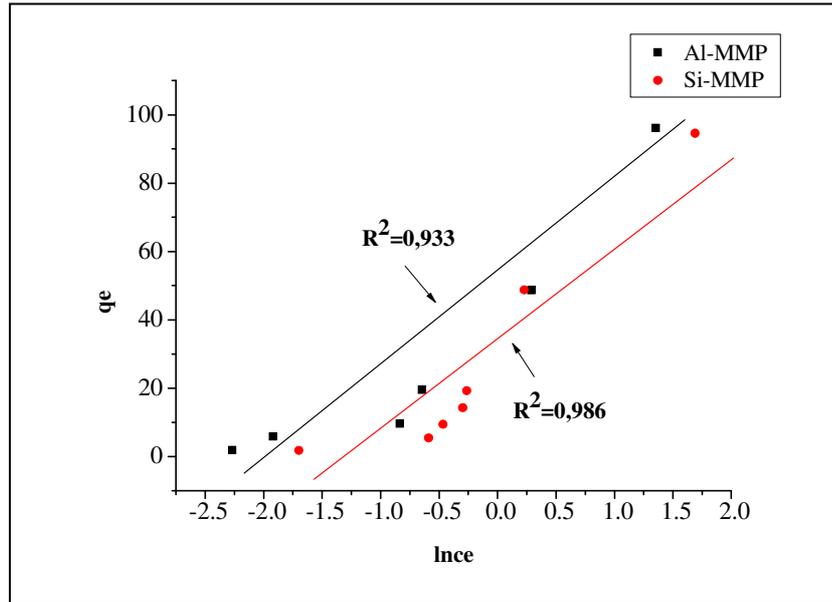


Figure V.24 :Représentation graphique des isothermes d’adsorption de Temkin par différents adsorbants (Si-MMP et Al-MMP).

Tableau V. 3 : Les valeurs des constantes de Langmuir , Freundlich et Temkin pour l’adsorption de VM sur les deux solides Si-MMP et Al-MMP.

	Si-MMP			Al-MMP		
Langmuir	K_L (l/mg)	Q_m (mg/g)	R^2	K_L (l/mg)	Q_m (mg/g)	R^2
	0.482	18.9753	0.98634	1.072	41.7362	0.91111
Freundlich	K_F (l/g)	1/n	R^2	K_F (l/g)	1/n	R^2
	29.17	1.227	0.94472	18.15	1.031	0.97452
Temkin	K_T (l/mg)	ΔQ (KJ/mol)	R^2	K_T (l/mg)	ΔQ (KJ/mol)	R^2
	3.02	81.52	0.92942	6.53	98.69	0.93377

A partir des résultats de modélisation des isothermes dans le tableau (V.3) on observe que l’isotherme de langmuir donne les coefficients de corrélation 0.98634 et 0.911 avec

$q_m=18.97$ mg/g et 41.73 mg/g pour Si-MMP et Al-MMP respectivement, et pour l'isotherme de Freundlich les coefficients de corrélation sont : 0.94472 et 0.97452 pour Si-MMP et Al-MMP respectivement,

Selon les résultats obtenus, le modèle de Freundlich est bien décrit par le solide Al-MMP, et le modèle de Langmuir est le plus adapté à l'adsorption de VM par Si-MMP. Ce résultat est justifié par des valeurs entre $0,97$ à $0,98$ des coefficients de corrélation R^2 .

Dans le modèle de Temkin on remarque que le coefficient de corrélation de Al-MMP est supérieur par rapport à Si-MMP , la variation de l'énergie d'adsorption Δq est toujours positive avec les adsorbants utilisés Si-MMP et Al-MMP .

Les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir sont également définies par le facteur de séparation, R_L , qui est calculé par la relation suivante : [88]

$$R_L = \frac{1}{1+K_L \times C_0} \quad \text{Eq.V.4}$$

Les valeurs de R_L renseignent sur le type d'adsorption qui peut être soit :

- Défavorable pour $R_L > 1$
- Linéaire pour $R_L = 1$
- Irréversible pour $R_L = 0$
- Favorable pour $0 < R_L < 1$

Les résultats obtenus sont 0.064 et 0.03 pour Si-MMP et Al-MMP respectivement. Les valeurs de R_L sont inférieures à 1 pour les deux matériaux mésoporeux. Ceci montre que l'adsorption du colorant VM par les différents matériaux est un processus favorable.

V.2.6 Etude des paramètres thermodynamiques

L'effet de la température sur l'adsorption de colorant VM par Al-MMP et Si-MMP sont montrés dans la figure (V.25).

La figure (V.25) traduit l'effet de la température sur le taux d'élimination de vert malachite. Nous constatons que l'adsorption du colorant VM augmente environ 80% à 95% pour Si-MMP. Mais pour Al-MMP le taux d'élimination de VM est constant dans un intervalle de température de 30 à 80°C .

Cette augmentation des capacités d'adsorption de colorant par Si-MMP indique que le processus d'adsorption est endothermique [89].

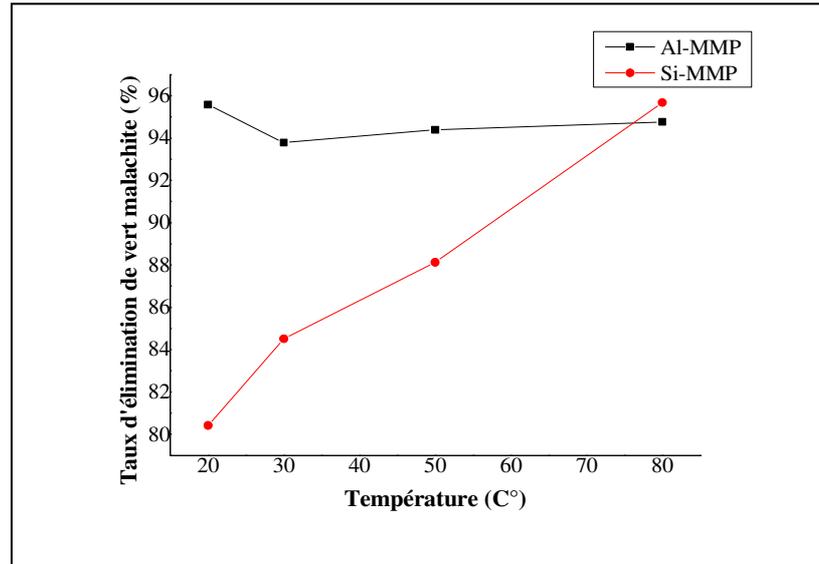


Figure V.25 : Influence de la Température sur le taux d'élimination de VM par Si-MMP et Al-MMP.

Pour calculer les paramètres thermodynamique : l'énergie libre ΔG° , enthalpie ΔH° et l'entropie ΔS° on utilise les équations suivants :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{Eq.V.5}$$

$$\ln\left(\frac{qe}{Ce}\right) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{Eq.V.6}$$

Ou' :

ΔH° : l'enthalpie (kJ/mol).

ΔS° : l'entropie en (J/mol.K).

T : la température en kelvin.

R : la constante des gaz parfaits (R=8.314 J/mol.K).

Qe : la quantité adsorbée (mg/g).

Ce : la concentration à l'équilibre (mg/l).

A partir du graphe $\ln(qe/ce) = f(1/T)$, on trouve une droite de pente ($-\Delta H^\circ/R$) et d'ordonnée à l'origine $\Delta S^\circ/R$.

Les résultats des paramètres thermodynamiques obtenus sont regroupés dans le tableau (V.4).

Tableau (V.4) : Paramètres thermodynamiques d'adsorption de VM par Si-MMP et Al-MMP.

Adsorbant	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	ΔG° (KJ/mol)			
			293 K	303 K	323K	353 K
Al-MMP	3.191	33.24	-6.54	-6.88	-7.54	-8.54
Si-MMP	23.487	91.36	-3.28	-4.19	-6.02	-8.76

D'après ces résultats, on observe que l'enthalpie libre est négative dans tous les cas. Ceci indique que l'adsorption du vert malachite sur les solide Al-MMP et Si-MMP est spontanée quelque soit la température.

L'enthalpie est positive, ce qui implique que le processus d'adsorption est endothermique ainsi qu'une température plus élevée facilite l'adsorption pour Si-MMP. Par contre pour Al-MMP le processus d'adsorption fait à basse température.

L'entropie ΔS est positive, cela veut dire que les molécules du vert de malachite restent moins ordonnés sur l'interface solide/liquide au cour de processus d'adsorption.

*Conclusion
générale*

Conclusion générale

L'adsorption est un moyen efficace et un processus attractif pour traitement des eaux polluées, notamment par les colorants textiles. L'objectif majeur de ce travail de recherche était d'aborder une étude sur l'adsorption du colorant vert malachite VM par utilisation des nouveaux matériaux mésoporeux organisés.

Au cours de cette étude les supports synthétisés ont été caractérisés par plusieurs méthodes physicochimiques telles que la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX), microscope électronique à balayage (MEB) et le point de charge nulle (PZC). A travers les résultats de caractérisation obtenus nous pouvons avancer des conclusions suivantes :

Le point de charge nulle (PZC) montrent que les deux matériaux possèdent un caractère acide.

Les spectres IR des matériaux mésoporeux comportent certain bandes de vert malachite ceci s'explique le processus d'adsorption se produit sur les matériaux.

Le spectre DRX indique que le matériau synthétisé de type Si-MMP possède une structure hexagonal (2D) bien ordonnée caractérisé par trois pics attribués aux réflexions (100), (110) et (200).

L'incorporation de l'aluminium dans la charpente affecte l'organisation du matériau mésoporeux.

Après la connaissance des caractéristiques physicochimique de ces solides. Nos essais ont porté sur du colorant textile vert malachite, ils ont en pour objectif d'établir les lois d'équilibre de l'adsorption par le tracé des isothermes et les cinétiques de la réaction d'adsorption de ce composés organique sur les nouveaux adsorbants à base de silicium (Si-MMP et Al-MMP).

L'efficacité de l'adsorption semble également être fortement influencée par certains paramètres tels que le temps de contact, le pH et la concentration de la solution, la masse d'adsorbant, et la température.

Il ressort, de cette étude, les points suivants :

- Le temps nécessaire à fin d'atteindre l'équilibre pour les deux matériaux est 60 minutes.
- l'adsorption de VM par nos supports est beaucoup mieux représentée par une cinétique de pseudo-deuxième ordre avec des coefficients de corrélation satisfaisants ($R^2 > 0,999$).

- Le pH est un paramètre important ainsi que la charge superficielle de l'adsorbant et la structure de l'adsorbat. Les meilleurs taux d'élimination du VM pour Si-MMP ont été obtenus à pH basique (pH = 7 à 10), et pour Al-MMP les meilleures rétentions de VM ont été obtenues en milieu acide (pH = 2, pH = 4) et en milieu basique (pH allant de 7 à 10).
- Le matériau de type Al-MMP est un adsorbant le plus efficace
- L'élimination du polluant croît avec l'accroissement de la concentration initiale pour les deux matériaux mésoporeux.
- L'étude thermodynamique a confirmé que le processus de rétention est spontané et de nature endothermique (l'enthalpie libre négative et l'enthalpie positive).
- La modélisation des isothermes d'adsorption a montré que le modèle de Freundlich est bien décrit pour Al-MMP et le modèle de Langmuir est bien décrit pour Si-MMP.
- Le modèle de Temkin est bien représenté pour les deux solide Al-MMP et Si-MMP.

Arrivés à ce stade de notre étude, il est clair que cette étude est loin d'être achevée et mérite d'être pour suivie en jouant sur les conditions opératoires.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

- [1] : M.Bouderga, « Adsorption du vert malachite par des composites Alginate/Bentonite », mémoire de master, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen-Algérie (2015).
- [2] : N.Aider, « Etude des matériaux mésoporeux appliqués à la réaction de Knoevenagel », thèse doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou-Algérie (2015).
- [3] : S.Badsi, R.Roudja, « Synthèse et modification d'un matériaux mésoporeux type MCM-41 par une série d'amines pour l'adsorption des colorants anioniques », mémoire master, Université Mohamed Boudiaf Oran-Algérie (2014).
- [4] : K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem*, 1985, 57, 603.
- [5] : P. Behrens, *Adv. Mater*, 1993,5,127.
- [6] : Soler-Illia, G. J. d. A. A. ; Sanchez, C. ; Lebeau, B. ; Patarin, J., *Chemical Reviews* 2002, 102, 4093-4138. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky. *Science*. 279(1998) 548.
- [7] : J.J.Ebelmen ; *Ann. Chem. Phys.* 1846, 57.
- [8] : C.T. Kresge, M. E. Leonowicz, W.J.Roth, J.C. Vartuli, J.S.Beck, *Nature* 1992, 359, 710.
- [9] : J.S.Beck, J.C.Vartuli, W.J.Roth, M.E.Leonowicz, C.T. Kresge, K.D.Schmitt, CT, W. Chu, D.H.Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Ann. Chem-soc.* 1992, 114, 10834.
- [10] : G.S.Attard, J.C.Glyde, C.G.Goltner, *Nature* 1995,378,366.
- [11] : C.T.Kresge and W.J.Roth, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 3663-70.
- [12] : C.Y.Chen, S.L.Burkett, H.X. Li, M.E Davis, *Micro. Master*.2 (1993).
- [13] : Q.Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G Demuth, P.Feng, T.E.Gier, P.Sieger, A.Firouzi, B.F.Chemelk, F.Schuth, G.D.Stucky, *Chem. Master*.6 (1994) 1176.
- [14] : Q. Huo, D.I.Margolese, U.Ciesla, P.Feng, T.E.Gier, P.Sieger, R. Leon, P.M.Petroff, G.D.Stucky, *Nature*.368 (1994) 317.
- [15] : S.Inagaki, Y.Sakamoto, Y.Fukushima, O. Terasaki, *Chem. Master*. 8 (1996) 2089.
- [16] : M.E. Davis, S.L.Burkett, *Towards zeolites JPn.* 12 (1995) 33.

- [17] : A.Galarneau, F.Di Renzo, F. Fajula, L.Mollo, B. Fubini, M.F.Otairaoui, J.Colloid interface. Sci 201 (1998)105.
- [18] : J.C.Vartuli, W.J.Roth, J.S.Beck, S.B.McCullen, C.T.Kresge, Springer-Verlag : Berlin 1 (1998) 97.
- [19] : Z. Luan, H.He,W.Zhou, J. Klinowski, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 94 (1998) 979.
- [20] : A.Steel, S.W.Carr, M.W.Anderson , J.Chem.Soc.Chem. Commun. (1994) 1571.
- [21] : S.A.Bagshaw, E.Prouzet, T.J.Pinnayaia, Science. 269 (1995) 1242.
- [22] : R.Ryoo, J.M.Kim, C.H.Ko, C.H.Shin, J.Phys.Chem. 100 (1996) 17718.
- [23] : D.Zhao, J.Feng, Q.Huo, N.Melosh, G.H.Frederickson, B.F.Chmelka, G.D.Stucky, Science. 279 (1998) 548.
- [24] : D.Zhao, Q.Huo, J.Feng, Y.Han, G.D.Stucky, Chem. Mater. 11 (1999) 2668.
- [25] : T.Yu , H.Zhang, X. W. Yan, Z.X.Chen, X.D.Zou, P.Oleynikov , D.Y.Zhao, Pore structures of ordered large cage-type mesoporous silica FDU-12s. J.Phys. Chem. B2006,110,21467-21472.
- [26] : A.Galarneau , H.Cambon , F.D.Renzo, F.Fajula, Langmuir. 17 (2001) 8328.
- [27] : H.C.Galarneau, F.D.Renzo, R.Ryoo, M.Choi, F.Fajula, New.J.Chem. 2 (2003) 73.
- [28] : J.S.Beck. J.C.Vartuli, W.J.Roth , M.E.Leonowicz, C.T.Kresge, K.D.Schmitt,C.T.W.Chu, D.H.Olson , E.W.Sheppard, S.B.Higgins,J.L.Schlenker, J.Am . Chem.Soc.,114 (1992) 10834.
- [29] : V.L.Zholobenko, A.Y.Khodakov, D.Durand, Micropor.Mesopor.Mater.,24 (2003) 147.
- [30] : J.M.Kisler, M.L.Gee, G.W.Stevens, A.J.O'Connor, « Comparative study of silylation methods to improve the stability of silicate MCM-41 in aqueous solutions ». Chem. Mater. 2003.15.619-624.
- [31] : S.Namba, A.Mochizuki, M.Kito, « Preparation of Highly Ordered MCM-41 with Docosyltrimethylammonium Chloride C22-TMACI as a Template and Fine Control of Its Pore Size ». Stud.Surf. Sci. Catal. 1998. 117.257.
- [32] : K.K.Kang , H.K.Rhee, « Synthesis and characterization of novel mesoporous silica with large wormhole-like pores, Use of TBOS as silicon source ». Micropor. Mesopor. Mater. 2005,84.34-40.

- [33] : A.Sayari, Y.Yang , « Highly Ordered MCM-41 Silica Prepared in the Presence of Decyltrimethylammonium Bromide ». *J.Phys.Chem. B*2000. 104. 4835-4839.
- [34] : J.S.Beck, « Method for synthesizing Mesoporous Material ». U.S.Patent 5.057.296.1991.
- [35] : Y.F.Zhu ,J.L.Shi, Y.S.Li, H.R. Chen , W.H .Shen, X.P. Dong , « Storage and release of ibuprofen drug molecules in hollow mesoporous silica spheres with modified pore surface » . *Micropor.Mesopor. Mater.* 2005, 85,75-81.
- [36] : R. Ryoo, S.H.Joo, S.Jun, « Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular via Template-Mediated Structural Transformation » . *J.Phys.Chem. B*1999,103,7743-7746.
- [37] : H. Yoshitake, E. Koiso, Ha . Horie, H . Yoshimura , « Polyamine-functionalized mesoporous silicas :Preparation, Structural analysis and oxyanion adsorption » . *Micropor.Mesopor .Mater.*2005,85,183-194.
- [38] : M . J.Yu, X . Li,W.S.Ahn , « Adsorptive removal of arsenate and orthophosphate anions by mesoporous alumina » . *Micropor. Mesopor. Mater.* 2008,113,197-203.
- [39] : T.Yokoi, T.Tatsumi, H. Yoshitake, « Fe³⁺ coordinate to amino-functionalized MCM-41 : an adsorbent for the toxic oxyanions with high capacity, resistibility to inhibiting anions and reusability after a simple treatment » . *J.Colloi, Interf . Sci.* 2004, 274,451-457.
- [40] : L.Bois, A . Bonhomme, A.Ribes, B.Pais, G.Raffin , F.Tessier, « Functionalized silica for heavy metal ions adsorption » . *Colloi.Surf . A. PhysicoChem. Eng . Asspects,* 2003,221,221-230.
- [41] : A.M.Showkat , Y.P.Zhang, M.S.Kim , A.I. Gopalan , K. R. Reddy, K. P. Lee, « Analysis of heavy metal toxic ions by adsorption onto amino-functionalized ordered mesoporous silica ». *Bull. Korean. Chem. Soc.*2007.28.N°11, 1985-1992.
- [42] : M.Puanggam , F.Unob, « Preparation and use of chemically modified MCM-41 and silica gel as selective adsorbents for Hg(II) ions ». *J. Hazard . Mater.*2008,154, 578-587.
- [43] : M.Algarra , M.V. Jimenez, E.R. Castellon, A.J.Lopez, G.Raffin , J.J.Jimenez, « Heavy metals removal from electroplating wastewater by amino propyl-Si-MCM-41 ». *Chemosphere,* 2005,59,779-786.
- [44] : H.Yang , R.Xu , X . Xu , F.L.G.Li, V.Gascon , « Hybrid surfactant-templated mesoporous silica formed in ethanol and its application for heavy metal removal ». *J.Hazard. Mater.*2008,152,690-698.

- [45] : D.P.Quintanilla , A. Sanchez, I.del Hierro, M . Fajardo, I. Sierra, « Preparation of 2-mercaptobenzotiazole-derivatized mesoporous silic and removal of Hg(II) from aqueous solution ». *J.Environ .Monit*,2006,8,214-222.
- [46] : R . Saad, S.Hammoudi, K. Belkacemi , « Adsorption of phosphate and nitrate anions on ammonium-functionalized mesoporous silica » . *J.Porous.Mater*.2008,15,315-323.
- [47] : A.Sayari, S.Hammoudi, Y.Yang, « Application of pore expanded mesoporous silica, 1-Removal of heavy metal cations and organic pollutants from wastewater ». *Chem . Mater*.2005,212-216.
- [48] : H.Yoshitake, T.Yokoi, T.Tatsumi, « Adsorption behavior of arsenate at transition metal cation captured by amino-functionalized mesoporous silica » . *Chem . Mater*.2003,15,1713-1721.
- [49] : S. Srisuda , B.Virote, « Adsorption of formaldehyde vapor by amine-functionalized mesoporous silica materials ». *J.Environ. Sci*.2008,20,379-384.
- [50] : L.Huang, Q.Huang, H.Xiao, M. Eic, « Effect of cationic template on the adsorption of aromatic compounds in MCM-41 ». *Micropor,Mesopor,Mater*.2007,98,330-339.
- [51] : Q.Qin , J.Ma , K . Liu , « Adsorption of nitrobenzene from aqueous solution by MCM-41 ». *J.Coll. Interf. Sci .* 2007,315,80-86.
- [52] : P.A.Mangrulkara , S.P.Kamblea, J.Meshramb, S.S.Rayalua , « Adsorption of phenol and o-chlorophenol by mesoporous MCM-41 » . *J.Hazard. Mater*.2008,160,414-421.
- [53] : Y.X.Zhao, M.Y.Ding, D.P.Chen , « Adsorption properties of mesoporous silicas for organics pollutants in water ». *Chem.Acta*.2005,542,193-198.
- [54] : M.Ghiaci, A.Abbaspur, R . Kiaa, F.Seyedejn-Azad, « Equilibrium isotherm studies for the sorption of benzene, toluene, and phenol onto organo-zeolites and as synthesized MCM-41 ». *Separ. Purif.Technol*.2004,40,217-229.
- [55] : Q.Qin , J.Ma , K . Liu , « Adsorption of anionic dyes on ammonium-functionalized MCM-41 ». *J.Hazard Mater*. 2009,162,133-139.
- [56] : P.V.Messina , P.C.Schulz, « Adsorption of reactive dyes on titania-silica mesoporous materials ». *J.Coll.Interf.Sci*. 2006,299,305-320.
- [57] : C.K.Lee, S.S.Liu a , L.C.Juang , C.C.Wang , K.S.Lin , M . D.Lyu , « Application of MCM-41 for dyes removal from wastewater ». *J.Hazar.Mater*.2007,147,997-1005.

- [58] : Z.Yan , S.Tao, J.Yin , G.Li, « Mesoporous silicas functionalized with a high density of carboxylate groups as efficient absorbents for the removal of basic dyestuffs ». *J.Mater.Chem* . 2006,16,2347-2353.
- [59] : S.Bouachirine, « Elimination des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée », mémoire de magister, Université Mohamed Chérif Messaadia Souk-Ahras-Algérie (2013).
- [60] : A.Tahar, J.Marc Choubert, M.Pascal, M.Coquery, « Matériaux adsorbants pour la rétention et le traitement des substances pharmaceutiques et phytosanitaires caractéristiques et éléments de choix », rapport bibliographique, Université de France (2010).
- [61] : M.Suzuki, « Adsorption engineering », Elsevier (1990).
- [62] : M.A.Slasli, « Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : approches théorique et expérimentale », Université de Neuchatel (2002).
- [63] : N.Joachim Krou, « Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluant organique », thèse doctorat, Université de Toulouse (2010).
- [64] : N.Yahiaoui, « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate calcium hydroxyapatite et charbon actif », mémoire de magister, Université Mouloud Mameeri Tizi-Ouzo- Algérie (2012).
- [65] : M.Madani, « Adsorption d'un colorant basique (bleu de méthylène) sur différent adsorbants (charbon actif en poudre,charbon en grain et la bentonite) », mémoire de master, Université Mohamed Khider Biskra-Algérie (2014).
- [66] : M.Degremants, « Technique de l'eau »,Lavoisier et documentation (1989)
- [67] : C.E.Chitour, « physicochimie des surface : l'adsorption gaz-solide et liquide-solide »,P.415-7.
- [68] : S.Brunauer, et al :*J.Am.Chem.Soc*, Vol.62,(1723).
- [69] : IUPAC, *Pure and Appl ,Chem*, 57, 4,603-619, (1985).
- [70] : F.Stoeckli, A.Slasli, A.Guillot,D.Hugicleary, « Microporous and Mesoporous Materials », 51,197, (2002).
- [71] : R.Desjardins, « Le traitement des eaux », 2^{ème} édition Revue amélioré.Ing/professeur à l'école polytechnique de Montréal.

- [72] : Brunauer, « The adsorption of gases and vapours », Oxford university press (1944).
- [73] : S.Lagergren, « About théory of so-called adsorption of soluble substances », Kungliga svenska ventenskapsaka demiens.Handlingar ,24(4),1-39 (1898).
- [74] : Y.S.Ho,G.Mckay, « Pseudo-second order model for sorption processes »,Process Biochemistry, 34,451-465(1999).
- [75] : A.Lopez, A.Iguaz, Esnoz.A and virseda, « Thin layer drying behaviour of vegetable wastes from wholesale market », Drying technology,vol.18,PP.995-1006 (2000).
- [76] : W.J.Weber,B.M.Vanvielt.Ann-Arbor Sci,Publ.Ann.Arbor.1,15 (1980).
- [77] : M.Kankou, « Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en Mauritanie »,thèse de doctorat, université de limoge (2004).
- [78] : N.Barka, « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, thèse doctorat, Faculté des sciences Agadir (2008).
- [79] : M.Crepy Dermatoses, « Professionnelles aux colorant DMT »,Fiche d'allergologie-Dermatologie professionnelle, INRS ,4^{ème} trimestre,565-576 (2004).
- [80] : A. Jafarzadeh, Sh. Sohrabnezhad, M.A. Zanjanchi, M. Arvand. « Fabrication of MCM-41 fibers with well-ordered hexagonal mesostructure controlled in acidic and alkaline media », Journal of Solid State Chemistry 07, (2016), p 1-24.
- [81] : M. Auta, B.H. Hameed, « Chitosan-clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue », Chemical Engineering Journal 237, (2014) 352-361.
- [82] : A.K.Kushwaha, N.Gupta, M.C.Chattopadhyaya, « Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of Daucus carota », Journal of Saudi Chemical Society (2011).
- [83] : X. Xiao, Feizhan, Z. Feng, S. Deng, Y. Wang, “Adsorptive removal and kinetics of methylene blue from aqueous solution using NiO/MCM-41 composite”, physica E65 (2015) 4-12.
- [84] : M.Ghaedi, H.Hossainian, M.Montazerozohori, A.Shokrollahi, F.Shojaipour, « A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green », Desalination 218,226-233 (2011)
- [85] : M.Boumelik ; « Etude de l'adsorption d'un polluant sur des matériaux de la région de Béchar »,mémoire de magister, université Mohamed Boudiaf Oran-Algérie (2016).

[86] : F.Colak, N.Atar, A.Olgun, « Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by paennibacillus macerans : kinetic, thermodynamic and equilibrium studie », Chem.Eng.150,122-130 (2009).

[87]. Weber, Jr.W. J., Morris, J.C. and Sanit, J., « Kinetics of adsorption on carbon from solution », Eng. Div. Proceed. Am. Soc. Civil Eng., V. 89, (1963), 31 – 59.

[88] : C.Kim, Y.Lee, S.K.Ong, « Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils », Chemosphere 51,845-853 (2003)

[89]: L. Fan, L. IUO ,C.N, Li, X.J. Lu, F.G. Qiu, H.M. Sun, M., Fabrication of novel magnetic chitosan grafted with graphene oxide to enhance adsorption properties for methyl blue.J.Hazard. Mater.215 (2012) 272-279.