

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة الجيلالي بونعامة خميس مليانة

Université Djilali Bounaâma de Khemis Miliana

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département des 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 de l'adsorption de polluant organique sur
des nouveaux matériaux à base de zéolithe*

Devant le jury composé de :

- | | |
|-------------------|-----------|
| ❖ Dr. L. TOUAFRI | Président |
| ❖ Dr. D. DJEMOUAI | Examineur |
| ❖ Dr. H. DOUBA | Encadreur |

Présenté par :

- *M^{elle} MOUDJED Rabab*
- *M^{elle} AISSAHAINÉ Sabrina*

Année universitaire :2022 / 2023

Dédicace

À mes chers parents, pour leur amour et leur soutien indéfectibles tout au long de mes études, sans lesquels je n'aurais pas pu atteindre mes objectifs.

Vous êtes les deux personnes les plus importantes de ma vie et je ne saurai jamais assez-vous remercier pour tout ce que vous avez fait pour moi.

À mon soutien MAAMER

Mes sœurs CHAIMA, HOURIA, AMINA et ses enfants ALAA et IDRIS

Mon frère RAOUF et sa femme WAFAA

À mon cher binôme SABRINA et Mes très chères amies, Khadîdja, MANEL, RIHAB et SELMA, je tiens à vous remercier du fond du cœur pour ces cinq années d'amitié extraordinaire, ainsi que pour vos encouragements et votre aide précieuse dans les moments difficiles.

Mon chère amis Amina

À ma chère tante SOMICHA

À tout la famille MOUDJED et BABA

Enfin, à toutes les personnes qui m'ont inspiré et encouragé dans ma vie, je dédie ce mémoire en témoignage de ma gratitude et de mon respect.

Merci, à tous ceux que j'ai oubliés

RABAB



Dédicace

Je dédie ce modeste travail en signe de respect et De reconnaissance à :

A mon père qui est mon bras droit

Le plus beau cadeau de ma vie mon cher mari Newfel

Ma mère et Mes sœurs Chaimaa et Radia

Mes frères Amine, Badri et Amire

Toute ma famille

Ma binôme Moudjed Rabab avec qui j'ai partagé la réalisation ce travail

Mes très chère collègues Manel , Rihab, Khadija ,Selma, Amira et Amel

La meilleure professeur madame Fizir Meriem

Mes très chère amies Amira , Narimene et Radia

Mon honorable ami Ihab et mon chère frère belkesssem

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



SABRINA



REMERCIEMENT

“ الحمد لله الذي هدانا لهذا و ما كنا لنهتدي لولا ان هدانا الله “

Nous tenons à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, Qui nous a donnée la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Tout d'abord, nous adressons nos remerciements à notre promotrice Madame DOUBA, pour ses conseils et ses efforts.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude au président de jury Monsieur TOUAFRI et à l'examinatrice Madame DJEMOUAI d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer notre travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de génie des procédés, département des Sciences de la Matière. Faculté des Sciences de la Technologie.

Nos remerciements vont à ingénieure de laboratoire Madame MELLAL pour son encouragement le long de notre travail.

Nous remercions Monsieur CHAOUCHI M.

Nous adressons nos remerciements également à tout membres de l'administration de département des Sciences de Matière et tout les profsrsseurs du département pour leurs efforts.



ملخص

يكمُن الهدف من هذه الدراسة في اعداد مواد امتزاز جديدة ALG-ZSM-5 و ALG-MCM-41 على شكل كريات كروية مصنوعة من الالجنات و مواد المسامية. تم تحليل الكريات المحضرة بواسطة تأثير درجة الحموضة pzc ، بتقنية التحليل الطيفي لاشعة تحت الاحمر (FT-IR) و المجهر الالكتروني الماسح (SEM). تم اجراء عملية الادمصاص في نظام دفعة عند دراجة حرارة الغرفة باستخدام ملون موجب الشحنة (اخضر الملكيت). تم دراسة تأثير مختلف العوامل الادمصاص مثل وقت التلامس ، التركيز الصبغة الاولي ،كمية الماص و درجة الحرارة . اظهرت هذه النتائج ان حركية الادمصاص ل اخضر الملكيت على هذه الكريات موافقة لنموذج النظام الزائف الثاني . بنمذجة خط التحاور ادمصاص اخضر ملكيت بواسطة الممتزتين بشكل جيد بواسطة نموذج لونغمير .

الكلمات المفتاحية : مركبات مسامية , زيوليت , MCM-41 , كريات , الادمصاص , اخضر الملكيت .

Résumé

L'objectif principal de cette étude consiste à élaborer de nouveaux adsorbants ALG-ZSM-5 et ALG-MCM-41 sous forme de billes sphériques à base d'alginate et de matériau poreux. Les billes ainsi préparées ont été caractérisées par le pH_{pzc}, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) et le microscope électronique à balayage (MEB). Le processus d'adsorption a été réalisé en système batch à température ambiante en utilisant un colorant cationique (vert malachite). L'influence de différents paramètres d'adsorption tels que le temps de contact, la concentration initiale du colorant, la masse de l'adsorbant et la température a été étudiée. Ces résultats ont montré que la cinétique d'adsorption du VM sur ces billes est bien décrite par le modèle cinétique de pseudo-second ordre. La modélisation des isothermes d'adsorption du colorant VM par les deux adsorbants est bien décrite par le modèle de Langmuir.

Mots clés : Matériaux poreux, Zéolithe, MCM-41, Billes, Adsorption, Vert malachite

Abstract

The main objective of this study is to develop new ALG-ZSM-5 and ALG-MCM-41 adsorbents in the form of spherical beads based on alginate and porous material. The prepared beads were characterized using pH_{pzc}, Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), and scanning electron microscopy (SEM). The adsorption process was carried out in a batch system at room temperature using a cationic dye (malachite green). The influence of different adsorption parameters such as contact time, initial dye concentration, adsorbent mass, and temperature was studied. These results showed that the adsorption kinetics of MG onto these beads is well described by the pseudo second-order kinetic model. The modeling of MG dye adsorption isotherms by both adsorbents is well described by the Langmuir model.

Key words: Porous materials, Zeolite, MCM-41, Beads, Adsorption, Malachite green

Sommaire

Dédicace

Remerciements

Résumé

Introduction générale..... 1

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Les matériaux poreux.....	5
I.1.1. Introduction.....	5
I.1.2. Les matériaux microporeux	5
I.1.2.1. Les zéolithes.....	6
I.1.2.1.1. Les zéolithes ZSM-5 (MFI)	7
I.1.2.1.2 Méthodes de synthèse des zéolithes du taye ZSM-5.....	8
I.1.2.1.1.2 Mécanisme de formation	9
I.1.3. Matériaux mésoporeux.....	10
I.1.3.1. Les silices mésoporeuses de la famille M41S.....	10
I.1.3.1.1 Matériau mésoporeux de taye MCM-41	11
I.1.3.1.2 Mécanisme de formation des silices mésoporeuses	12
I.1.3.2. Application des matériaux mésoporeux	14
I.2. Les alginates.....	15
I.2.1. Généralités	15
I.2.2. Structure générale	15
I.3. Adsorption.....	16
I.3.1. Introduction.....	16
I.3.2. Types d'adsorption.....	17
I.3.2.1. Adsorption physique	17
I.3.2.2. Adsorption chimique.....	17
I.3.3 Mécanisme d'adsorption	18
I.3.4. Les facteurs influençant l'adsorption	19
I.3.4.1. Nature et caractéristiques de l'adsorbant	19

I.3.4.2. pH de la solution	20
I.3.4.3. Température du milieu	20
I.3.5. Classification des isothermes d'adsorption	20
I.3.5.1. Types I	20
I.3.5.2. Types II	21
I.3.5.3. Types III.....	21
I.3.6. Modèles des isothermes d'adsorption	21
I.3.6.1. Isotherme de Langmuir	21
I.3.6.2. L'isotherme de Freundlich	22
I.3.6.3. Modèle de Temkin	23
I.3.7. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	23
I.3.7.1. Modèle de pseudo premier ordre.....	23
I.3.7.2. Modèle de pseudo deuxième ordre	24
I.3.7.3. Modèle de la diffusion intra particule	24
I.3.8. Grandeurs thermodynamiques	24
I.4. Les colorants	25
I.4.1. Généralités	25
I.4.2. Classifications des colorants	26
I.4.2.1. Classification chimique.....	26
I.4.2.2. Classification tinctoriales.....	28
I.4.3. Utilisation des colorants.....	29
I.4.4. Colorant étudié : Vert Malachite.....	29
I.4.4.1. Définition	29
I.4.4.2. Structure et propriétés physicochimiques	29
I.4.4.3. Utilisation.....	30
I.4.4.4. Toxicité	31

Chapitre II : Matériels et méthodes

Introduction	34
II.1. Protocole expérimental de préparation des billes sphérique.....	34
II.2. Les techniques de caractérisations.....	35
II.2.1. La spectroscopie infrarouge (IR).....	35
II.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	35
II.2.3. Point de charge nulle pH_{pzc}	36

II.3. Elimination du colorant VM par adsorption.....	36
II.3.1. Courbe d'étalonnage.....	37
II.3.2. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible.....	37
II.3.3. Principaux facteurs influençant l'adsorption.....	39
II.3.3.1. Effet du temps de contact.....	39
II.3.3.2. Effet du pH.....	39
II.3.3.3. Effet de masse.....	39
II.3.3.4. Effet de concentration initiale.....	39
II.3.3.5. Effet de la température.....	40

Chapitre III : Résultats et discussions

Introduction.....	42
III.1. Caractérisation physico-chimique des matériaux poreux.....	42
III.1.1. Détermination du point de charge nulle.....	42
III.1.2. Spectroscopie IR.....	43
III.1.3. Microanalyse au microscope électronique à balayage (MEB).....	48
III.2. Elimination du colorant vert de malachite.....	49
III.2.1. La courbe d'étalonnage.....	49
III.2.2. Influence de quelques paramètres sur l'adsorption.....	50
III.2.2.1. Effet du temps de contact.....	50
III.2.2.2. Effet de pH.....	51
III.2.2.3. Effet de la masse.....	52
III.2.2.4. Effet de la concentration initiale de VM.....	53
III.2.2.5. Effet de la température.....	54
III.2.3. Etude des paramètres thermodynamiques.....	55
III.2.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	57
III.2.4.1. Modèle de pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre.....	57
III.2.4.2. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	60
III.2.5. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	62
III.3. Test de la régénération.....	66
Conclusion générale.....	68

Annexe

Références bibliographique

Liste des tableaux

Liste des figure

Liste des Abréviations

Introduction Générale

Introduction générale

La pollution de l'eau est devenue l'un des problèmes les plus graves qui menacent la durabilité des organismes vivants. L'élimination des colorants synthétiques dans les plans d'eau sans traitement approprié entraîne de graves problèmes et préoccupations. Plus de 10000 colorants ont été utilisés dans les industries textile, du papier, des cosmétiques et les industries agro-alimentation, ce qui a entraîné une grande quantité des eaux usées de teinture [1].

Le vert malachite (VM) est un composé organique appartenant à la classe des colorants de triarylméthane et de formule brute $C_{23}H_{25}ClN_2$. Le vert malachite est un colorant souvent utilisée dans divers secteurs tels que l'industrie pharmaceutique, les produits de chimie fines, le textile et l'industrie agroalimentaire, en raison de son faible coût, de coloration et de ses propriétés antimicrobiennes. Ceci entraîne une production à l'échelle mondiale de plusieurs tonnes. La solubilité et la stabilité du colorant vert malachite dans l'eau empêchent sa dégradation par les microbes, la rendant ainsi très persistant. Malgré les applications variées du colorant VM, sa présence prolongée dans l'eau a un impact négatif sur l'écosystème aquatique en raison de sa toxicité. Par ailleurs, l'exposition directe/indirecte des êtres humains avec le colorant VM peut entraîner des problèmes respiratoires, et carcinogènes, et des fractures chromosomiques [2]. Par conséquent, une élimination efficace du colorant VM des effluents industriels est extrêmement nécessaire.

Plusieurs techniques pour l'élimination des colorants des effluents textiles ont été employées à savoir : l'adsorption, l'oxydation chimique, la flottation par mousse, l'irradiation, la combinaison de processus anaérobies et aérobies, la coagulation, les technologies membranaires, les processus d'échange d'ions, l'électrodialyse et l'extraction par point de nuage [3]. Parmi celles-ci, l'adsorption est considérée comme l'une des techniques les plus efficaces en raison de son coût abordable, de sa facilité d'utilisation et de sa grande adaptabilité [4]. Le principe fondamental du traitement par adsorption consiste à éliminer les colorants à l'aide d'un adsorbant efficace.

Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux. Parmi celles-ci, les zéolithes peuvent représenter des candidats potentiels pour éliminer les colorants issus des effluents textiles. En effet, ces matériaux poreux cristallisés sont des aluminosilicates caractérisent par de nombreuses

propriétés tels que : la surface spécifique élevée, la capacité d'échange cationique importante, la porosité contrôlée, la stabilité thermique, et la non-toxicité [5].

Les silices mésoporeuses de la famille M41S présentent les mêmes avantages que les zéolithes, à savoir : une très grande surface spécifique ($>$ à 1000 m^2) et une grande capacité d'adsorption, un arrangement ordonné et une distribution de la taille des pores étroite ; mais leur pore sont plus grands que ceux des zéolithes. Dans ce travail, nous avons concentré notre étude sur la préparation des nouveaux adsorbants sous formes des billes sphériques à base d'alginate et matériau poreux de type zéolithe ou MCM-41, afin de tester ces derniers dans l'élimination de polluant organique.

L'alginate est l'un des biopolymères les plus étudiés pour éliminer des polluants de la solution aqueuse, car il est peu coûteux, non toxique et efficace. C'est un polysaccharide naturel extrait de l'algue brune. Cependant, les billes d'alginate présentent certaines limites telles qu'une porosité inappropriée, une faible capacité d'absorption et une faible résistance mécanique [6]. Afin d'améliorer l'efficacité de rétention des polluants organiques et inorganiques de nombreux chercheurs ont modifié les différents supports solides tels que charbon actif, argile, chitosane, zéolithe et matériau mésoporeux de type SBA-15 par alginate de sodium [7]. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à développer des nouveaux adsorbants à base d'alginate et de matériau poreux dans l'élimination de polluant organique.

L'objectif de ce travail consiste à l'élaboration des nouveaux adsorbants poreux ALG-zéolithe et ALG-MCM-41 sous formes des billes sphériques est de tester leurs activités et leurs efficacités dans l'élimination du colorant cationique (vert malachite) par le procédé d'adsorption en système batch.

Ce présent travail est divisé en trois chapitres :

Chapitre I : présente une étude bibliographique sur les matériaux poreux et généralités sur les alginates, le phénomène d'adsorption et sur les colorants.

Chapitre II : consacré à la partie expérimentale qui s'articule sur les points suivants :

- ✓ Protocole expérimentale de préparation des billes sphériques.
- ✓ Technique de caractérisation des matériaux de types ALG-ZSM-5 et ALG-MCM-41 et l'application de ces matériaux dans l'adsorption du colorant vert malachite.

Chapitre III : présentera les différents résultats obtenus ainsi que leurs discussions relatives a :

- ✓ La caractérisation des billes préparées
- ✓ L'influence de certains paramètres d'adsorption du colorant vert malachite, comme le temps de contact, le pH, la masse de l'adsorbant, la concentration du colorant et la température.
- ✓ Test de régénération

Enfin, une conclusion générale résume l'essentiel de nos résultats.

Chapitre I
Etude
bibliographique

I.1. Les matériaux poreux

I.1.1. Introduction

Les matériaux poreux sont des substances qui présentent une structure interne contenant de canaux et/ou cavité ouverte [8]. Ces matériaux sont utilisés dans plusieurs domaines, tels que, la séparation, la purification et les processus catalytiques [9]. Les matériaux adsorbants sont des solides avec une surface spécifique, qui peut aller jusqu'à 2000 m²/g. Selon l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), Les matériaux poreux sont classés suivant la taille de leur pores, on distingue 3 classes (figure I.1) [10] :

- Les matériaux microporeux ($\varnothing < 2$ nm) : zéolite : ZSM-5, MCM-22, stilbite chabazite mordenite...etc.
- Les matériaux mésoporeux ($2 \text{ nm} < \varnothing < 50$) : nm M41S, SBA-x
- Les matériaux macroporeux ($\varnothing > 50$ nm) : céramique, gel de silice, résine

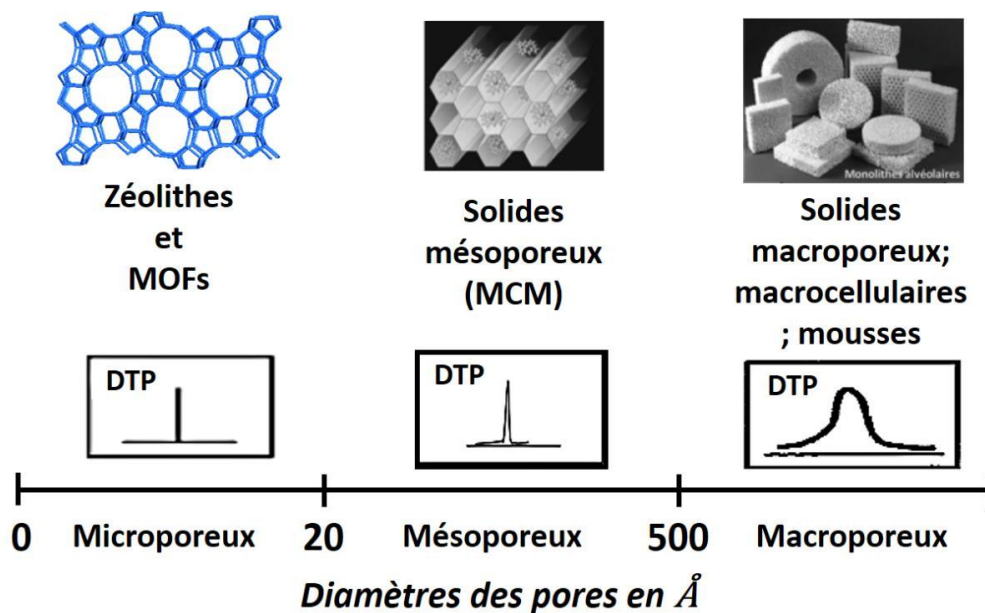


Figure I.1. Classification des solides poreux selon la taille de leurs pores et leur distribution en tailles de pore (DTP)

I.1.2. Les matériaux microporeux

Les matériaux microporeux sont des matériaux solides qui possèdent une structure poreuse avec des pores dont la taille est typiquement inférieure à 2 nm. Ces pores peuvent être de différentes formes et arrangements, tels que des pores cylindriques, des cavités sphériques ou encore des canaux interconnectés [11].

I.1.2.1. Les zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins microporeux générés à partir d'une séquence tridimensionnelle de tétraèdres TO_4 (SiO_4^{4-} ou AlO_4^{5-}) liés par des atomes d'oxygène [12]. Les zéolithes appartiennent à la famille des tectosilicates. La figure I.2 montre la structure générale des différents types des zéolithes et leur dimension :

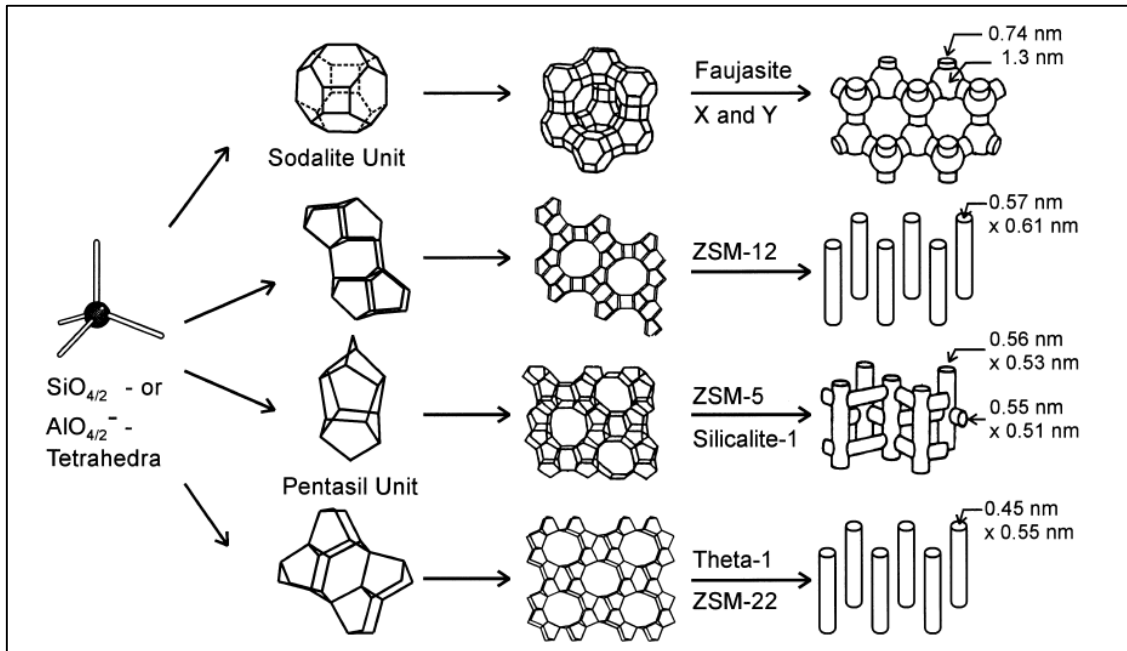


Figure I.2. Structures des zéolithes (faujasite X et Y ; ZSM-12 ; ZSM-5 ou silicalite-1 ; Theta-1 ou ZSM-22) et leur dimension.

Les $[SiO_4]^{4-}$ tétraèdres sont situés au bas du système, formant un réseau en se liant entre eux à leurs sommets : les angles entre ces unités, ou liaisons Si-O-Si, varient de 120° à 180° et conduisent à une grande variété de formes géométriques. Si^{4+} peut être remplacé par Al^{3+} (rapport Si/Al maximum 1/1). La charge négative apportée par le groupe AlO_4^{5-} est alors neutralisée par les cations échangeables, apportant une des principales propriétés des zéolithes.

La plupart des zéolithes peuvent être classées en trois catégories suivant leur structure microporeuse [13] :

- Les zéolithes à petits pores avec une ouverture maximale à 8 tétraèdres et un diamètre de pores de 0,30 à 0,45 nm.
- Les zéolithes à pores moyens avec une ouverture maximale à 10 tétraèdres et un diamètre de pores de 0,45 à 0,60 nm.

- Les zéolithes à larges pores avec une ouverture supérieure à 12 tétraèdres et un diamètre de pores supérieur à 0,60 nm.

Trois propriétés principales rendent les zéolithes techniquement importantes : leur sélectivité, leurs propriétés d'échange d'ions et leurs propriétés catalytiques actives. A ce jour, les zéolithes de types A, X, Y et ZSM- 5 ont suscité un grand intérêt dans plusieurs domaines d'application (figure I.3). Elles possèdent un nombre de propriétés caractéristiques important [14]:

- Un haut degré d'hydratation et une facilité à se déshydrater.
- Des chaînes de taille moléculaire uniforme dans les cristaux déshydratés.
- Une capacité d'adsorption de composés gazeux.

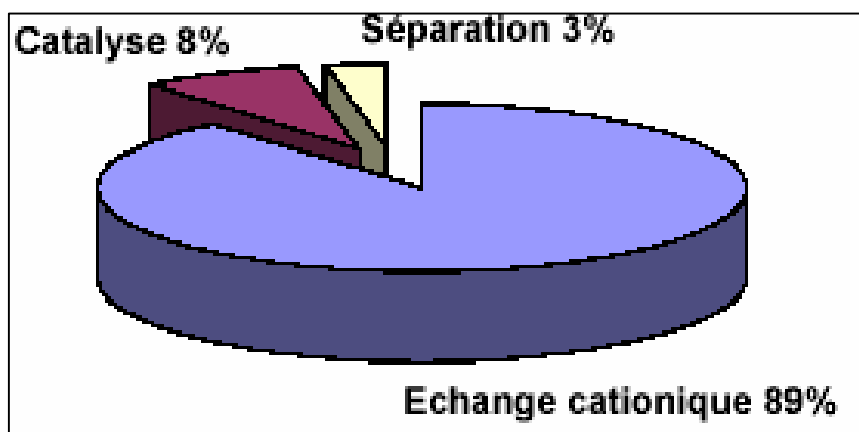


Figure I.3. Estimation de la consommation annuelle des zéolithes synthétiques dans leurs principales applications [15].

I.1.2.1.1. Zéolithe ZSM-5 (MFI)

Sous le nom de MFI (Mobile five), sont groupés ensemble toutes les zéolithes dont la topologie de la structure est proche de celle de la zéolithe ZSM-5 (zéolithe socony mobile 5) [16], fait partie de la famille des zéolithes « pentasils » caractérisées par une haute teneur en silicium (Si /Al compris entre 10 à l'infini) [17]. La zéolithe ZSM-5 consiste en un réseau tridimensionnel de canaux cylindriques interconnectés avec des ouvertures allant de 5,1 à 5,6 Å (figure.I.4). Par conséquent, sa porosité est inférieure à celle de la zéolithe faujasite (FAU). Cette zéolithe est relativement flexible et sa symétrie cristallographique dépend de la composition chimique, de la température et des molécules adsorbées [18]. La structure a un rapport Si/Al compris entre 10 à ∞ , ce qui la rend hydrophobe et organophile, et donc stable en présence d'eau, car peu affectée par les interactions avec de l'eau. Bien que la teneur

en aluminium de la structure puisse être faible, cette zéolithe est adaptée pour catalyser des réactions de craquage des hydrocarbures.

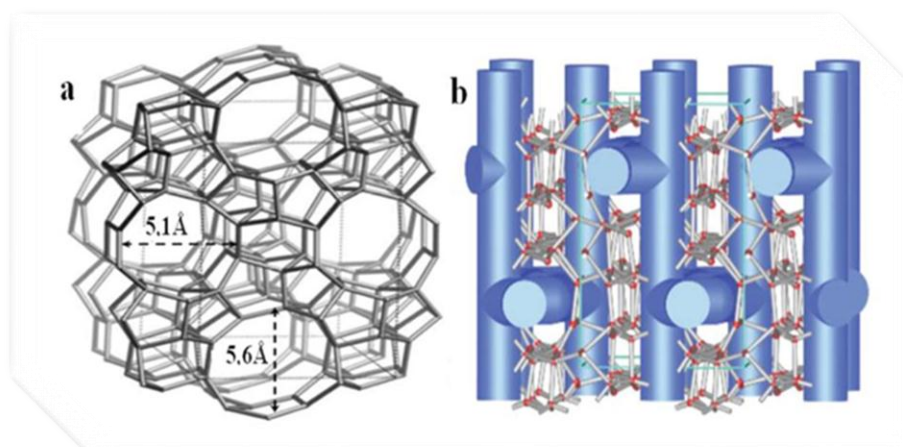


Figure I.4. Structure zéolithique de topologie MFI, (a) : selon un canal sinusoïdal et (b) selon un agencement de canaux droits et sinusoïdaux interconnectés.

La zéolithe ZSM-5 est largement utilisée dans l'industrie pétrochimique et la chimie fine comme catalyseur solide acide pour la conversion de divers hydrocarbures du fait de ses propriétés structurales et de son acidité [19].

I.1.2.1.1.1. Méthodes de synthèse des zéolithes du type ZSM-5

R.S. Argauer et G.R. Landolt ont réussi à obtenir la première zéolithe de type ZSM-5 [20] grâce à une nouvelle méthode de synthèse qui a nécessité dix ans de recherche. Cette méthode consiste à utiliser des molécules organiques structurantes et des cations minéraux.

Les méthodes de synthèse pour obtenir des zéolithes de type ZSM-5 impliquent des températures de cristallisation allant de 60 à 220 °C et des durées de synthèse qui varient de quelques heures à plusieurs jours. Il existe plusieurs méthodes disponibles pour la synthèse de ce type des zéolithes [21].

- Méthode de cristallisation directe : elle est couramment employée dans la synthèse des zéolithes en laboratoire et dans l'industrie. Elle implique la préparation d'un gel réactionnel contenant un aluminosilicate (sous forme amorphe ou cristallisée), ou une source de silice pure telle que zéosil ou secasol, ainsi qu'une source d'aluminium pur comme l'aluminate de sodium. Des hydroxydes alcalins, un agent structurant comme le TPABr ou OH⁻, et un solvant tel que de l'eau déionisée sont également ajoutés au gel, qui est ensuite homogénéisé et porté à sa température de cristallisation

- Méthode d'ensemencement (SEEDING) : l'utilisation de cette méthode pour synthétiser des zéolithes est assez rare, car elle nécessite l'utilisation de zéolithes commerciales pures. Quelques grains de zéolithe pure sont alors ajoutés au gel de cristallisation
- Méthode de germination : La méthode de germination implique plusieurs étapes :
 - Tout d'abord, il faut préparer un gel de nucléation (gel A) contenant de la silice, de l'alumine (ou un aluminosilicate naturel), de la soude ou du bromure de tétrapropyleammonium et de l'eau désionisée en tant que solvant. Ce gel est homogénéisé puis vieilli à température ambiante pendant plusieurs jours.
 - Ensuite, un gel de synthèse (gel B) est préparé en utilisant les mêmes réactifs que le gel A, mais sans ajout d'agent structurant.
 - Le gel B fraîchement préparé est ensuite mélangé avec 2 à 25 % en volume du gel A vieilli à température ambiante. Après homogénéisation, le mélange est porté à la température de cristallisation.

I.1.2.1.1.2. Mécanismes de formation

Les étapes impliquées dans la cristallisation de la zéolithe ZSM-5 [22], ont été étudiées à travers diverses techniques d'analyse (figure.I.5).

1. Au départ, l'agent la soude décompose progressivement la structure de la silice et simultanément forme des composés silicates.
2. La phase de liquide où le TPA est présent, est le lieu de nucléation indispensable pour orienter la cristallisation de la ZSM-5.
3. Les silicates de (TPA⁺, Na⁺) contenus dans la phase liquide favorisent la formation rapide de la silicalite lors de la cristallisation.
4. Finalement, l'incorporation de l'aluminium à l'intérieur de la charpente de la silicalite préalablement formée entraîne la création de la zéolithe ZSM-5.

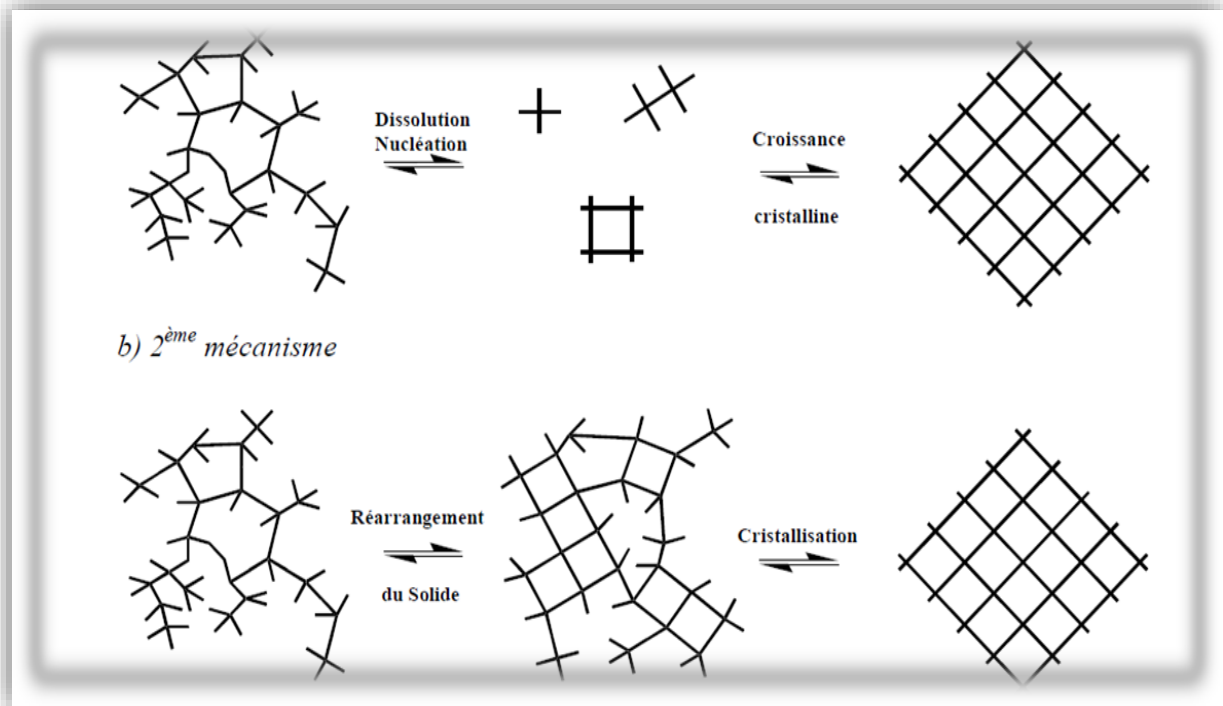


Figure I.5. Présentation schématique du mécanisme proposé par Burkett et Davis pour la synthèse de la zéolithe Silicalite-1 [22]

I.1.3. Matériaux mésoporeux

I.1.3.1. Les silices mésoporeuses de la famille M41S

En 1992, les chercheurs de la compagnie Mobil-Oil ont découvert une nouvelle famille de silice mésoporeuse ordonnée de type M41S (Mesoporous molecular sieves). Dans cette famille (M41S), trois mésophases ont été identifiées et constituent les trois classes des MCM (figure I.6) [23].

- Des matériaux de symétrie hexagonal appelés MCM-41.
- Des matériaux de symétrie lamellaire appelés MCM-50.
- Des matériaux de symétrie cubique appelés MCM-48.

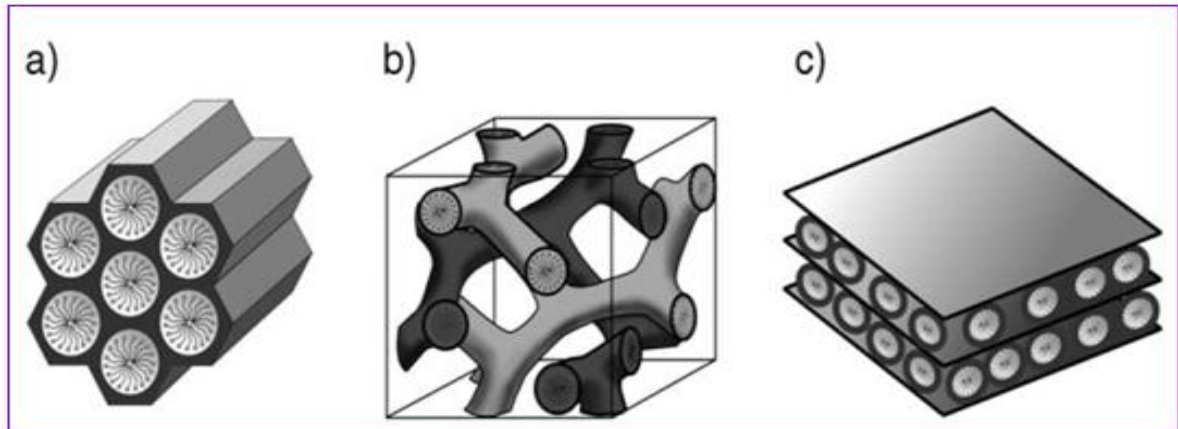


Figure I.6. Représentation des matériaux de la famille des M41S : **MCM-41 (a), MCM-48 (b), MCM-50 (c)**

La nouvelle famille de silice mésoporeuse de type M41S présente une structure hautement organisée et des ouvertures nanométriques plus grandes que celles des zéolithes. Ils se démarquent par leur capacité à :

- Une surface spécifique élevée ($\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$).
- Des canaux silicatés ordonnés.
- Des tailles de pores uniformes et centrées entre 2 et 10 nm.
- Des parois de nature amorphe.

I.1.3.1.1. Matériau mésoporeux de type MCM-41

La MCM-41 est l'un des matériaux mésoporeux les plus étudiés en raison de sa structure hexagonale 2D ordonnée et de sa facilité de synthèse. Sa structure présente des pores cylindriques de taille uniforme et une épaisseur de paroi de silice très fine (figure.I.7), ce qui confère au MCM-41 une surface spécifique importante et une capacité d'adsorption élevée. C'est pourquoi cette structure est souvent étudiée pour ses propriétés intéressantes.

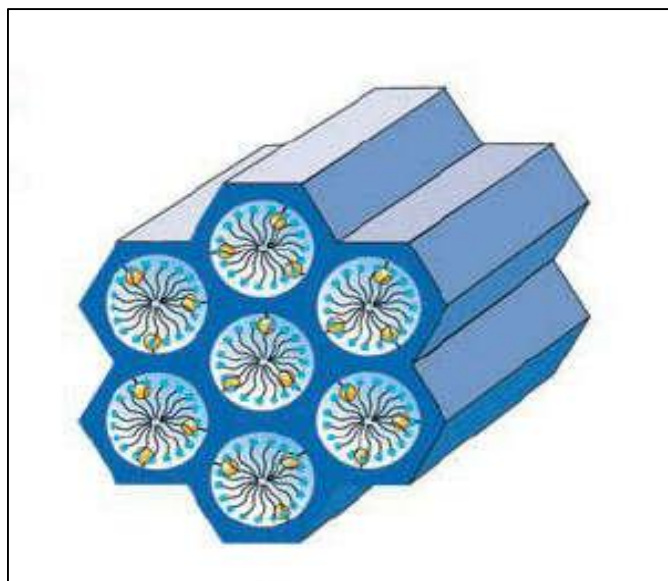


Figure I.7. Représentation des structures de matériaux mésoporeux de type MCM-41

Le groupe Mobil a décrit les premiers solides mésostructurés [24] qui ont été obtenus par synthèse hydrothermale à partir de gels silicatés ou aluminosilicates. Pour produire ces solides, des solutions alcalines d'alkyl ammonium quaternaire de type $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$ ont été utilisées, avec le tensioactif le plus couramment utilisé étant l'ion cetyltriméthylammonium, abrégé CTAB, qui se compose de $C_{16}TMA^+X^-$. Le traitement hydrothermal a été réalisé en autoclave en Téflon fermé, à des températures allant de 70 à 150°C, pendant une durée de chauffage allant d'un à plusieurs jours.

Le tensioactif, également appelé surfactant, est composé de deux parties distinctes. La première est hydrophile et peut être constituée de sels d'ammonium, de fonctions acides ou alcooliques, ou de groupements ioniques tels que les sulfonates ou les phosphates. La seconde partie hydrophobe est composée d'une chaîne carbonée. Dans le cadre de la synthèse des silices de la famille M41S, les espèces inorganiques (I) ont une charge négative tandis que les molécules organiques tensioactives (S) ont une charge positive. Cette polarisation électrique définit le mode de synthèse (S^+I^-) employé.

I.1.3.1.2. Mécanisme de formation des silices mésoporeuses

Les solides mésoporeux de type M41S sont obtenus par un mécanisme où des tensioactifs cationiques associés à des précurseurs silicates anioniques forment une structure supramoléculaire. D'un autre côté, les matériaux microporeux sont produits par des espèces organiques moléculaires. Les molécules tensioactives s'auto-organisent en micelles de forme sphérique, cylindrique, hexagonale, cubique ou lamellaire [25] pour minimiser leur énergie

libre. Cette organisation permet la création de pores uniformes et de taille contrôlée, caractéristique des solides mésoporeux. L'organisation micellaire peut être altérée par différents facteurs, tels que la température, la force ionique de l'environnement ou la polarisabilité des contre-ions. Lors de la cristallisation de la phase MCM-41, la présence de polyanions siliciques a un effet significatif sur l'organisation micellaire. Les chercheurs de la société Mobil ont initialement proposé un mécanisme [24] (illustré dans la figure I.8) dans lequel des micelles cylindriques en solution sont d'abord organisées en une structure hexagonale "1". Cette structure sert ensuite de modèle autour duquel le réseau d'oxyde est construit par des réactions de condensation et de polymérisation. Une autre variante de ce mécanisme, appelée "2", suggère que les espèces générées par la réaction influencent l'organisation des micelles selon la géométrie classique des mésophases.

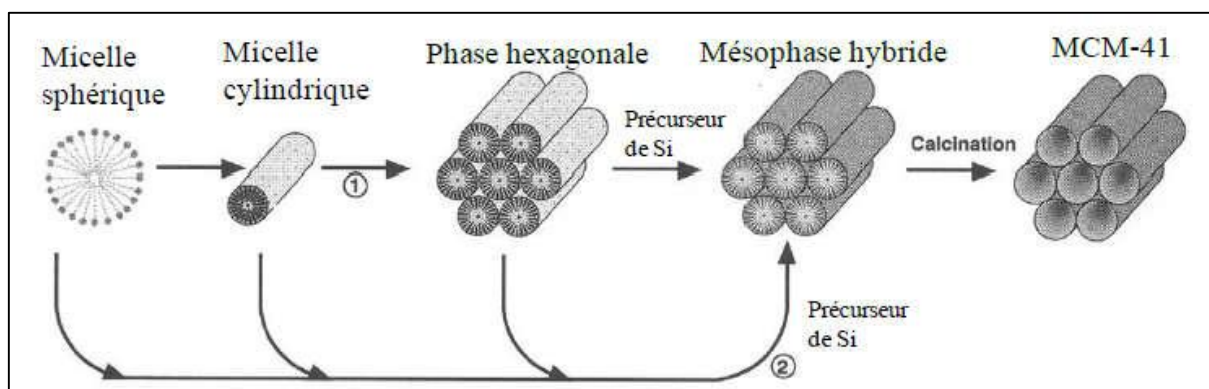


Figure I.8. Mécanisme de formation de la phase MCM-41 [26] : Voie 1 initiation par une phase cristal liquide préexistante ; Voie 2 initiation par l'introduction des silicates dans le milieu

D'autres phases intermédiaires ont été proposées pour décrire la formation de la silice MCM-41, telles que des cylindres désordonnés enrobés de silice (voie 1), une phase lamellaire intermédiaire (voie 2) ou un système organique-inorganique en couches qui précède la phase hexagonale (figure I.9). Cependant, la plupart des synthèses se font avec des concentrations insuffisantes de surfactants pour que les mésophases hexagonales existent avant l'ajout de la source de silice. Par conséquent, le deuxième mécanisme de Beck et ses collègues a été choisi et affiné par la suite.

Plusieurs explications mécanistiques ont été proposées, mais celle qui est la plus couramment acceptée implique une collaboration entre des espèces minérales et organiques dans un processus de formation coopérative. La figure I.10 illustre ce mécanisme pour une synthèse effectuée à 50°C dans une solution diluée de CTAB [27], où seules des micelles

sphériques sont présentes en raison de la faible concentration de tensioactif et de l'absence de silicates. Lorsque le solide MCM-41 est formé, les anions silicates présents dans la solution remplacent les contre-ions du tensioactif (Br^-), créant ainsi une compensation de charge appropriée. Ce processus entraîne la transition des micelles sphériques aux micelles cylindriques et la réorganisation subséquente de ces micelles en une mésophase hexagonale est contrôlée par la cinétique de condensation des espèces silicates, ce qui conduit à l'arrangement qui minimise l'énergie.

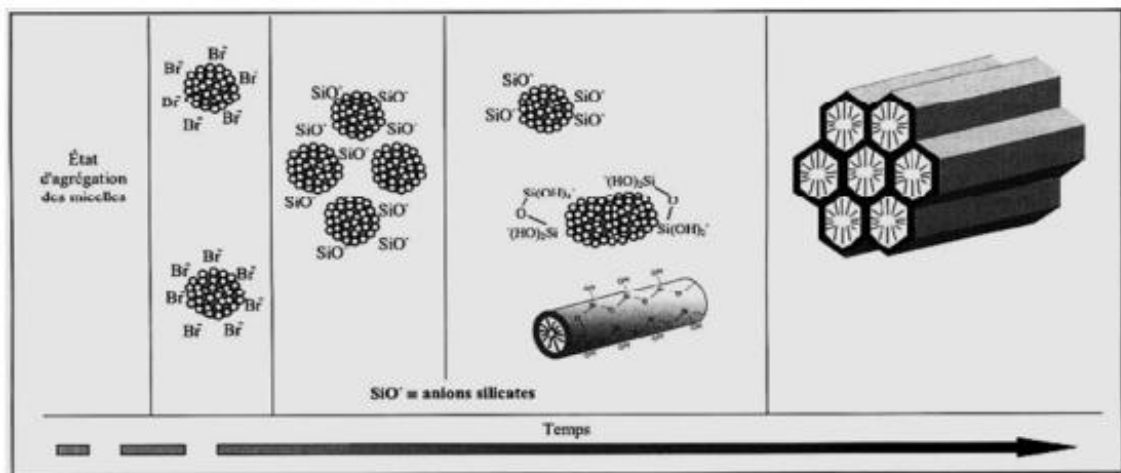


Figure I.9. Mécanisme d'auto-assemblage entre le tensioactif et les anions silicates conduisant à un matériau de type MCM-41

I.1.3.2. Application des matériaux mésoporeux

Les matériaux mésoporeux, qui se composent d'une grande variété de composites, sont désormais disponibles sous différentes formes. Initialement synthétisés sous forme de poudre, on les trouve maintenant sous forme de matériaux massifs [28], de fibres, de films minces ou encore d'aérosols. La diversité des formes de ces matériaux ouvre naturellement la voie à de nombreuses applications, qui peuvent être encore amplifiées par la fonctionnalisation potentielle des pores ou des parois. Parmi les applications les plus couramment mentionnées, on trouve celles qui exploitent la surface spécifique considérable ou la taille nanométrique contrôlée des pores, notamment dans différents domaines tels que : la catalyse, la photodégradation et l'adsorption [29].

I.2. Les alginates

I.2.1. Généralités

Les premières expériences d'extraction d'alginate d'algues brunes ont été fabriquées par le chimiste anglais E. C. Stanford à la fin du XIX^e siècle. En 1883, il a découvert une substance aux nombreuses propriétés intéressantes, qu'il a nommée "algine". Leur production industrielle se développe ensuite aux États-Unis dans les années 1930. L'alginate est l'un des biopolymères les plus polyvalents. Il est utilisé dans l'industrie agro-alimentaire et l'industrie pharmaceutique [30] en raison de ses nombreuses propriétés : Épaississants, stabilisants, gélifiants, formation de biofilm.

I.2.2. Structure générale

L'alginate fait partie de la famille des copolymères : il est constitué de deux unités monosaccharidiques (Figure I.10) : l'acide β -D-mannuronique et l'acide α -L-guluronique [31-33]. Il s'agit donc d'un polyuronide. Ces acides sont liés entre eux par des liaisons glycosides du type β - (1-4). Il est important de noter que la proportion d'acide mannuronique (Man A) et l'acide guluronique (Gul A) varient d'une espèce à l'autre. La structure d'alginate de sodium est représentée dans la Figure I.10.

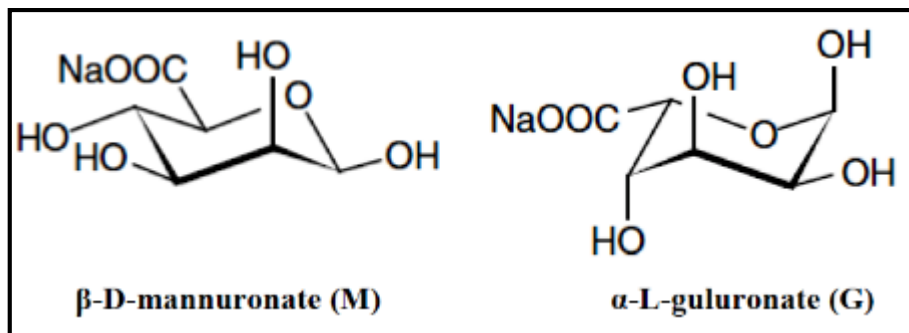


Figure I.10 Monomères de la chaîne alginate

L'enchaînement des deux monomères de l'alginate donne trois types de blocs qui peuvent être formés le long de la chaîne avec différentes longueurs :

- ✚ Un bloc homopolymère de résidus guluronates -G-G-G-G-, appelé bloc G.
- ✚ Un bloc homopolymère de résidus mannuronates -M-M-M-M-, appelé bloc M.
- ✚ Un bloc des résidus mannuronates et guluronates -M-G-M-G-, appelé bloc MG ou GM.

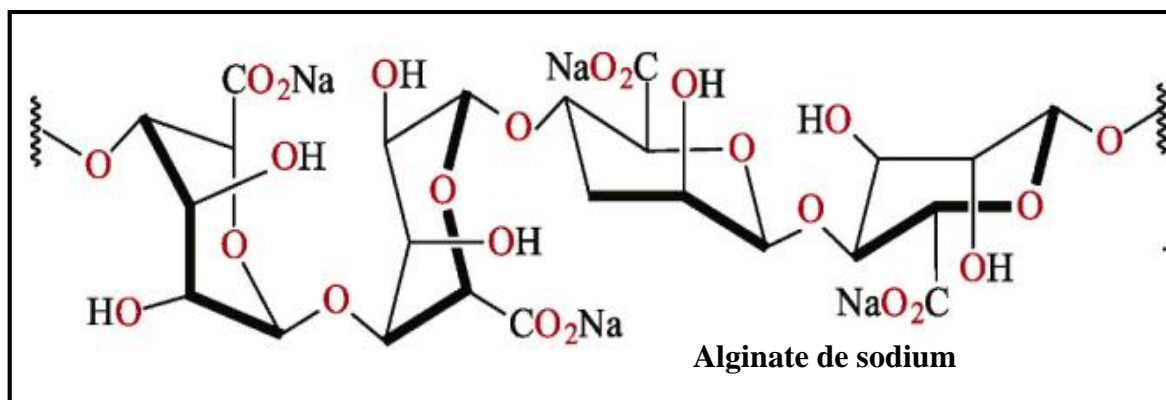


Figure I.11. Présentation de la structure d'alginate de sodium [34]

Les alginates ont de nombreuses propriétés telles que la force du gel, la capacité d'hydratation, la viscosité et la bioactivité en raison de leurs différences de longueur moléculaire, de rapport et de distribution des résidus M/G, ainsi que du degré d'acétylation [33]. Ils sont utilisés dans différentes secteurs industriels telles que le textile, l'alimentation et la pharmacie, et dans toute industrie qui produit des substances gélifiées [31].

I.3. Adsorption

I.3.1. Introduction

L'adsorption à l'interface solide-soluté est un processus par lequel des molécules contenues dans des fluides liquides ou gazeux se fixent à la surface d'un solide. Ce processus est influencé à la fois par les propriétés physico-chimiques de l'interface solide-soluté et par celles de l'adsorbant [35].

L'adsorption repose sur l'affinité d'un colorant envers un matériau adsorbant, qui est affectée par divers facteurs physico-chimiques tels que les interactions entre le colorant et l'adsorbant, la surface spécifique de l'adsorbant, la taille des particules, la température, le pH et le temps de contact [36].

Elle est un phénomène physico-chimique qui modifie la concentration à l'interface de deux phases non miscibles, en l'occurrence, liquide et solide. Ce processus permet la rétention d'adsorbats, c'est-à-dire des molécules ou des ions, en phase liquide, à la surface d'un adsorbant. On distingue deux types d'adsorption : physique et chimique, en fonction des forces impliquées entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant [37].

De nos jours, la technologie d'adsorption est l'une des technologies de séparation les plus importantes. Elle est largement utilisée dans divers domaines tels que les industries

pétrolières, pétrochimiques, chimiques, environnementales et pharmaceutiques pour la séparation et la purification des gaz et des effluents liquides [38, 39].

I.3.2. Types d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie libérée lorsqu'une molécule ou un atome s'approche d'une surface solide [40] sont des facteurs importants dans le processus d'adsorption. En outre, en fonction des forces impliquées entre les molécules d'adsorbât et la surface d'adsorption, on peut généralement distinguer les types d'adsorption suivants [41] :

I.3.2.1. Adsorption physique

La physisorption décrit un processus réversible qui se produit lorsque des molécules d'un soluté en phase liquide ou gazeuse interagissent avec les molécules de surface d'un adsorbant solide [42]. Cette attraction est liée à des interactions électrostatiques qui se produisent entre l'adsorbât et la surface de l'adsorbant. Ces interactions incluent des liaisons dipôle-dipôle, des liaisons hydrogène ainsi que des forces de Van der Waals [40]. La vitesse de ce processus rapide est souvent limitée par les phénomènes de diffusion. Les interactions entre les molécules impliquées peuvent être quantifiées à l'aide de l'énergie d'adsorption, qui est généralement faible, variant de 5 à 40 kJ/mol, et permet une désorption complète [43]. Il est possible d'adsorber les molécules en monocouche ou en multicouches, la première couche résultant des interactions entre l'adsorbât et l'adsorbant, tandis que les couches subséquentes impliquent des interactions entre l'adsorbât et les autres molécules déjà adsorbées.

I.3.2.2. Adsorption chimique

En général, la chimisorption est un processus lent, irréversible et exothermique, impliquant la formation de liaisons covalentes, ce qui peut entraîner une modification des molécules adsorbées. [40]. La localisation précise des molécules adsorbées sur la surface est due à la formation d'une liaison chimique entre la molécule d'adsorbât et un site spécifique sur la surface. [44]. Lorsqu'il y a chimisorption, l'adsorbât ne peut plus se déplacer librement sur la surface et ne peut se désorber. Les énergies impliquées dans ce processus sont supérieures à 40 kJ/mol, ce qui entraîne une adsorption exclusive en monocouche [40]. Le tableau I.1 représente la différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau I.1. Différence entre l'adsorption physique et chimique [45]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption (kJ/mole)	Inférieur à 40	Supérieur à 40
Liaison	Van der Waals	Covalente
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente
Formation de couches	Formation de multicouches ou monocouches	Formation d'une monocouche
Température du processus	Relativement basse	Elevée
Réversibilité	Réversible	Irréversible

I.3.3 Mécanisme d'adsorption

Le transfert de la phase liquide contenant l'adsorbat (molécules d'adsorbat) vers la phase solide (adsorbant) et la rétention du soluté à la surface de l'adsorbant peuvent être divisés en quatre étapes selon la figure I.12.

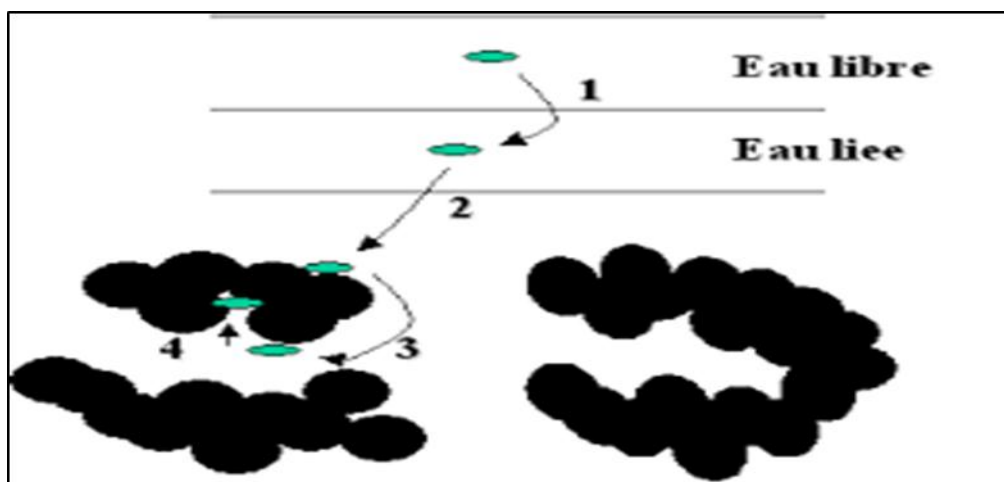


Figure I.12. Déplacement du soluté lors de son adsorption

Tel que les étapes de déplacement sont :

- Etape 1 : transfert de particule (très rapide).
- Etape 2: déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact de l'adsorbant (rapide).
- Etape 3 : diffusion à l'intérieur de l'adsorbant sous l'influence du gradient de concentration (lente).
- Etape 4 : adsorption dans un micropore (très rapide) [46].

I.3.4. Les facteurs influençant l'adsorption

Pour analyser et concevoir un processus d'adsorption, il est essentiel de comprendre l'équilibre d'adsorption, qui est l'information clé. Cet équilibre est régi par plusieurs paramètres et toute modification externe peut le déplacer [47].

I.3.4.1. Nature et caractéristiques de l'adsorbant

Théoriquement tous les matériaux sont des adsorbants potentiels mais seuls ceux dont la capacité d'adsorption est importante sont dignes d'intérêt. Cette capacité est liée à la surface spécifique, la structure et à la porosité du matériau.

➤ ***La surface spécifique***

La surface spécifique ou aire massique (en m^2/g) d'un matériau est la surface totale accessible aux molécules d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant ; elle comprend la surface externe ainsi que la surface interne.

➤ ***La polarité***

Certains adsorbants présentent une forte polarité et d'autres non. Un soluté polaire est fortement adsorbé à partir d'un solvant non polaire par un adsorbant polaire.

➤ ***La structure***

Deux grandes classes d'adsorbants sont distinguées selon leur structure :

- Les adsorbants homogènes dont la structure poreuse s'étale sur toute l'échelle d'un grain (tels que les charbons actifs).
- Les adsorbants hétérogènes dont les grains sont constitués de microparticules d'adsorbant homogène , agglomérées par un liant (telles que les zéolithes).

I.3.4.2. pH de la solution

L'influence du pH sur le taux d'adsorption se traduit par la nature des forces de liaisons « adsorbant-adsorbat » mises en jeu, comme par exemple les forces de Van Der Waalset les forces coulombiennes.

I.3.4.3. Température du milieu

Dans le processus d'adsorption, la température peut affecter les caractéristiques des adsorbants, la stabilité de l'adsorbat et l'interaction adsorbat-adsorbant. De plus, les paramètres thermodynamiques aident à estimer la caractéristique du processus d'adsorption telle que la nature exothermique ou endothermique, spontanée ou aléatoire et signifient également la favorabilité de la température dans le processus d'adsorption.

En outre, le phénomène d'adsorption dépend également de la force ionique de la solution aqueuse, des concentrations de l'adsorbant et de l'adsorbat, et de la présence de co-adsorbants [47].

I.3.5. Classification des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sur les solides ont été classées par l'IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry) en cinq classes (La figure I.13) On cite quelque type d'isothermes: [50] [51] [48, 49], dont les plus importantes sont les suivantes :

- ✓ La forme de l'isotherme.
- ✓ L'existence de palier sur les isothermes.
- ✓ Le type d'adsorption.
- ✓ L'orientation des molécules adsorbées.

I.3.5.1. Type I

Isotherme dite « de Langmuir ». Le type d'isotherme le plus simple a été défini par Langmuir. La surface du solide adsorbant est assimilée à un nombre de sites d'adsorption Définis. Les sites sont occupés au fur et à mesure par les composés adsorbables présents en Solution jusqu'à la formation d'une monocouche de molécules occupant les sites disponibles Du matériau adsorbant. Quand tous les sites d'adsorption du matériau sont occupés, L'augmentation de la concentration d'adsorbat en solution n'augmentera pas la quantité Adsorbée ; la quantité maximale adsorbée est atteinte. Il y a apparition d'un plateau sur la

Courbe isotherme, indiquant la saturation de l'adsorbant.

I.3.5.2. Type II

Adsorption multicouche (ou multilayer), représente de nombreux cas. Le point B Est considéré comme le point où la monocouche est atteinte. Contrairement à l'isotherme décrite par Langmuir, dans ce cas, une fois la monocouche atteinte, si la concentration D'adsorbat augmente il y a formation d'une nouvelle couche recouvrant la première couche adsorbée.

I.3.5.3. Type III

Cette isotherme est observée lors de l'adsorption de certains gaz sur des solides. Elle traduit une énergie d'adsorption égale ou plus petite que l'énergie de liquéfaction du gaz (ex : azote adsorbé sur de la glace).

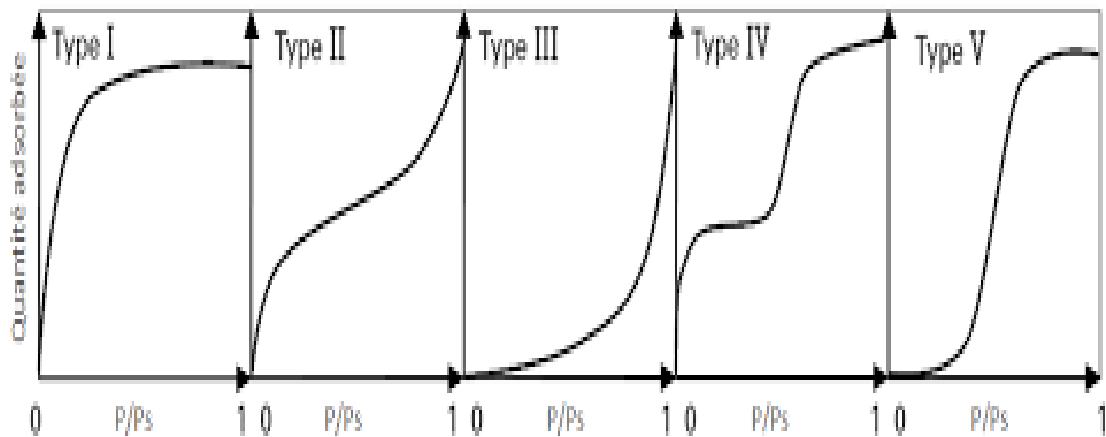


Figure I.13. Classification des isothermes d'équilibre d'adsorption selon leur allure [51]

I.3.6. Modèles des isothermes d'adsorption

De nombreuses équations ont été introduites au fil des années pour modéliser les isothermes d'adsorption. Certaines d'entre elles ont gagné de l'importance du fait de leur simplicité ou de leur utilisation ubiquitaire [40].

I.3.6.1. Isotherme de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono moléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant. C'est un modèle simple qui est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies.

- l'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini.

- Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins.
- La réaction d'adsorption est réversible [54, 55].

Il est décrit par l'expression suivante :

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_m} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{Eq.I.1})$$

Avec :

C_e : concentration d'adsorbât à l'équilibre, exprimé en (mg/l)

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

q_m : capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/l)

k_l : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption [56].

I.3.6.2. L'isotherme de Freundlich

Ce modèle a été présenté en 1926 et repose sur les hypothèses suivantes [25] :

- ✓ Les sites actifs ont des niveaux d'énergie différents.
- ✓ Chaque site actif peut fixer plusieurs molécules.
- ✓ Le nombre de sites actifs n'est pas déterminé.

Il est décrit par l'équation suivante [51] :

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (\text{Eq.I.2})$$

Avec :

q_e : quantité de substance adsorbée par unité de masse de solide (mg/g).

C_e : concentration d'adsorbât à l'équilibre (mg/g).

K_F : constantes de Freundlich qui dépendent respectivement de la nature de l'adsorbât et de l'adsorbant.

A ce modèle l'adsorption est localisée sur des sites bien définis qui possèdent la même énergie, les molécules adsorbées n'ont pas d'interaction entre elle, l'adsorption s'effectue dès le début en plusieurs couches, les molécules adsorbées dans la première couche servent de sites d'adsorption pour les molécules de la deuxième couche et ainsi de suite [57].

I.3.6.3. Modèle de Temkin

Selon Temkin, la diminution 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, en particulier pour des taux de recouvrement faibles et moyens. Cette linéarité est caractérisée par une constante de Temkin qui représente l'enthalpie d'adsorption moyenne [58] due à l'hétérogénéité de la surface et à la répulsion entre espèces adsorbées sur la surface uniforme.

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

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (\text{Eq.I.3})$$

Avec :

q_e : Quantité d'adsorption à l'équilibre (mg/ g).

C_e : Concentration d'adsorbât à l'équilibre (mg/ l).

B : Constante de Temkin.

I.3.7. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Le transfert de matière à l'interface liquide-solide, où se trouvent toutes les résistances au transfert de matière, détermine la cinétique du phénomène d'adsorption [59]. Nous allons présenter ici les modèles théoriques les plus couramment utilisés [47] pour étudier la cinétique d'adsorption :

I.3.7.1. Modèle de pseudo premier ordre

Le modèle de pseudo premier ordre a été proposé par Lagergren. Ce modèle cinétique suppose que la vitesse d'adsorption à un instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la quantité adsorbée à l'instant [60].

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 \frac{t}{2.303} \quad (\text{Eq.I.4})$$

q_t : Quantité de soluté adsorbé au temps t (mg/g).

q_e : Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg/g).

k_1 : Constante cinétique (min^{-1}).

I.3.7.2. Modèle de pseudo deuxième ordre

En utilisant ce modèle, il est possible de caractériser la cinétique d'adsorption en supposant une adsorption rapide du soluté sur les sites d'énergie élevée et une adsorption relativement lente sur les sites d'énergie faible [61].

La quantité adsorbée q_e et la constante de vitesse K_2 (g/mg.min) peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe t/q_t en fonction de t .

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

I.3.7.3. Modèle de la diffusion intra particule

En général, le processus d'adsorption par les solides poreux comprend généralement quatre étapes, qui sont les suivantes [62] :

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

$$q_t = k_{id} t^{0,5} + C \quad (\text{Eq.I.6})$$

I.3.8. Grandeurs thermodynamiques

Les variations de l'énergie libre de Gibb's (ΔG°), de l'enthalpie (ΔH°) et de l'entropie (ΔS°) sont des paramètres thermodynamiques standards qui permettent de fournir des indications sur la nature, la faisabilité de l'adsorption, sur la base des conditions d'adsorption dépendantes de la température. L'enthalpie libre (ΔG°) est estimée par la relation de Gibbs suivante :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (\text{Eq.I.6})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ \quad (\text{Eq.I.7})$$

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

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (\text{Eq.I.8})$$

Ou : R est la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}$), K_d est le Coefficient de distribution à la température T (K).

I.4. Les colorants

I.4.1. Généralités

Un colorant est une substance, qu'elle soit d'origine naturelle ou synthétique, qui possède la capacité de teindre une surface de manière permanente en s'y attachant [63]. Les colorants sont constitués de molécules complexes comprenant deux éléments essentiels : les chromophores, responsables de la couleur, et les groupes auxochromes, qui intensifient la couleur et améliorent l'affinité du colorant avec les fibres textiles[64].

Les groupes chromophores sont des composés organiques aromatiques et insaturés qui absorbent fortement la lumière dans le spectre visible ou ultraviolet, grâce aux électrons qu'ils contiennent. Ces électrons sont responsables de la transition électronique de l'état fondamental vers l'état excité [65]. En règle générale, un colorant est constitué d'un agencement de groupes chromophores, de groupes auxochromes et de noyaux aromatiques tels que des cycles benzéniques, des anthracènes, etc... [66]. Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont représentés dans le tableau I.2.

Tableau I.2. Principaux groupes chromophores et auxochromes [67]

Groupes chromophores	Groupe 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

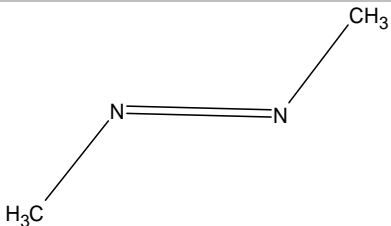
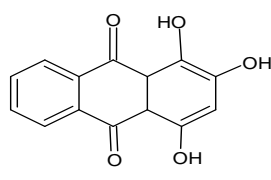
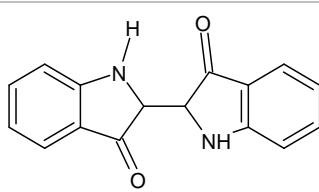
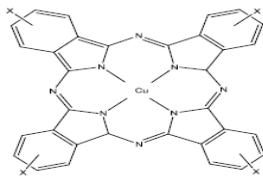
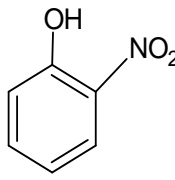
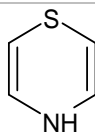
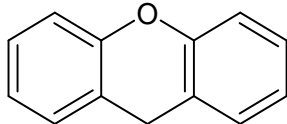
I.4.2. Classifications des colorants

Il existe plusieurs façons pour la classification des colorants commerciaux. Ils sont classés selon leur structure, leur couleur et leurs méthodes d'application. Toutefois, en raison de la complexité de la nomenclature de la couleur à partir de la structure chimique, la classification basée sur les méthodes d'application est souvent favorable [68].

I.4.2.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore (tableau I.3).

Tableau I.3. Classification chimique des colorants [69]

colorants	Caractéristique	structure
azoïques	Ces composés colorants contiennent un groupe -N=N- comme chromophore. Environ la moitié des colorants commerciaux sont des composés azoïques mono, di, tri ou même poly-azoïques. Ces composés organiques présentent une grande résistance à la biodégradation.	
anthraquinoniques	Ce type de colorants, considéré le plus important après le type azoïque, dérivé d'un hydrocarbure « anthracène », est constitué de trois noyaux benzéniques accolés. Le chromophore est un noyau quionique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.	
Indigoïdes	Ce groupe tire leur nom de l'indigo dont il dérive. Tous les indigoïdes présentent la disposition de groupement d'atomes entre deux noyaux hétérocycliques. Auront lieu les effets hypochromes (changement de couleur de l'orange vers le turquoise)	
Phtalocyanines	Ils ont une structure complexe reposent sur l'atome central de cuivre et sont assimilables aux colorants de cuve. Employés dans l'industrie des pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles.	
Nitrés et nitrosés	Colorants très limités en nombre et relativement anciens qui restent jusqu'à ce jour encore très utilisés du fait de leur prix très modéré. Il est justifié par la simplicité de leur structure moléculaire (présence d'un groupe nitro (-NO ₂) en position ortho et d'un groupement électrodonneur (-OH, -NH ₂)).	
Thiazines	Présence d'un anneau de Quatre carbones, un azote et un atome de soufre	
Xanthènes	Intense fluorescence. Marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines.	

I.4.2.2. Classification tinctoriales

a. Les colorants acides

Ils reçoivent ce nom en raison de leur utilisation courante dans des bains acides. Ces colorants sont principalement utilisés pour teindre la laine et la soie en raison de leur affinité élevée pour les fibres protéiniques. Cependant, ils sont également utilisés pour teindre des polyamides et des fibres acryliques. Un nombre très restreint de ces colorants ont la propriété de teindre le coton dans un bain neutre ou alcalin, en présence de sels neutres tels que le chlorure ou le sulfate de sodium.

Les colorants acides sont caractérisés par la présence dans leur molécule d'un ou de plusieurs groupes acides tels que $-SO_3H$ (acide sulfonique) ou $-COOH$ (acide carboxylique). Ils se présentent le plus souvent sous forme de sels de sodium ou de potassium.

La fixation des colorants acides sur les fibres se fait par réaction chimique. Dans un bain acide ($pH \leq 4,8$), la fibre F réagit comme une base [65].

b. Les colorants basiques

Ces colorants sont des sels d'acides organiques qui se distinguent par la présence d'un ou plusieurs groupes basiques (groupe amine, NH_2) qui peuvent être substitués ou non. Ils sont utilisés pour la teinture de la laine, de la soie et de certaines fibres synthétiques dans des bains neutres Les colorants réactifs Ils appartiennent essentiellement aux familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine. Ils renferment des groupements qui réagissent chimiquement avec la cellulose, la laine, la soie et les polyamides, avec établissement d'une liaison covalente entre le substrat et le colorant [70].

c. Les colorants direct

Ces colorants sont également connus sous le nom de colorants réactifs. Ils représentent une catégorie essentielle de produits utilisés pour la teinture du coton et d'autres fibres cellulosiques, que ce soit dans des bains neutres ou légèrement alcalins. Les colorants au chrome. Ce sont des colorants acides généralement utilisés pour la teinture de la laine mais peuvent être également appliqués sur coton et sur polyamide.

d. Les colorants métallifères

Ils dérivent des colorants au chrome et constituent de véritables complexes colorant-métal. Ils peuvent teindre les fibres de laine et les fibres de polyamide.

I.4.3. Utilisation des colorants

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

- ✓ Pigments (industrie des matières plastiques).
- ✓ Encre, papier (imprimerie).
- ✓ Colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire).
- ✓ Pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment).
- ✓ Colorants capillaires (industrie des cosmétiques).
- ✓ Colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique).
- ✓ Carburants et huiles (industrie automobile etc..).
- ✓ Colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants Textiles à usage médical etc. [71].

I.4.4. Colorant étudié : Vert Malachite

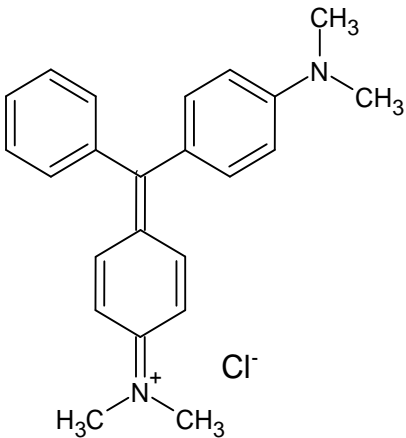

I.4.4.1. Définition

Le terme "Vert Malachite" tire son origine du carbonate minéral connu sous le nom de malachite, également connu comme "vert d'aniline" ou "vert du diamant B" [72]. Il s'agit d'un colorant de classe chimique triphénylméthane qui présente des propriétés cationiques (ou basiques).

I.4.4.2. Structure et propriétés physicochimiques

Le vert malachite (VM) est considéré comme un colorant de triphénylméthane dans l'industrie des colorants et est également utilisé dans l'industrie des pigments. Le tableau suivant résume quelques propriétés physicochimiques du colorant vert malachite.

Tableau 1.4. Tableau d'identification du colorant vert malachite

VERT MALACHITE	
IDENTIFICATION	
Structure	 
Apparence	Cristaux vert foncé, inodore
Couleur	Bleu-vert
Propriétés chimiques	
Formule brute	$C_{23}H_{25}ClN_2$
Masse Molaire (g/mol)	927,00 g/mol
Solubilité	40 g.l ⁻¹ à 25 °C dans l'eau
pH	5.05
λ max (nm)	617
pKa	10

I.4.4.3. Utilisation

Le colorant vert malachite (VM) est une substance organique couramment utilisée comme colorant pour divers matériaux tels que la soie, le cuir, la laine, le jute, le coton et le papier. En plus de son utilisation comme colorant, le vert malachite est également employé comme colorant alimentaire, additif, désinfectant médical et anthelminthique. Toutefois, son utilisation en tant qu'agent antimicrobien dans l'aquaculture est controversée en raison des risques potentiels pour la santé des consommateurs de poisson traité [73].

I.4.4.4. Toxicité

Le vert malachite est aujourd'hui un composé très controversé en raison des risques qu'il fait peser sur les consommateurs de poisson transformé, ses effets délétères sur le système immunitaire, le système reproducteur et ses propriétés génotoxiques et cancérigènes sont très préoccupants.

- Sa consommation par voie orale est hautement risquée, car elle entraîne des effets néfastes sur des organes vitaux tels que le foie, les branchies, les reins, l'intestin, les gonades et les cellules gonadotropes de l'hypophyse, et réduit considérablement la fertilité. De plus, la présence d'azote dans sa structure en fait une substance dangereuse et potentiellement cancérigène [74].
- Le vert malachite, lorsqu'il entre en contact avec la peau ou les yeux, provoque une irritation caractérisée par des rougeurs et des douleurs [75].
- Les propriétés de cette substance rendent son élimination des solutions aqueuses particulièrement difficile [76].

Chapitre II
Matériels et
Méthodes

Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les éléments essentiels de notre étude, ainsi que les procédures expérimentales que nous avons suivies pour mener à bien notre recherche. D'autre part, nous examinerons différentes techniques de caractérisation des matériaux adsorbants.

Ce chapitre aborde, dans la première partie, le protocole expérimental utilisé pour la préparation de l'alginate des billes sphériques à base de zéolithe et de MCM-41, ainsi que les techniques de caractérisations utilisées pour la caractérisation de nos matériaux, tels que le pHpzc, la Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et le microscope électronique à balayage (MEB). Enfin nous présenterons les protocoles expérimentaux des tests d'adsorption du colorant par nos adsorbants.

II.1. Protocole expérimental de préparation des billes sphérique

Les billes sphériques des adsorbants à base d'alginate de sodium-zéolithe ou MCM-41 ont été préparées selon le protocole suivant : 2 g de l'alginate de sodium a été dissous dans 100 ml d'eau distillée sous agitation jusqu'à ce que la solution soit homogène. Ensuite, on ajoute séparément 1 g de solide (zéolithe ou MCM-41) dans la solution de l'alginate sous agitation pendant 2 heures. Les solutions obtenues ont été aspirées par une seringue et déposés goutte à gouttes dans la solution de chlorure de calcium (2%), en agitant doucement pour éviter que les billes ne collent entre elles. Les billes sphériques sont maintenues à température ambiante pendant 24 h dans une solution de CaCl_2 , ensuite, filtrés et lavé à l'eau distillée pour éliminer le CaCl_2 résiduel et entreposer dans l'eau distillé. Les billes composites obtenues sont nommées : ALG-ZSM-5 et ALG-MCM-41. Le protocole expérimental de la préparation des billes sphériques à base d'alginate- matériau poreux est illustré dans la figure II.1 suivante :

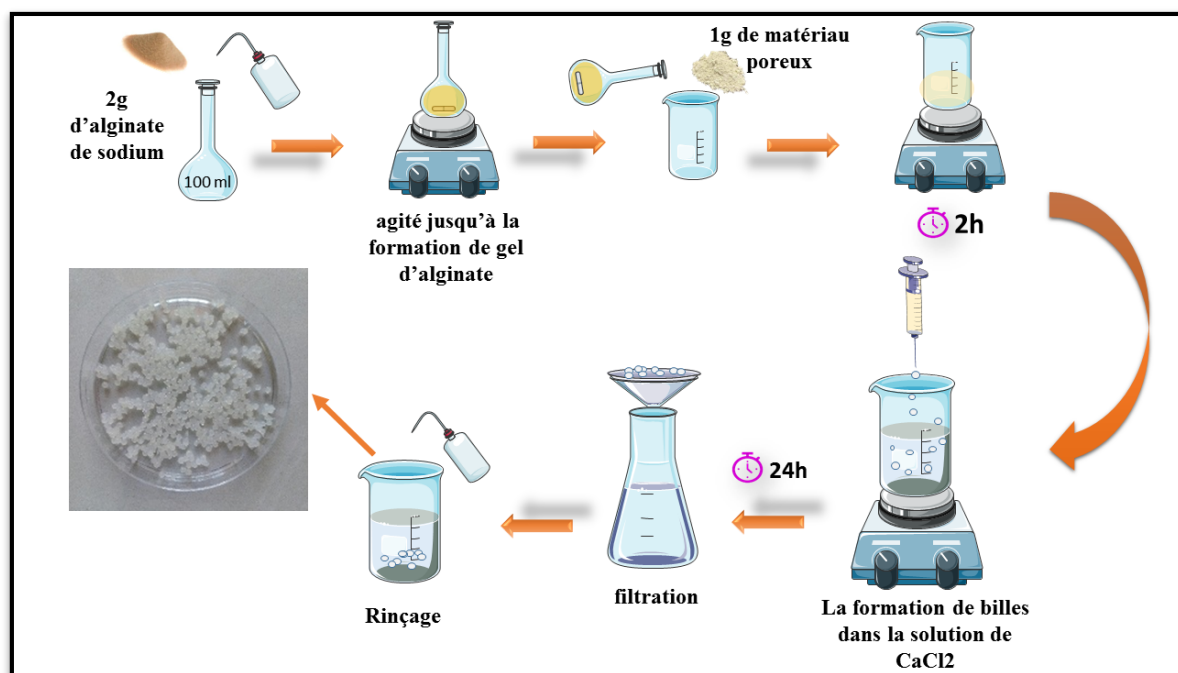


Figure II.1. Le protocole expérimental de la préparation des billes sphériques à base d'alginate- matériau poreux

II.2. Les techniques de caractérisations

Dans nos recherches, les différentes techniques physico-chimiques utilisées pour caractériser nos échantillons sont : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, Microscopie électronique à balayage et le point de charge nulle pH_{PZC} .

II.2.1. La spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique analytique largement utilisée pour étudier les liaisons chimiques et les vibrations moléculaires dans les matériaux poreux. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-FT), est la méthode la plus couramment utilisée. Elle offre une excellente résolution spectrale et permet d'obtenir des spectres infrarouges détaillés et précis.

II.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie utilisée pour visualiser des échantillons à une échelle microscopique. Elle utilise un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon pour produire des images en haute résolution. La MEB permet d'observer la topographie de l'échantillon, ainsi que des détails structuraux à l'échelle nanométrique. Elle est largement utilisée dans de nombreux domaines tels que la

recherche scientifique, la caractérisation des matériaux, l'analyse des défaillances, et bien d'autres applications.



Figure II.2. Appareil de Microscopie électronique à balayage

II.2.3. Point de charge nulle pH_{pzc}

Le point de charge nulle (pH_{pzc}) est le pH auquel la surface du solide atteint une charge électrique neutre.

Dans une série des flacons, chacun contenant 20 ml de chlorure de sodium NaCl de concentration 0,01M. Les solutions de NaCl sont ajustées à des pH entre 2 à 11 par addition de solution de HCl ou NaOH (0,1 M). Ensuite on introduit une masse de 0,5 g des billes sphériques dans chaque flacon. Les suspensions doivent être maintenues en agitation pendant 24h, et le pH final est enfin déterminé. Les résultats du point de charge nulle (pH_{pzc}) des adsorbants sont présentés sur la figure.III.1.

II.3. Elimination du colorant VM par adsorption

L'objectif de ce travail est de décrire le processus d'adsorption du colorant vert malachite sur des billes sphériques à base d'alginate-zéolithe ou MCM-41. Les essais ont été réalisés à température ambiante dans un agitateur secoueur de type ROTABAIT 3000974 avec une vitesse d'agitation de 150 tr/min (figure II.3).

Afin de démontrer le processus d'adsorption du colorant VM sur ALG-ZSM-5 et ALG-MCM-41, on a étudié les différents paramètres tels que le temps de contact, la masse de l'adsorbant, le pH de la solution, la concentration de l'adsorbat et la température. L'étude cinétique et la modélisation des isothermes d'adsorption du colorant VM sur nos adsorbants ont également été étudiées.



Figure II.3. Image photographique d'agitateur secoueur.

II.3.1. Courbe d'étalonnage

La méthode utilisée pour établir la courbe d'étalonnage de VM consiste à préparer d'une solution mère de 50 mg/l du vert malachite. A partir de cette solution mère, nous avons préparé par dilutions successives, une série de solutions filles de concentrations variées de 0,1 à 10 mg/l. 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 à la longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 617$ nm.

II.3.2. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie d'absorption UV-Visible utilise pour mesurer la quantité de lumière absorbée par une solution à différentes longueurs d'onde dans la plage UV et visible.

Le spectre d'absorption en UV-visible du vert de malachite a été obtenu par un Balayage spectral entre 300 et 640 nm, d'une solution de colorant à 1 mg/l. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre de type UNICOM-UV 300.

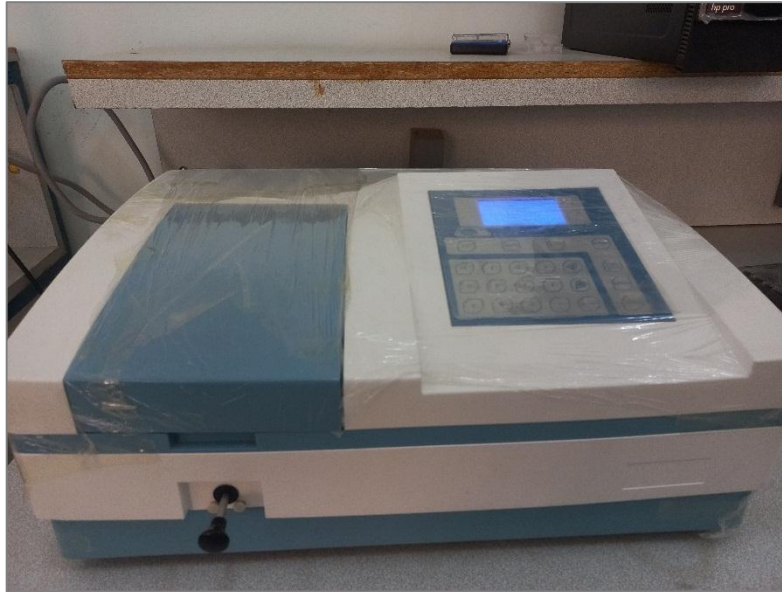


Figure II.4. Image photographique du Spectroscopie d'absorption UV

Le principe de cette technique repose sur la loi de Beer-Lambert, qui établit une relation linéaire entre l'absorbance d'une solution et la concentration de la substance qu'elle contient.

$$A = \text{Log} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon \cdot C \cdot l \quad (\text{Eq.II.1})$$

Avec :

A : Absorbance.

I : Intensité du faisceau émergeant.

I_0 : Intensité du faisceau incident.

ϵ : Coefficient d'absorption dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ($\text{l.cm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$).

C : Concentration massique du composé dosé (mg/l).

l : épaisseur de la cuve (1 cm).

II.3.3. Principaux facteurs influençant l'adsorption

II.3.3.1. Effet du temps de contact

Les essais d'adsorption ont été réalisés en système batch à température ambiante selon le protocole suivant : 10 ml du colorant vert malachite à une concentration de 30 mg/l est mis en contact à 2 g de l'adsorbant pendant 5 heures avec une vitesse d'agitation de 150 tr/min. Ensuite, les mélanges obtenus sont simplement séparés puis analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde (λ max = 617nm).

II.3.3.2. Effet du pH

Le pH est un facteur important dans le processus d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption.

Le pH initial du colorant VM est varié entre 2 et 10, afin d'ajuster le pH des solutions, en utilisant une solution de soude NaOH à 0,1 M ou une solution d'acide sulfurique H₂SO₄ à 0,1 M. Les solutions de VM obtenus sont aspirées par une seringue puis analysées par un spectrophotomètre à la longueur d'onde d'absorption maximale égale à 617nm.

II.3.3.3. Effet de masse

Pour une adsorption efficace, il est important de considérer la masse de l'adsorbant, qui joue un rôle clé dans la capacité d'adsorption. Afin d'étudier l'effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption, des expériences ont été effectuées à différentes masses des adsorbants 0,05, 0,1, 0,5, 1, 2, 3, 3,5 et 5 g. Une quantité de l'adsorbant est mis en contact avec 10 ml de la solution du colorant (30 mg/l) à température ambiante. Enfin, les solutions de VM sont aspirées par une seringue pour mesurer la concentration résiduelle du colorant VM par spectrophotomètre UV.

II.3.3.4. Effet de concentration initiale

L'importance de la capacité d'adsorption du colorant VM dépend grandement de la concentration initiale de ce colorant. Afin d'examiner son effet, nous avons pris en compte les concentrations initiales du colorant VM suivantes : 2, 6, 10, 15, 20, 30, 50, 100 et 150 mg/l. Dans des flacons fermés en verre et soumis à des vitesses d'agitation de 150 tr/min à l'aide d'un secoueur mécanique.

II.3.3.5. Effet de la température

Des études ont également été menées pour examiner l'impact de la température sur la capacité d'élimination du colorant VM. Les expériences ont été réalisées dans un intervalle de température allant de 20 à 75 °C dans un secoueur thermostat pour préserver la température désirée constante. Enfin, le mélange de colorant VM obtenus est séparé, puis analysé par spectrophotomètre UV.

Les équations suivantes permettent de calculer facilement la quantité adsorbée et le rendement dans tous les tests d'adsorption :

- Quantité adsorbée

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (\text{Eq.II.2})$$

- Rendement

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eq.II.3})$$

q_e : La quantité adsorbée par unité de l'adsorbant (mg/g).

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

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

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

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

Chapitre III
Résultats et
Discussions

Introduction

Ce chapitre est focalisé sur l'étude de l'activité et du potentiel des matériaux composites microporeux et mésoporeux dans l'élimination du colorant cationique vert malachite (VM) par le procédé d'adsorption en batch. Plusieurs paramètres ont été étudiés à savoir le temps de la mise en équilibre, le pH, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale du colorant et la température. Les isothermes d'adsorption ont été modélisées à l'aide de trois modèles empiriques : le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich et le modèle de Temkin.

L'étude cinétique a également été modélisée à l'aide de trois modèles empiriques à savoir : le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire. Enfin, une étude thermodynamique a été discutée.

III.1. Caractérisation physico-chimique des matériaux poreux

La caractérisation physico-chimique se révèle être une étape incontournable. En effet, pour toute utilisation d'un produit dans une application donnée, il est primordial que celui-ci possède des propriétés appropriées et des performances spécifiques. C'est pourquoi il est essentiel de vérifier si les caractéristiques identifiées du produit sont conformes aux exigences de l'application envisagée. Cette évaluation permet de déterminer si le produit répondra aux attentes et aux exigences de performance requises, assurant ainsi sa pertinence dans le contexte d'utilisation prévu.

III.1.1. Détermination du point de charge nulle

Le pH du point de charge nulle (pHpzc), est le pH à partir duquel une surface chargée présente une charge nette égale à zéro. Ce paramètre joue un rôle important dans le domaine d'adsorption, ainsi dans l'interface solide-liquide pour connaître le mécanisme d'adsorption entre les molécules de polluant et la surface du solide étudié. Il est utilisé pour déterminer la charge de surface neutre et pour indiquer les différentes interactions électrostatiques entre la surface solide et les espèces chimiques ou les molécules des polluants présentes dans la solution. Dans notre cas, la connaissance du pHpzc des différents adsorbants permet de déterminer leurs caractères acides et/ou basiques des adsorbants.

Dans cette méthode, le principe de base est de tracer une courbe qui représente la variation du $(pH_f - pH_i) = f(pH_i)$. Ensuite, le pHpzc est déterminée en identifiant le point d'intersection de cette courbe.

Les résultats obtenus de cette méthode sont illustrés sur la figure III.1.

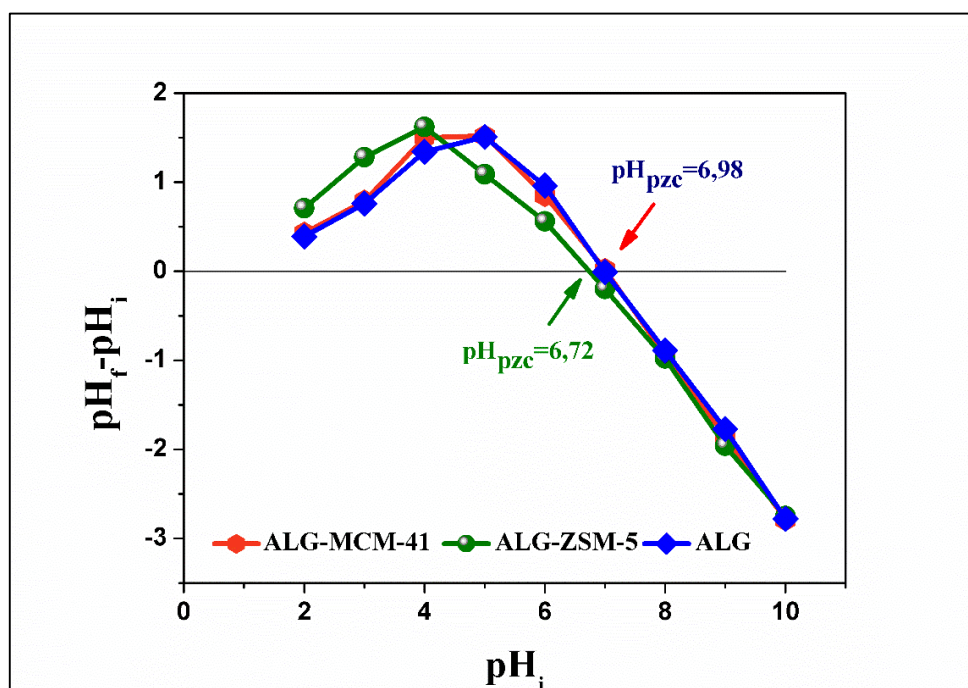


Figure III.1. Détermination du point de charge nulle des adsorbants

L'analyse de ces courbes indique clairement que le point de charge nulle (pH_{pzc}) est égal à 6,98 pour les adsorbants l'alginate (ALG) et ALG-MCM-41, et pour l'adsorbant ALG-zéolithe est égal à 6,72 (Fig.III.1). En effet, la surface de l'adsorbant est neutre lorsque le $pH = pH_{pzc}$. Elle est chargée négativement lorsque le pH est supérieur au pH_{pzc} et devient positivement chargée dès que le pH est inférieur à celui du pH_{pzc} [77].

III.1.2. Spectroscopie IR

Dans cette étude, les spectres infrarouges ont été réalisés à l'aide d'un Spectromètre Perkin Elmer Spectrum ES Version 10.5.2. Les spectres Infrarouges des solides sont enregistrés à température ambiante dans une gamme vibrationnelle allant de 450 à 4000 cm^{-1} . Le spectre IR-TF de l'adsorbant alginate (ALG) est présenté dans la figure III.2.

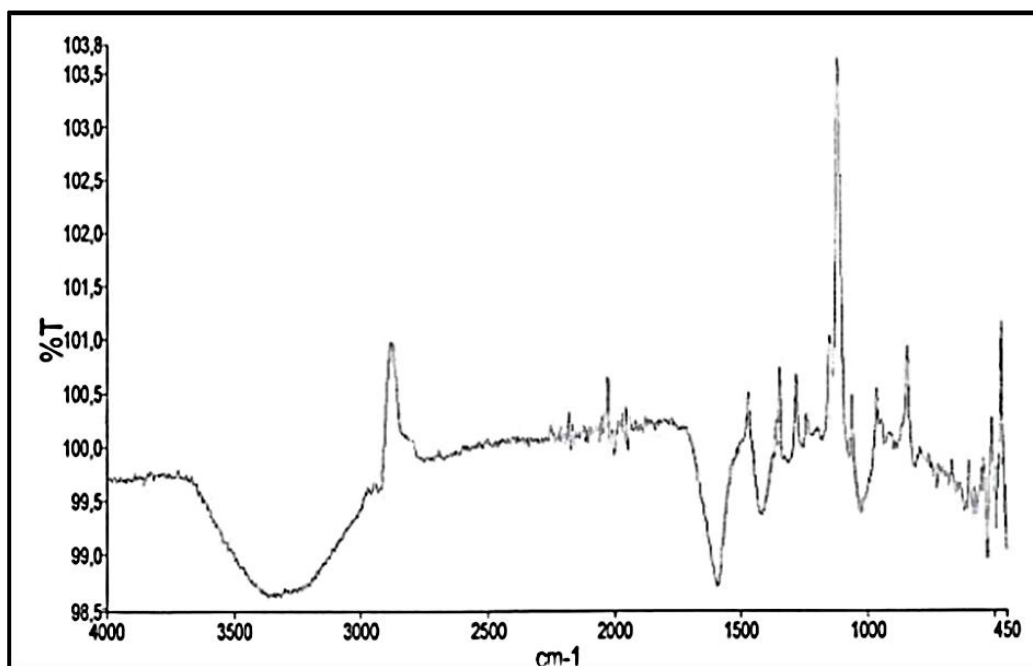


Figure III.2. Spectre IR-TF de l'adsorbant Alginate (ALG)

Les principales caractéristiques de l'adsorbant alginate (ALG) [78, 79] sont illustrées dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Bandes caractéristiques du spectre infrarouge de l'adsorbant ALG

Bande Caractéristique	Groupement	Bande d'absorption (Cm ⁻¹)
vibration d'élongation de l'eau	-OH	3432
vibration d'élongation asymétrique	-COO⁻	1612
vibration d'élongation symétrique	-COO⁻	1421
vibration d'élongation	C-C	1610
Bande	C-O	1162

Les spectres IR-TF des matériaux MCM-41, ZSM-5, ALG-MCM-41 et ALG-ZSM-5 sont représentés dans les Figures III.3, III.4, III.5 et III.6. Ces spectres montrent un nombre de bandes d'absorption caractéristiques de ces matériaux [40, 80, 81].

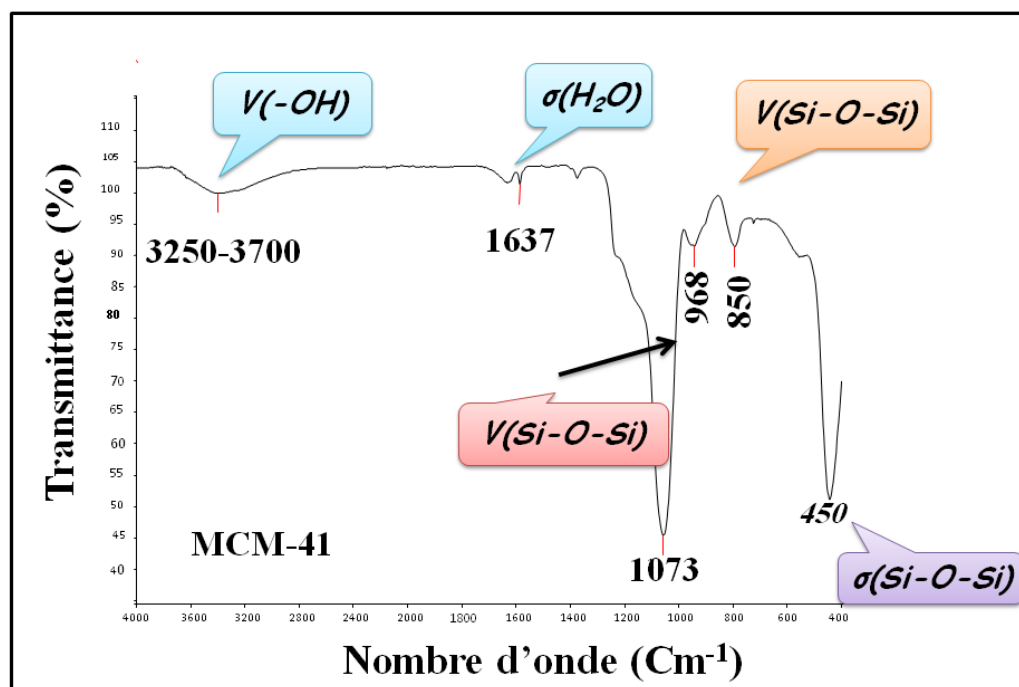


Figure III.3. Spectre IR-TF de matériau mésoporeux MCM-41

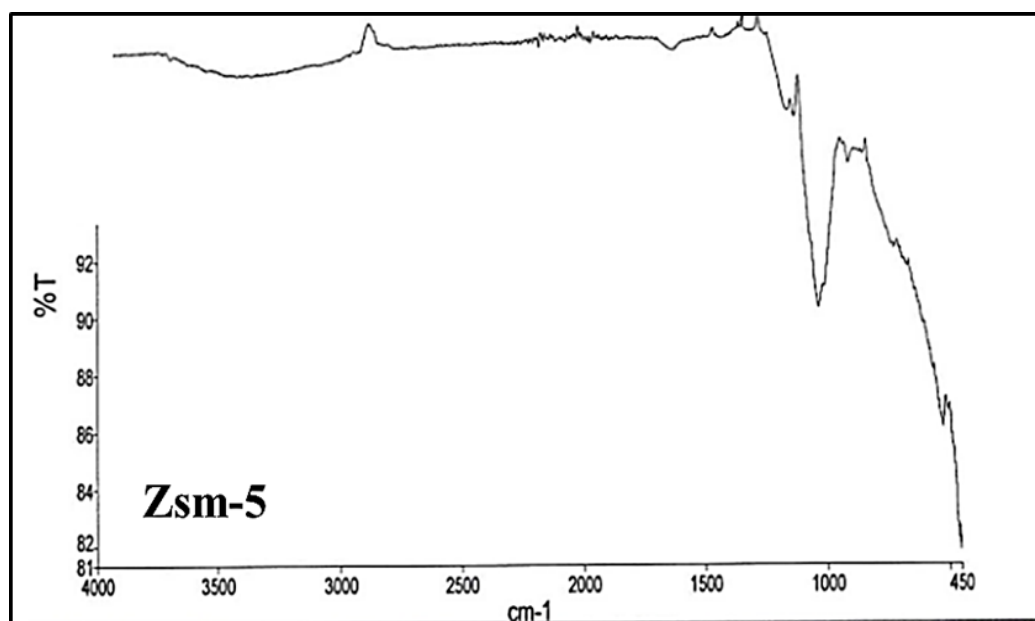


Figure III.4. Spectre IR-TF de matériau microporeux de type ZSM-5

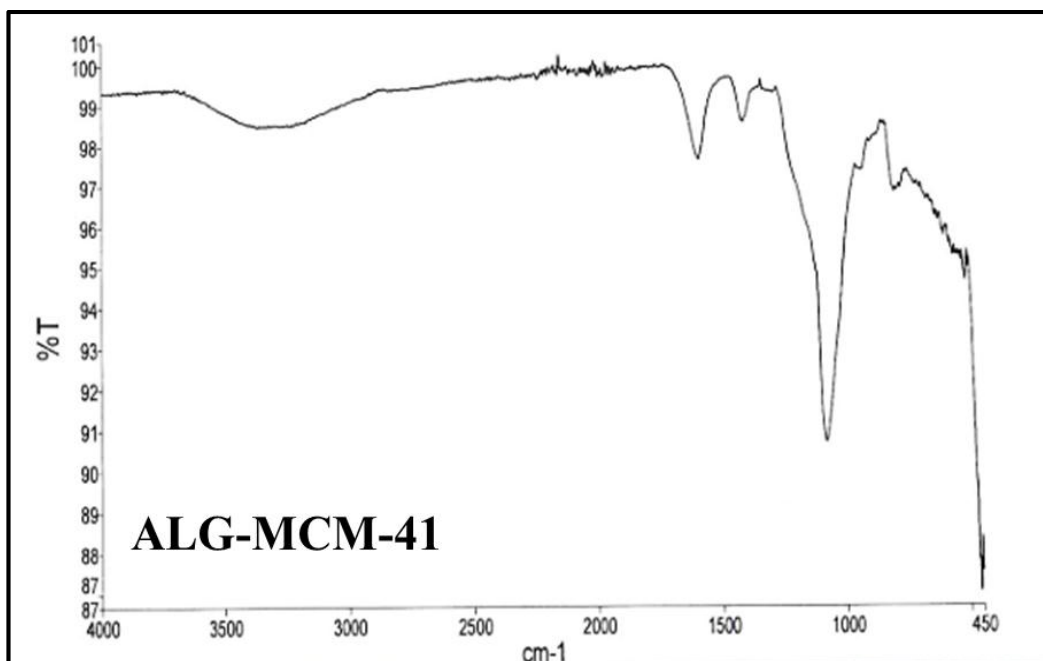


Figure III.5. Spectre IR-TF de l'adsorbant ALG-MCM-41

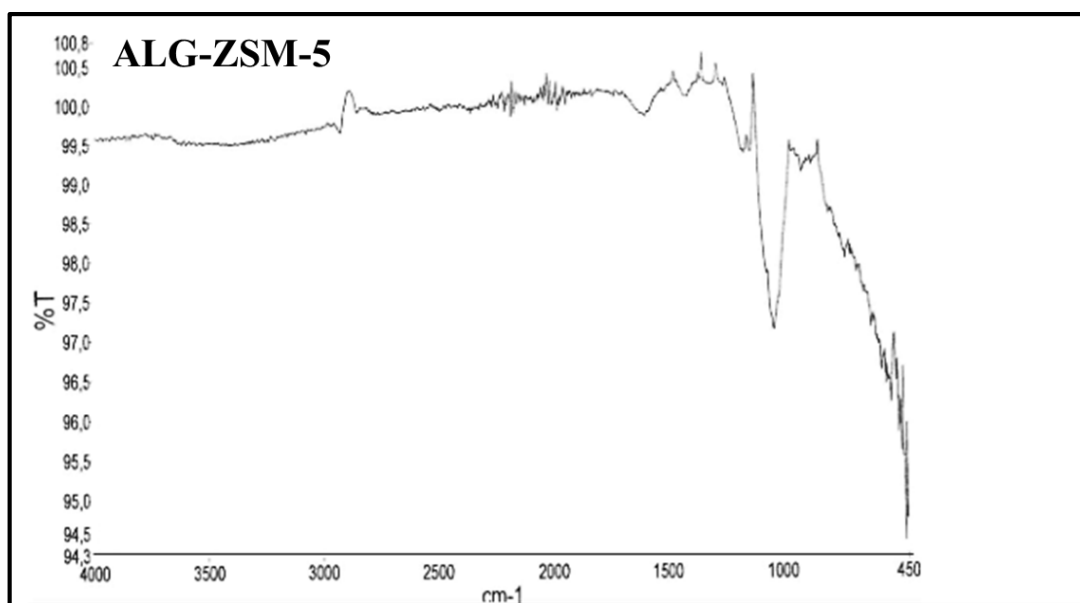


Figure III.6. Spectre IR-TF de l'adsorbant ALG-ZSM-5

Les principales caractéristiques des matériaux ZSM-5, MCM-41, ALG-ZSM-5 et ALG-MCM-41 sont illustrées dans le tableau suivant :

Tableau III.2. Bandes caractéristiques du spectre infrarouge des matériaux ZSM-5, MCM-41, ALG-ZSM-5 et ALG-MCM-41

Bande Caractéristique	Groupement	Bande d'absorption (Cm ⁻¹)
vibration d'élongation de l'eau et des groupes silanols	-OH	3000-3700
Déformation hors du plan de la molécule d'eau	-OH	1600-1640
vibration d'élongation asymétrique	Si-O-Si	1050-1100
vibration d'élongation asymétrique	Si-O-Si	850-890
Vibration de déformation	Si-O-Si	450-460

Le spectre IR-FT du colorant VM est présenté dans la figure III.7. Les groupements fonctionnels des bandes d'absorption du colorant VM [81, 82] sont indiqués dans le tableau III.3.

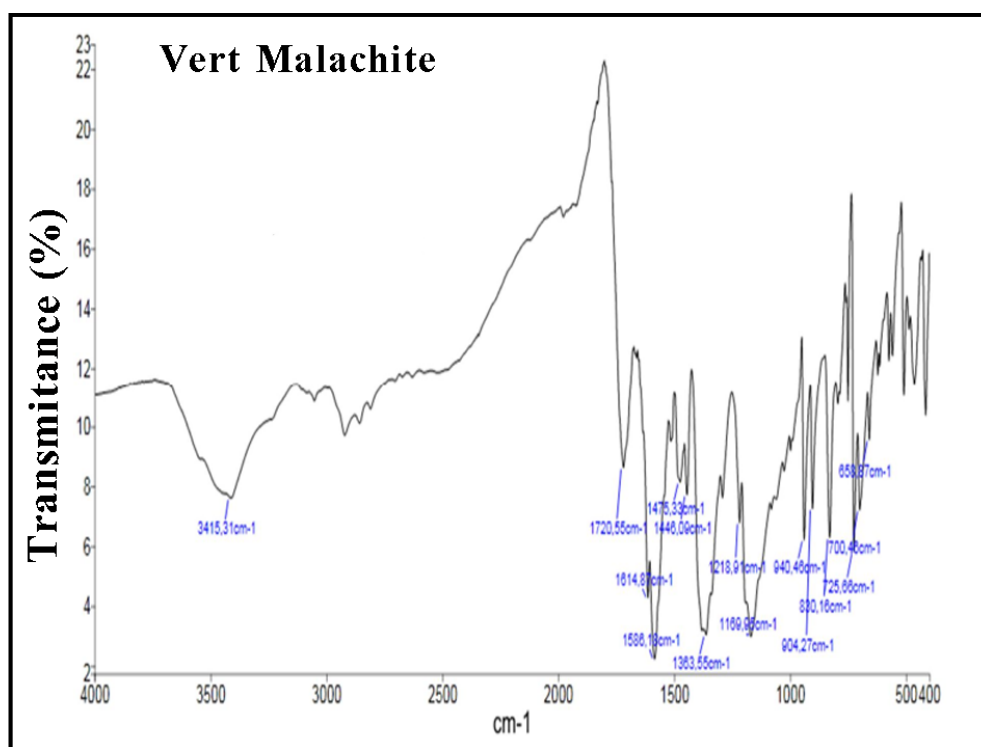


Figure III.7. Spectre IR-TF du colorant VM

Tableau III.3. Bandes caractéristiques du spectre infrarouge du colorant VM

Bande Caractéristique	Groupement	Bande d'absorption (Cm ⁻¹)
Large bande	-OH	3415
Bande de vibration d'élongation	N-H	1446-1475
Bande vibration du cycle aromatique	C=C	1586-1614
Bande	C-O	1159
Bande de vibration d'élongation	C-N	1363
Bande	C=O	1720

III.1.3. 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 adsorbants utilisés. Les images de microscopie électronique à balayage obtenues des adsorbants ALG-ZSM-5 et ALG-MCM-41 sont présentées dans les figures (III.8, III.9) suivantes :

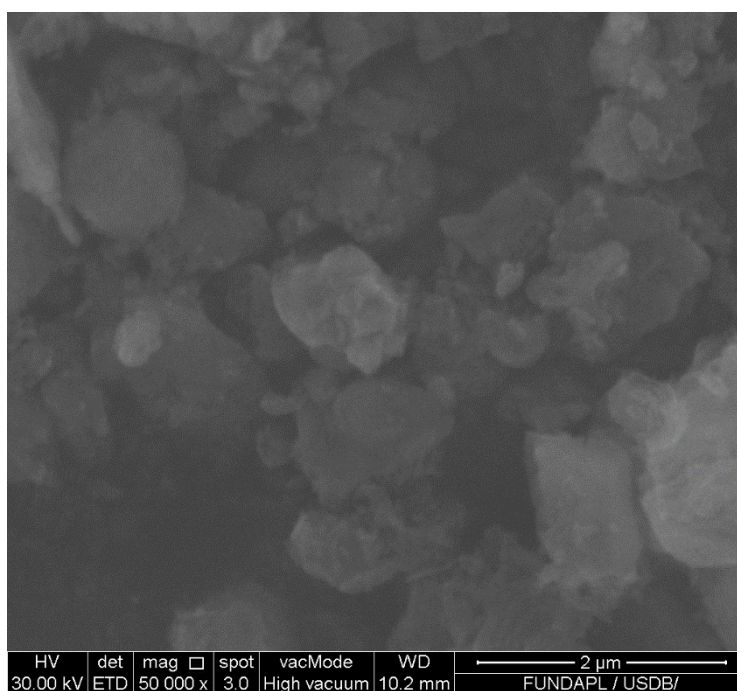


Figure III.8. Cliché de microscopie électronique à balayage montrant la morphologie de ALG-MCM-41

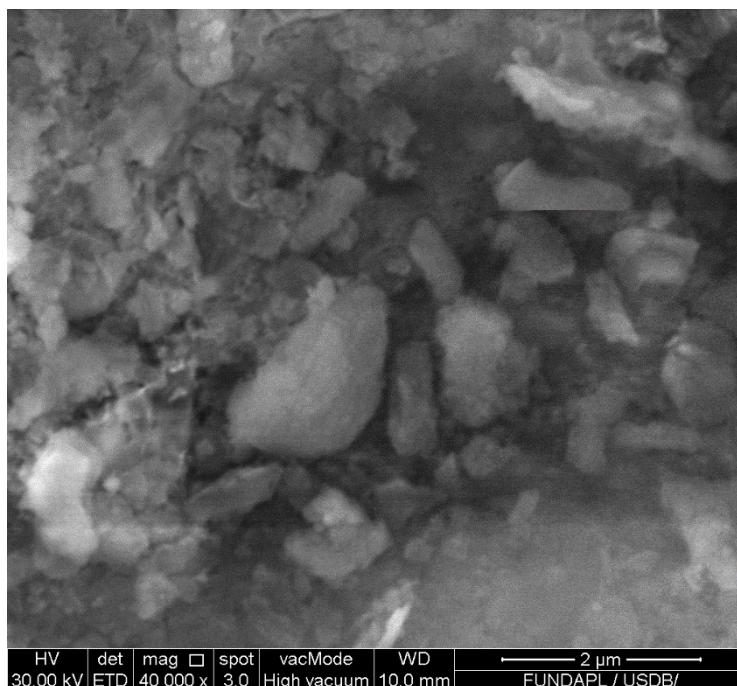


Figure III.9. Cliché de microscopie électronique à balayage montrant la morphologie de ALG-ZSM-5

Les clichés MEB de nos échantillons révèlent que nos solides possèdent des morphologies sous forme des agglomérats avec différentes tailles des grains.

III.2. Elimination du colorant vert de malachite

Dans cette étude, nous nous sommes concentrés sur le processus d'adsorption du système colorant-billes sphériques. Nous avons effectué une série des tests d'adsorption du colorant cationique vert malachite (VM) dans un agitateur secoueur à température ambiante en utilisant des adsorbants tels que ALG-ZSM5, ALG-MCM-41 et alginate (ALG).

III.2.1. La courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage du colorant vert malachite est un outil essentiel dans notre étude pour quantifier la concentration de ce composé dans des échantillons inconnus. Cette courbe représente la relation entre la densité optique (ou absorbance) et la concentration des solutions aqueuses du VM.

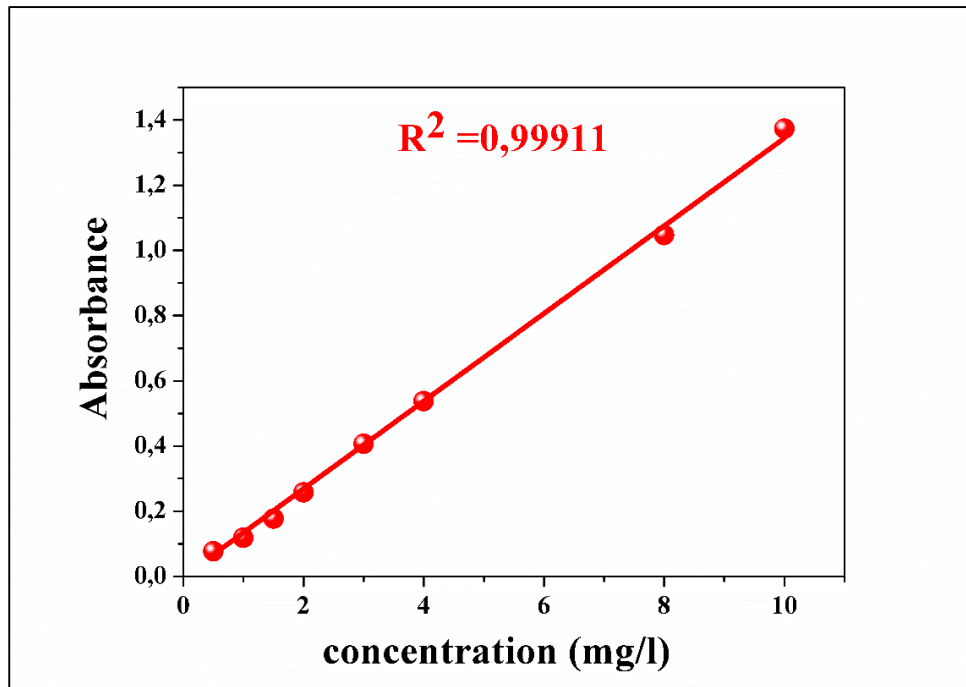


Figure III.10. Courbe d'étalonnage du colorant vert malachite

III.2.2. Influence de quelques paramètres sur l'adsorption

III.2.2.1. Effet du temps de contact

Dans le contexte des systèmes de traitement des eaux polluées, le temps de contact est considéré comme l'un des facteurs les plus cruciaux du point de vue économique. Il joue un rôle essentiel dans l'efficacité de l'adsorption, car il détermine la durée nécessaire pour atteindre un niveau d'élimination satisfaisant du colorant. L'effet du temps de contact sur le taux d'adsorption du colorant VM par ALG-ZSM-5, ALG-MCM-41 et ALG est représenté dans la figure (III.11).

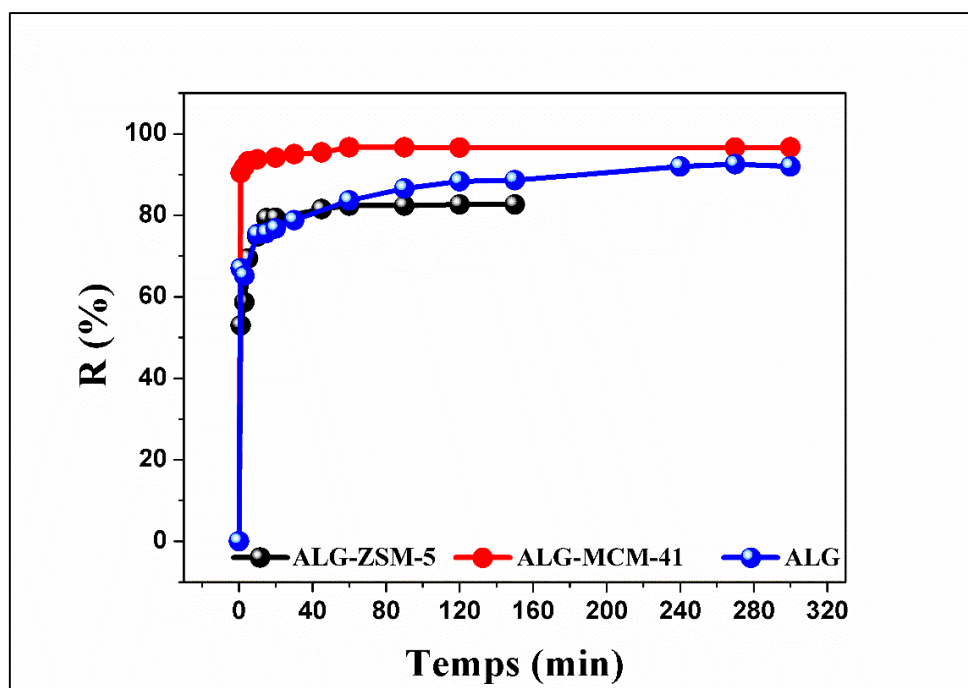


Figure.III.11. Cinétique d'adsorption du VM par ALG-zéolithe, ALG- MCM41 et ALG

L'analyse de ces résultats montre que la cinétique d'adsorption du colorant vert malachite se déroule en deux phases pour les trois adsorbants. La première phase est rapide au début du processus due à la grande disponibilité des sites actifs libres et la deuxième phase devient de plus en plus lente au cours du temps pour atteindre l'équilibre.

Le temps d'équilibre d'adsorption est atteint à 60 min avec un taux d'adsorption élevé de 96 % pour ALG-MCM-41. En revanche, pour ALG-ZSM-5 le temps d'équilibre atteint à 120 min avec un taux d'adsorption de 82,6 %. Tandis que pour les billes d'alginate (ALG) le temps d'équilibre atteint à 270 min avec un taux d'adsorption de 92,53 % (Fig.III.3). Le taux d'adsorption rapide pourrait être dû à la disponibilité d'un plus grand nombre de sites d'adsorption actifs et de pores de surface sur les matériaux. Mais avec l'avancement du processus d'adsorption, les molécules de VM ont commencé à s'accumuler à la surface, ce qui entrave la diffusion dans les pores, entraînant une adsorption plus lente [83].

III.2.2.2. Effet de pH

Le pH joue un rôle crucial dans l'élimination des colorants par le procédé d'adsorption. Il peut également influencer les propriétés de surface de l'adsorbant.

Nous avons étudié l'effet du pH sur le taux d'élimination du colorant VM. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.12.

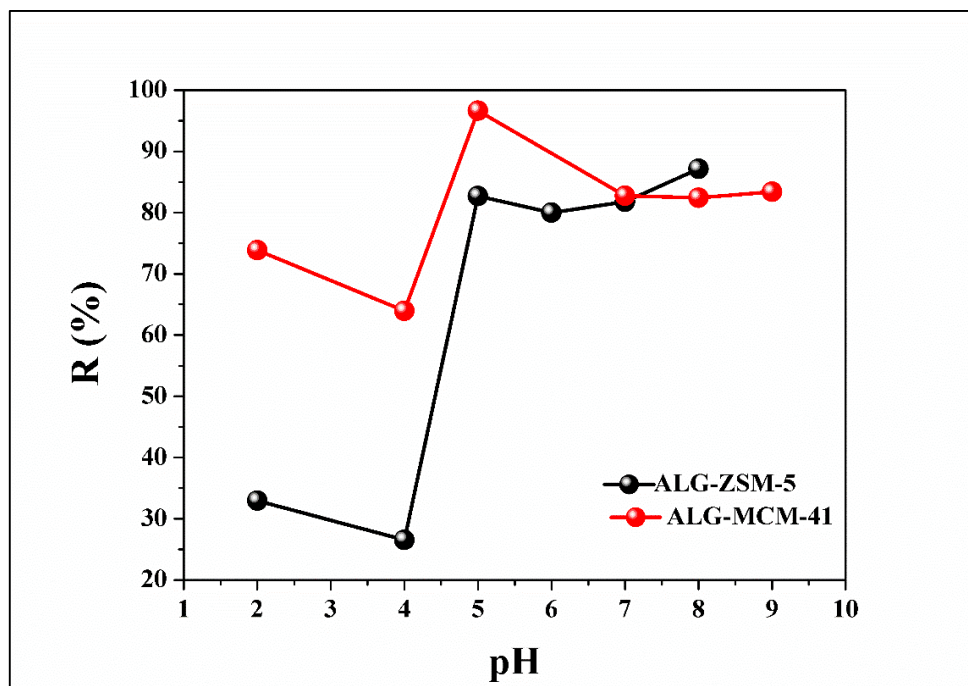


Figure III.12. Influence du pH sur le taux d'élimination de VM par ALG-ZSM-5 et ALG-MCM-41

Les résultats obtenus de l'adsorption de VM sur les deux adsorbants montrent clairement que le pH de la solution a un effet significatif sur l'élimination du colorant VM (figure III.12). À $\text{pH} = 4$ on observe une diminution du taux d'élimination de VM à 26,56 % pour ALG-ZSM-5, et à 63,29 % pour ALG-MCM-41. À $\text{pH} = 5,05$, nous remarquons que le meilleur taux d'élimination est obtenu à 82,69 % pour ALG-ZSM-5 et à 96,65 % pour ALG-MCM-41. Au-delà de $\text{pH} = 6$ le rendement recommence à diminuer légèrement.

D'après ces résultats, on constate que le pH initial de la solution (5,05) et le pH basique (8, 9) favorisent une meilleure adsorption du colorant VM, tandis que le pH acide (2, 4) entraîne une diminution du taux d'élimination du colorant VM. Par la suite de ce travail, les expériences seront réalisées sans ajustement de pH de la solution du colorant VM ($\text{pH} = 5,05$).

III.2.2.3. Effet de la masse

La masse de l'adsorbant est un facteur très important influençant l'adsorption du colorant. L'effet de la masse des adsorbants ALG-MCM-41 et ALG-ZSM-5 sur l'adsorption du colorant VM est représenté sur la figure (III.13).

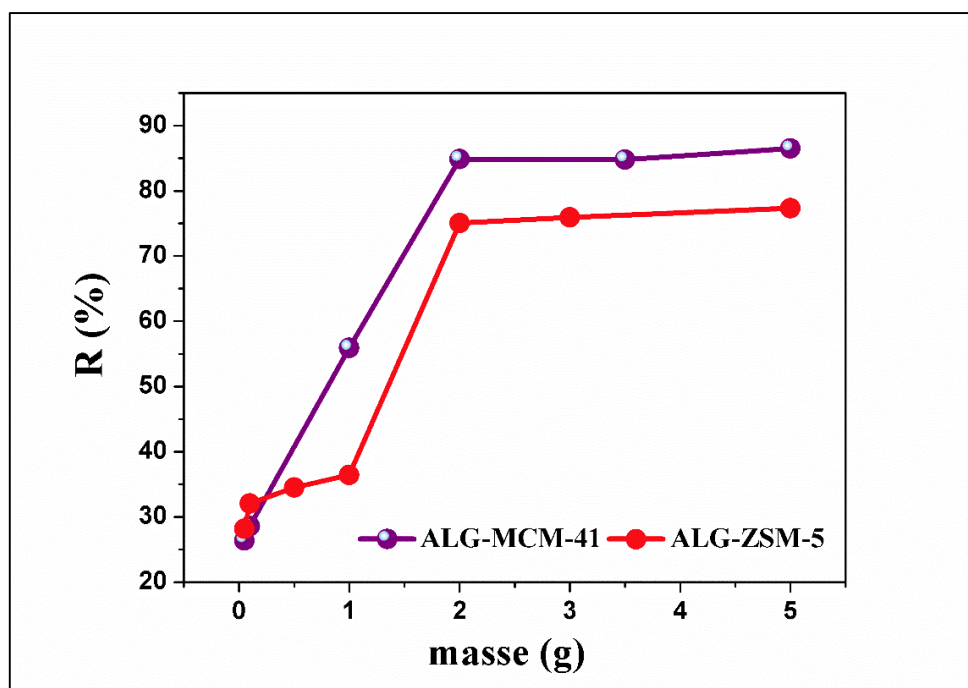


Figure III.13. Influence de la masse de ALG-ZSM-5 et ALG-MCM-41 sur le taux d'élimination de VM

La figure III.13 montre que, dans tous les cas, le taux d'élimination du colorant VM augmente au fur à mesure que la masse de l'adsorbant augmente jusqu'à atteindre une masse 2 g. Ce comportement s'explique par l'augmentation du nombre de sites d'adsorption disponibles avec une augmentation de la masse d'adsorbant. Ainsi, il a été prouvé l'existence d'un palier de saturation, indiquant que tous les sites de la surface des adsorbants sont occupés à partir d'une certaine masse d'adsorbant.

III.2.2.4. Effet de la concentration initiale de VM

La concentration est un paramètre très important dans l'élimination des polluants organique. L'effet de la concentration du colorant VM sur les deux adsorbants (ALG-MCM-41 et ALG-ZSM-5) est représenté sur la figure (III.14).

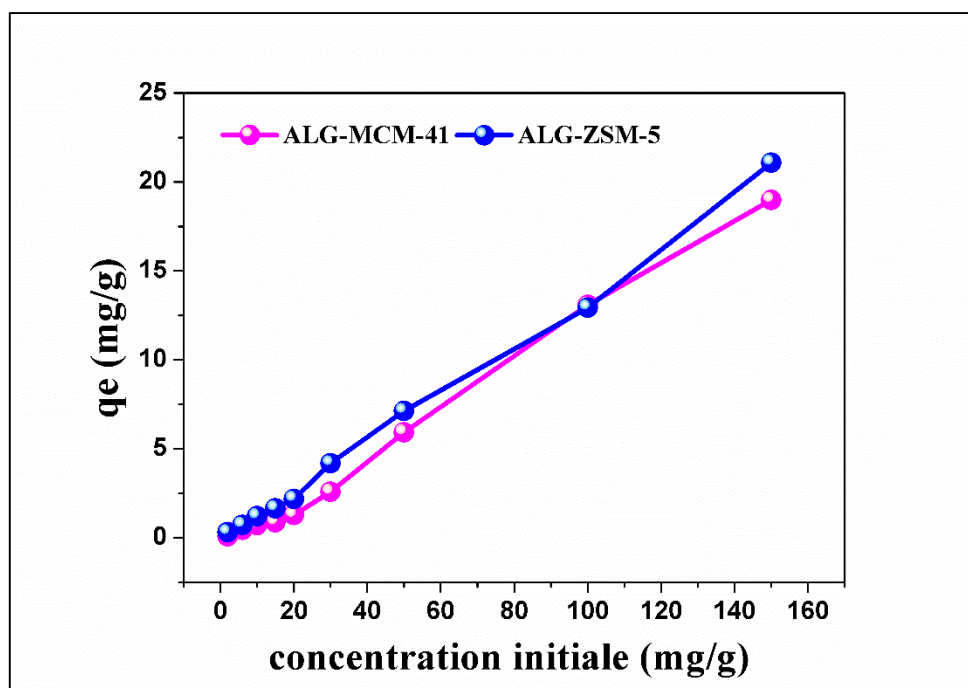


Figure III.14. Influence de la concentration initiale de VM sur la quantité adsorbée

L'examen des courbes (figure III.14) indique clairement l'influence de la concentration initiale de vert malachite (VM) sur la quantité adsorbée. Nous observons une augmentation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale jusqu'à atteindre une quantité de 18,98 mg/g et 21,07 mg/g pour les deux matériaux ALG-MCM-41 et ALG-ZSM-5 respectivement.

III.2.2.5. Effet de la température

Pour mieux comprendre le comportement de l'adsorption du colorants VM sur les deux adsorbants (ALG-ZSM-5 et ALG-MCM-41), nous avons réalisé une série d'expériences dans un secoueur thermostat à des températures comprises entre 25 et 75°C. La figure III.15 représente l'influence de la température sur le taux d'élimination de VM par ALG-ZSM-5 et ALG-MCM-41.

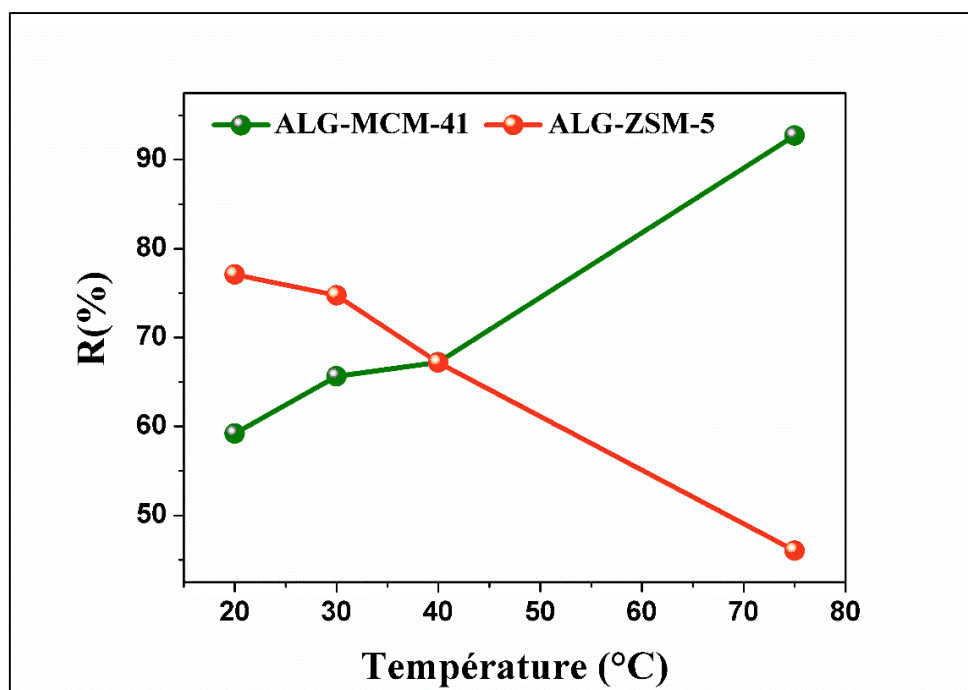


Figure III.15. Influence de la température sur le taux d'élimination de VM par ALG-ZSM-5 et ALG-MCM- 41

D'après la figure III.15, pour l'adsorbant ALG-MCM-41 nous remarquons que le taux d'élimination du colorants VM augmente de 59,20 à 92,70 % au fur à mesure que la température augmente, Par contre, on remarque une diminution marquée du taux d'élimination du colorant VM en fonction de la température pour l'adsorbant ALG-ZSM-5. En effet, ces études ont montré qu'une augmentation de la température peut entraîner soit une augmentation soit une diminution de la quantité adsorbée du colorant VM.

III.2.3. Etude des paramètres thermodynamiques

Pour calculer les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard (ΔG^0), l'enthalpie standard (ΔH^0) et l'entropie standard (ΔS^0), nous avons tracé la courbe $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$).

La constante de distribution K_d représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit : $K_d = q_e/C_e$. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures (III.16).

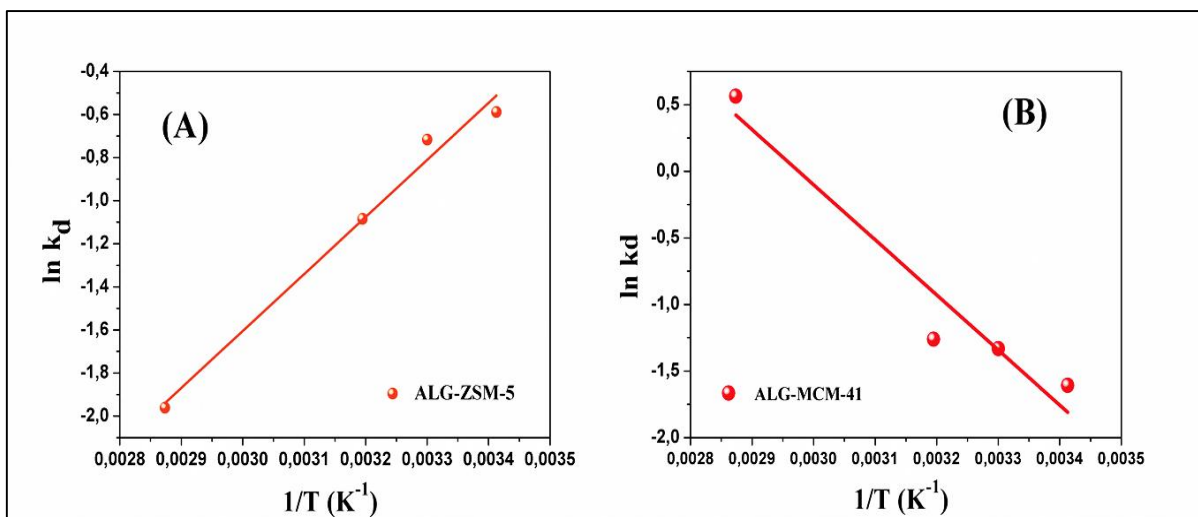


Figure III.16. Représentation de l'équation de Van't Hoff pour (A) ALG-ZSM-5 et (B) ALG-MCM-41

Les paramètres thermodynamiques tels que ΔG^0 , ΔH^0 et ΔS^0 ont été déterminés en utilisant les équations suivantes :

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (\text{Eq.III.1})$$

$$\text{Ln } Kd^{\circ} = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad (\text{Eq.III.2})$$

Tableau III.4. Paramètres thermodynamiques d'adsorption du colorant VM par ALG-ZSM-5 et ALG-MCM-41

Adsorbant	Température (k)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)
ALG-ZSM-5	293	1,434	-22,003	-79,3509
	303	1,804		
	313	2,824		
	348	5,673		
ALG-MCM-41	293	3,9155	34,396	102,35
	303	3,355		
	313	3,281		
	348	-1,63		

La valeur négative de l'enthalpie standard (ΔH°) indique que le processus d'adsorption du colorant VM sur ALG-ZSM-5 est exothermique. En revanche, pour ALG-MCM-41, la valeur positive de ΔH° suggère un processus endothermique.

Par ailleurs, l'adsorption physique et chimisorption peuvent être classées, dans une certaine mesure, par la grandeur de la variation de l'enthalpie. Comme indiqué dans des travaux antérieurs, les valeurs de l'enthalpie ΔH° inférieures à 40 kJ/mol associées à la dominance des forces d'interaction de Van Der Waals, résultant en un processus de physisorption. Au contraire, les valeurs de $\Delta H^\circ = 40-200$ kJ/mol sont liées aux forces de liaison chimique d'un chimisorption [84, 85]. D'après nos résultats obtenus, la variation de l'enthalpie standard (ΔH°) est entre -22,003 à 34,396 kJ/mol pour ALG-ZSM-5 et ALG-MCM-41 respectivement. Ceci suggère que le processus d'adsorption est de nature physique.

L'entropie ΔS^0 est positive (102,35 J.mol⁻¹.K⁻¹) pour ALG-MCM-41 cela indique que les molécules du colorant VM restent moins ordonnées sur l'interface solide-liquide au cours du processus d'adsorption. Des résultats similaires ont été rapportés pour l'élimination du bleu de méthylène (BM) par MCM-41 et Nb,Ta-MCM-41 [85]. Pour l'adsorbant ALG-ZSM-5, la valeur négative de ΔS^0 (-79,3509 J.mol⁻¹.K⁻¹) indique que les molécules du colorant VM à l'interface solide-liquide sont bien ordonnées au cours du processus d'adsorption.

La valeur négative de ΔG^0 indique que le processus d'adsorption est spontané. Alors qu'une valeur positive de ΔG^0 signifie, un processus non spontané, Des résultats similaires ont été rapportés par des travaux antérieurs sur l'élimination du colorant VM ou d'autre polluant par des adsorbants différents tels que : charbon [86], zéolithe ZSM-5 modifier [40], matériau mésoporeux de type SBA-15 [87] et cendres volantes et les mâchefers [88].

III.2.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

III.2.4.1. Modèle de pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre

Le modèle cinétique de pseudo premier ordre, également appelé modèle Lagergren. Ce modèle est utilisé pour décrire les réactions chimiques qui suivent une cinétique de premier ordre apparente. L'équation de Lagergren, dans sa forme linéaire, est exprimée de la manière suivante :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 \frac{t}{2,303} \quad (\text{Eq.III.3})$$

La constante cinétique k_1 est déterminée graphiquement en traçant la courbe $\log(q_e - qt)$ en fonction de t . Les résultats obtenus sont représentés dans les Figures (III.17).

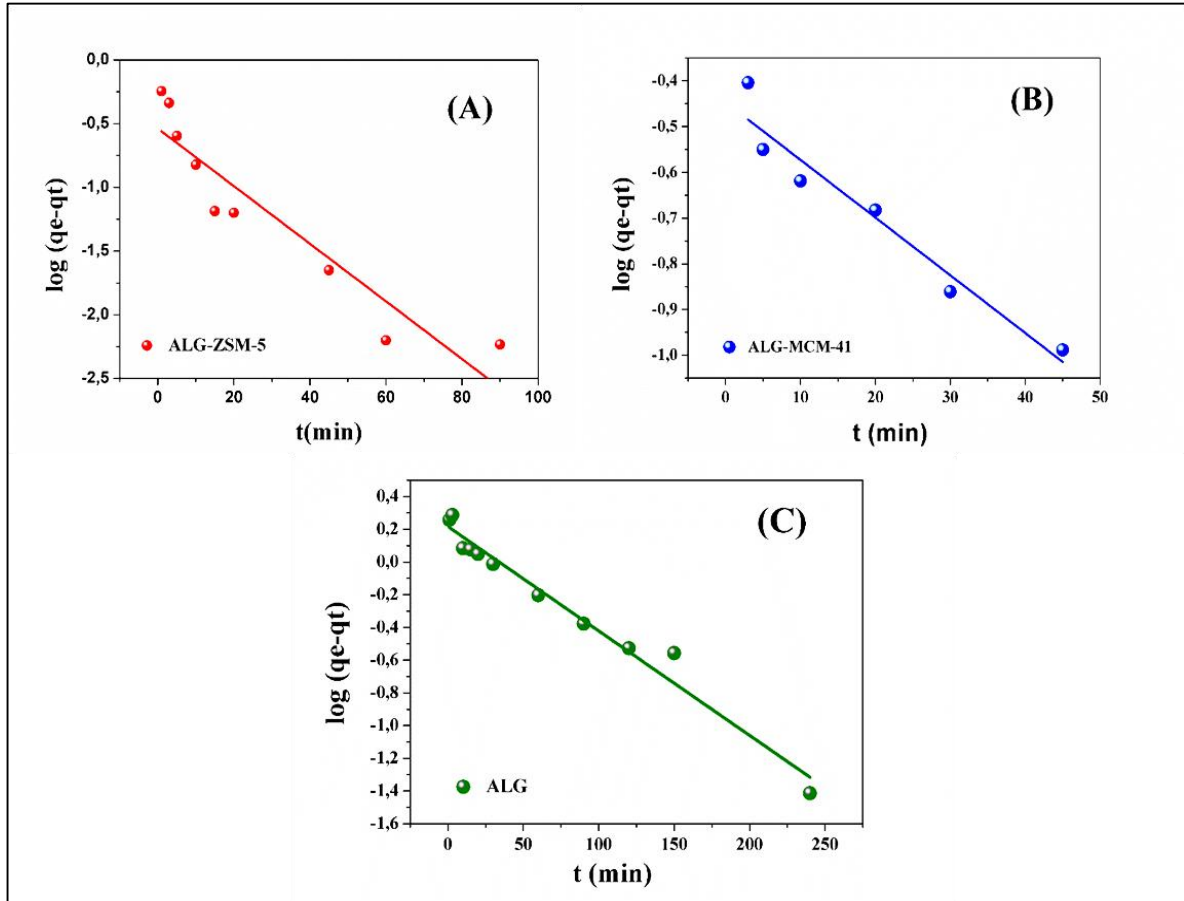


Figure III.17. Représentation graphique d'une cinétique de pseudo-premier ordre pour les adsorbants (A) ALG- ZSM-5, (B) ALG-MCM-41 et (C) ALG

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. L'équation représentant le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre est la suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(k_2 q_e^2)} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Eq.III.4})$$

La constante de vitesse k_2 et la quantité du colorant VM adsorbée à l'instant t peuvent être déterminés graphiquement en traçant la courbe $t/qt=f(t)$. Les résultats obtenus sont représentés dans les figures suivantes :

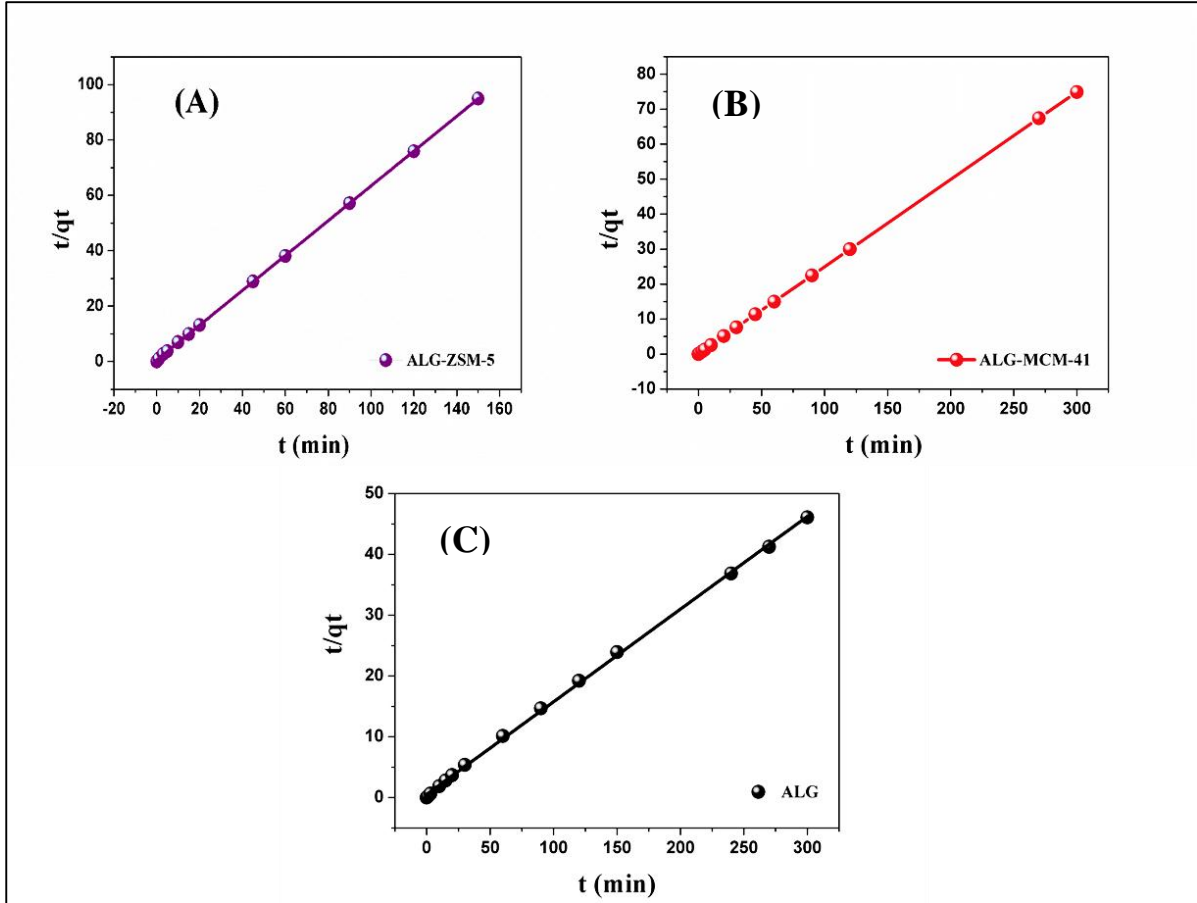


Figure III.18. Représentation graphique d'une cinétique de pseudo-deuxième ordre pour les adsorbants (A) ALG -ZSM-5, (B) ALG-MCM-41 et (C) ALG

Les résultats obtenus à partir des différents modèles cinétiques sont rassemblés dans le tableau (III.5 et III.6).

Tableau III.5. Paramètres des deux modèles cinétiques appliqués dans l'élimination du colorant VM par les billes d'alginate-matériau poreux

Modèle	Paramètre	ALG-ZSM-5	ALG-MCM-41	ALG
Modèle de pseudo-premier ordre	K_1 (min^{-1})	0,05209	0,02906	0,014693
	$q_{e,\text{exp}}$ (mg/g)	1,58017	4,00490	6,54726
	$q_{e,\text{cal}}$ (mg/g)	0,2899	0,3577	1,6463
	R^2	0,8616	0,9303	0,9702
Modèle de pseudo-second ordre	K_2 (g/mg .min)	0,7992	0,99085	0,044405
	$q_{e,\text{cal}}$ (mg/g)	1,589041	4,008176	6,5634
	R^2	0,99996	0,999999	0,99942

D'après les résultats du tableau III.5, nous remarquons que le coefficient de corrélation R^2 du modèle de pseudo-second ordre est proche de 1 (0,9999). Ces résultats impliquent que le modèle de pseudo-second ordre est celui qui décrit le mieux le processus d'adsorption du colorant vert malachite sur nos adsorbants. De plus, nous remarquons que les quantités adsorbées calculées par ce modèle sont plus proches que les quantités adsorbées expérimentales. Ceci indique que le processus d'adsorption est conforme à la réaction cinétique de pseudo-deuxième ordre. Ces résultats est en parfait accords avec les résultats obtenus des travaux antérieures [89-91] .

III.2.4.2. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire est basé sur des théories qui ont été développées par Weber et Morris [92] en traçant la quantité adsorbée qt en fonction de $t_{1/2}$. Généralement, ce processus se décompose en trois étapes principales :

- ✓ 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 intra-particulaire.
- ✓ Troisième étape : Dans cette étape finale de l'équilibre, la diffusion intra-particulaire se ralentit en raison des faibles concentrations de la solution.

Les constantes $k_{\text{int } 1}$, $k_{\text{int } 2}$ et $k_{\text{int } 3}$ sont obtenus à partir de la pente de la droite des courbes qui est représentative du phénomène de diffusion intra-particulaire.

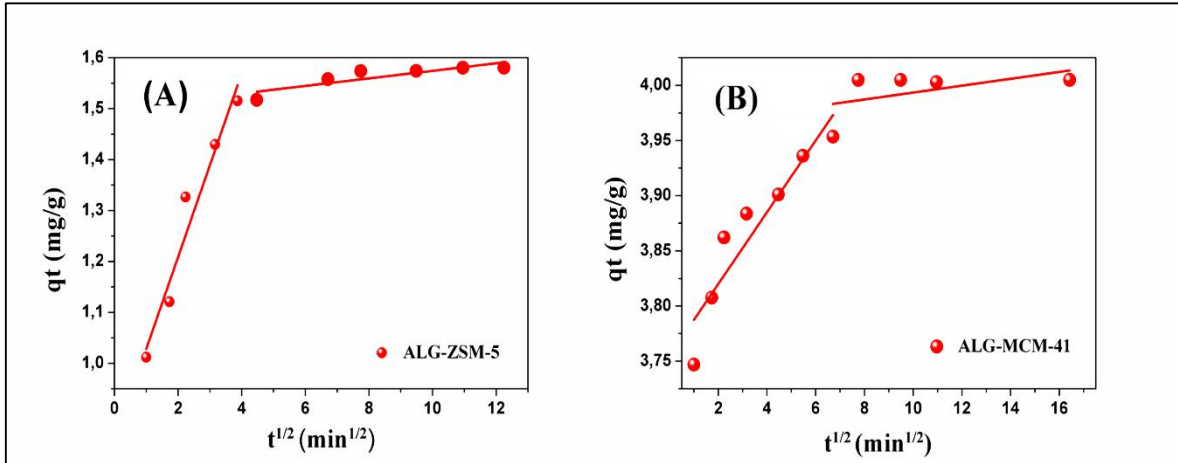


Figure III.19. Représentation graphique de diffusion intra-particule de l'adsorption de VM sur (A) ALG-ZSM-5 et (B) ALG-MCM-41

D'après les figures (III.19), on observe qu'il y a deux étapes différentes pour l'adsorption de VM par les deux adsorbants (ALG-ZSM-5 et ALG-MCM-41), la première étape représente la diffusion des molécules dans la surface de l'adsorbant. La deuxième étape d'adsorption est attribuée à la diffusion intra particulaire.

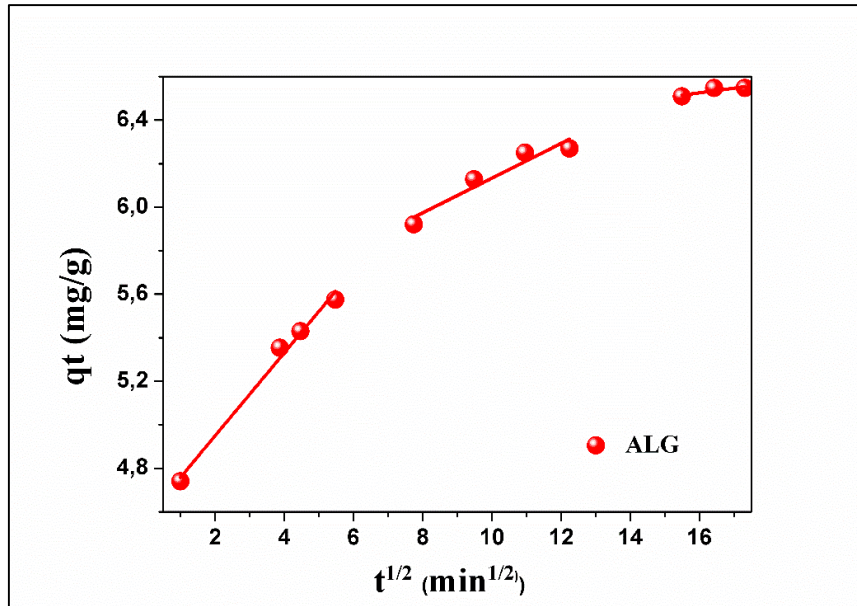


Figure III.20. Représentation graphique de diffusion intra-particule de l'adsorption de VM sur les billes d'alginate (ALG)

Par ailleurs, pour l'adsorbant ALG, la diffusion du colorant VM est divisée en trois étapes comme le montre dans la figure III.20 La première étape représente la diffusion des molécules dans la surface de l'adsorbant. La deuxième étape d'adsorption est attribuée à la diffusion intra particulaire. Dans la troisième étape, la diffusion intra-particulaire se ralentit jusqu'à atteindre l'équilibre. Les figures (III.19et III.20) montrent que les droites ne passent pas par l'origine, ce qui indique que la diffusion intra particulaire n'est pas le seul mécanisme limitant.

Examen du tableau III.6 a montré que les valeurs des coefficients de corrélation R^2 sont assez élevées (0,98 – 0,52), mais restent quand même inférieures à ceux observées dans le modèle de pseudo-second ordre.

Tableau III.6. Les paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire des adsorbants ALG-ZSM-5, ALG- MCM-41 et ALG

	ALG	ALG-ZSM-5	ALG-MCM-41	
Modèle de diffusion intra-particulaire	$K_{int1}(mg/g.min0.5)$	0,19065	0,18031	0,0325
	$C_1 (mg/g)$	4,56812	0,84794	3,75506
	R^2_1	0,98495	0,93517	0,8519
	$K_{int2}(mg/g.min0.5)$	0,07966	0,00741	0,00312
	$C_2 (mg/g)$	5,33698	1,50014	3,96218
	R^2_2	0,88699	0,6952	0,0307
	$K_{int3}(mg/g.min0.5)$	0,0213	-	-
	$C_3 (mg/g)$	6,1847	-	-
	R^2_3	0,52765	-	-

III.2.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

Afin décrire le processus d'adsorption du colorant VM par nos adsorbants (ALG-ZSM-5 et ALG-MCM-41), nous avons appliqué les trois modèles des isothermes de sorption à savoir : Langmuir, Freundlich et Temkin. Pour déterminer le modèle le plus représentatif, nous avons tracé leurs formes linéaires.

❖ **Modèle de Langmuir**

La représentation graphique du modèle linéaire de l'isotherme de Langmuir est illustrée dans la Figure (III.21) Elle permet l'obtention d'une droite de pente ($1/q_m$) et d'une ordonnée à l'origine de ($1/q_m b$). Ce modèle nous a permis de calculer les paramètres tels que K_L et q_m en utilisant la relation suivante :

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_m} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{Eq.III.5})$$

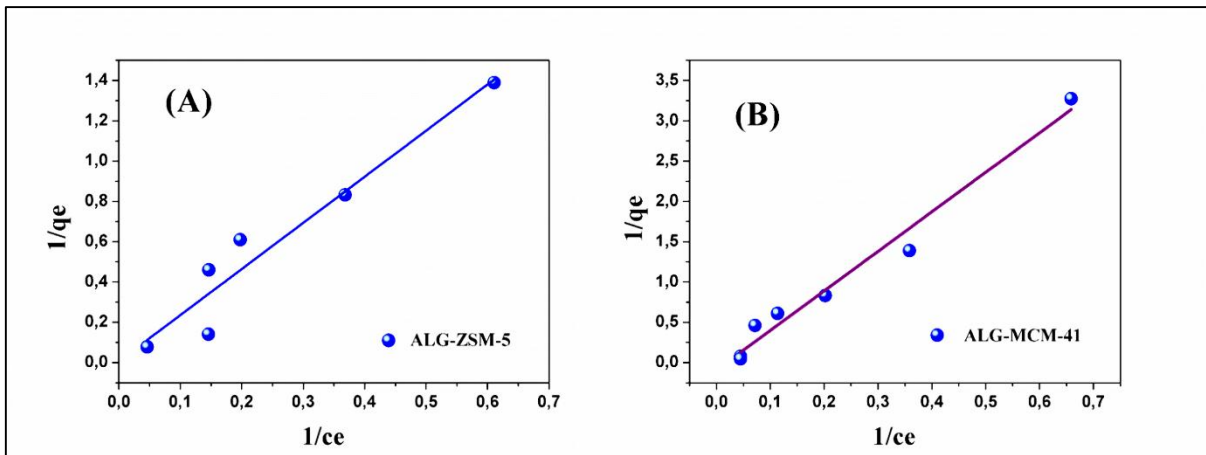


Figure III.21. Représentation graphique de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de VM par (A) l'adsorbant ALG-ZSM-5 et (B) l'adsorbant ALG-MCM-41

❖ **Isotherme de Freundlich**

La représentation graphique du modèle linéaire de l'isotherme de Freundlich est illustrée dans la figure (III.22), en traçant la $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$. Ce modèle nous a permis de calculer les paramètres tels que K_F et $1/n$. La forme linéaire du modèle de Freundlich, exprimée par la relation suivante :

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_f \quad (\text{Eq.III.6})$$

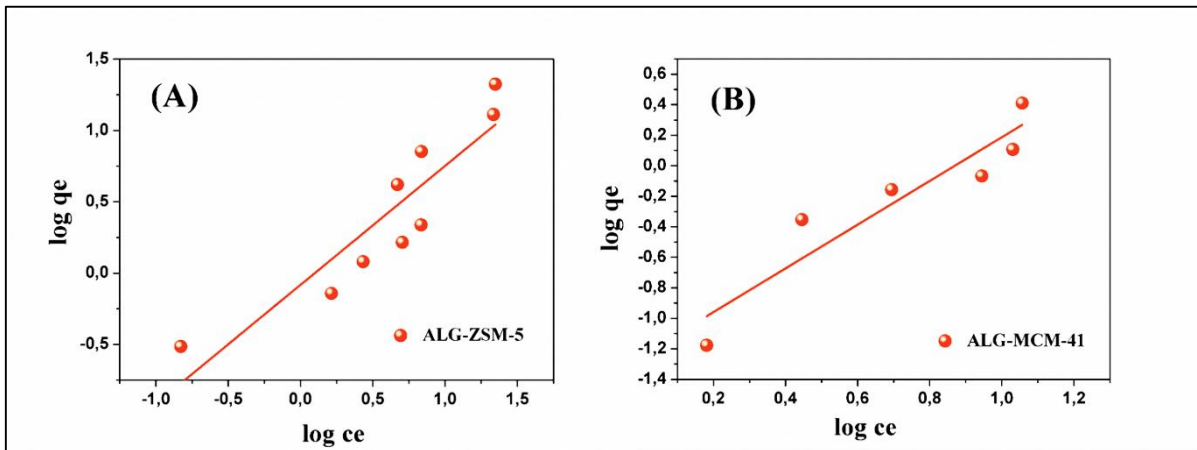


Figure III.22. Représentation graphique de l’isotherme de Freundlich pour l’adsorption de VM par (A) l’adsorbant ALG-ZSM-5 et (B) l’adsorbant ALG-MCM-41

❖ Isotherme de Temkin

La représentation graphique du modèle linéaire de l’isotherme de Temkin est illustrée par la Figure III.23. Le tracé de q_e en fonction de $\ln C_e$ permet de calculer les paramètres de ce modèle tels que K_F et B , La forme linéaire du modèle de Temkin est exprimée par la relation suivante :

$$q_e = B \ln K_F + B \ln c_e \quad (\text{Eq.III.7})$$

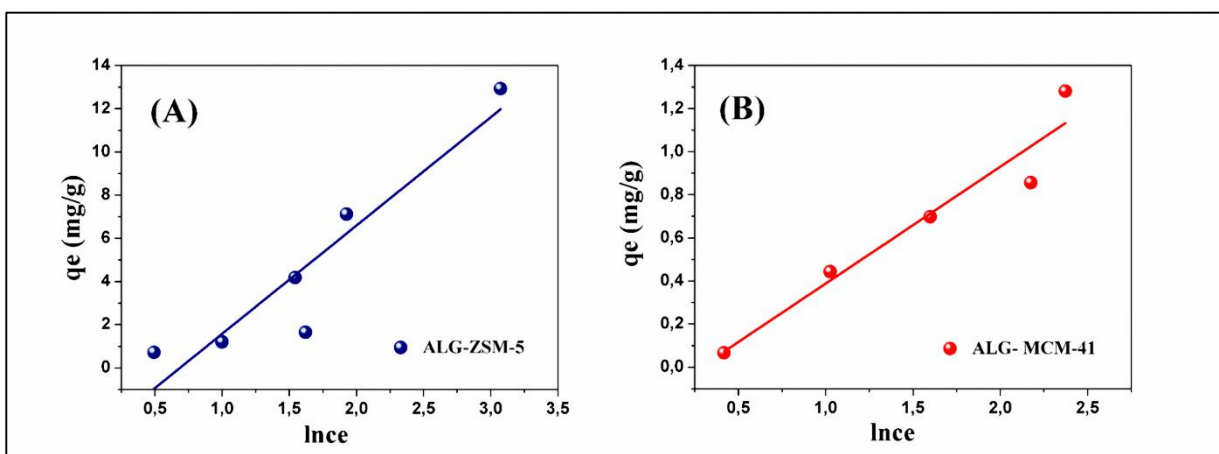


Figure.III.23. Représentation graphique de l’isotherme de Temkin pour l’adsorption de VM par (A) l’adsorbant ALG-ZSM-5 et (B) l’adsorbant ALG-MCM-41

Les paramètres des trois modèles des isothermes d'adsorption du colorant VM par nos adsorbants ALG-MCM-41 et ALG-ZSM-5 sont représentés dans le tableau III.7.

Tableau III.7. Les paramètres des isothermes de sorption pour l'adsorption de VM par les deux adsorbants

Isotherme	Paramètres	ALG-MCM-41	ALG-ZSM-5
Langmuir	K_L (l/mg)	0,16504	0,0028
	q_m (mg/g)	109,625	153,4861
	R^2	0,97308	0,9169
Frendlich	K_F (l/g)	0,0567	0,82666
	$1/n$	1,43351	0,83403
	R^2	0,84993	0,80676
Temkin	K_T (l/mg)	0,7523	0,503536
	B	0,54224	5,0628
	R^2	0,9151	0,84232

Comme indiqué dans le tableau III.4, les valeurs des différents paramètres regroupés dans ce tableau permettent de constater que les données expérimentales sur l'adsorption du VM par nos matériaux sont décrites d'une façon satisfaisante par l'isotherme de Langmuir avec des coefficients de régression linéaire R^2 entre 0,92-0,97.

Les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir sont également définies par le facteur de séparation R_L , qui est calculé par la relation suivante [93, 94]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \times C_0} \quad (\text{III.8})$$

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 valeurs obtenues de R_L sont égales à 0,17 et 0,92 pour ALG-ZSM-5 et ALG-MCM-41 respectivement. On constate que les valeurs de R_L sont inférieures à 1 pour les

deux adsorbants. Ceci indique que l'adsorption du colorant VM par nos adsorbants est un processus favorable.

III.3. Test de la régénération

Afin d'étudier la possibilité de réutilisation des billes ALG et ALG-MCM-41, les tests de régénération ont été réalisés en milieu acide (HCl 0,1 M) à température ambiante dans les mêmes conditions. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure III.29.

Après 7 cycles, les billes ALG-MCM-41 fournissent toujours une performance d'adsorption satisfaisante avec des taux d'adsorption de VM égal entre 93,67 et 75,52 %. Au contraire, les billes d'alginate ne peuvent être réutilisées que trois fois.

Comme illustrer dans la figure III.24, les billes d'alginate ont montré une faible résistance et une mauvaise efficacité de régénération. D'après ces résultats, on constate que les tests de régénération confirment une excellente réutilisabilité des billes de l'adsorbant ALG-MCM-41 jusqu'à le septième cycle. Ceci indique que les billes de ALG-MCM-41 sont un adsorbant prometteur pour l'élimination du colorant VM.

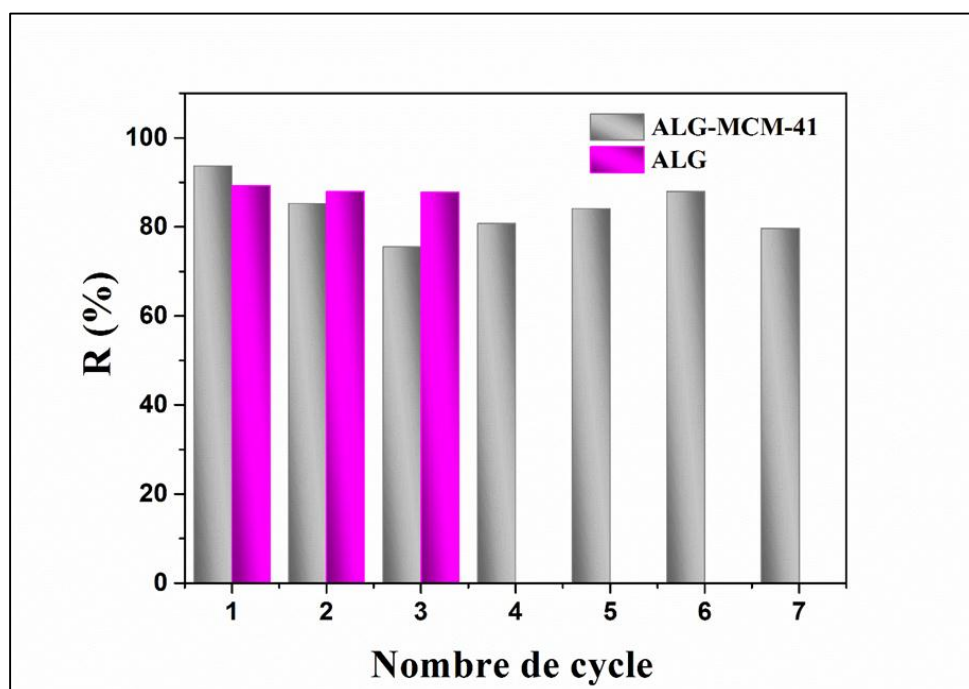


Figure III.24. Test de régénération des adsorbants ALG-MCM-41 et ALG

Conclusion
générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail consiste à l'élaboration des nouveaux adsorbants poreux ALG-Zéolithe et ALG-MCM- 41 sous formes des billes sphériques est de tester leurs activités et leurs efficacités dans l'élimination du colorant cationique (vert malachite) par le procédé d'adsorption en système batch. La caractérisation physico-chimique de ces solides a été étudiée par des technique d'analyse telles que : Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IR-FT), Microscopie électronique à balayage (MEB) et point de charge nulle (PZC).

À partir des résultats de la caractérisation, nous pouvons citer les conclusions suivantes :

Les résultats du point de charge nulle montrent que le PZC de ALG-MCM-41 est égal à 6,98 et celui de ALG-zéolithe est 6,72.

Les spectres IR-FT des solides ont permis d'identifier les différentes fonctions caractéristiques de ces matériaux.

Microscope électronique à balayage (MEB) a permis de montrer la morphologie des adsorbants utilisés. Les clichés MEB de nos échantillons révèlent que nos solides possèdent des morphologies sous forme des agglomérats avec différentes tailles des grains.

L'efficacité de nos adsorbants dans l'élimination du colorant vert malachite a été étudiée en système batch en optimisant plusieurs paramètres à savoir, le temps de contact, la concentration initiale du colorant, la masse de l'adsorbant, le pH de la solution et la température.

A travers les résultats expérimentaux obtenus, nous avançons les conclusions suivantes :

- Le temps nécessaire à fin d'atteindre l'équilibre est 2 h pour ALG-ZSM-5, 1 h pour ALG-MCM-41 et 4 h pour ALG.
- L'adsorption de VM par nos supports est beaucoup mieux représentée par une cinétique de pseudo-deuxième ordre avec des coefficients de corrélation satisfaisants ($R^2 > 0,999$) proche à 1.
- Les meilleurs taux d'élimination du VM pour ALG- MCM-41 et ALG-ZSM-5 ont été obtenus à pH initiale de la solution.
- Le taux d'élimination du colorant VM croît avec l'accroissement de la concentration initiale pour les deux adsorbants.

- L'étude thermodynamique a confirmé que le processus d'adsorption du colorant VM sur ALG-ZSM-5 est exothermique, et pour ALG-MCM-41 est un processus endothermique.
- La modélisation des isothermes d'adsorption a montré que le modèle de Langmuir est bien décrit pour les deux adsorbants ALG-MCM-41 et ALG-ZSM-5.
- L'adsorbant ALG-MCM-41 est un adsorbant le plus efficace.
- Les tests de régénération ont montré une excellente réutilisabilité des billes de l'adsorbant ALG-MCM-41 jusqu'à le septième cycle. Au contraire, les billes d'alginate ne peuvent être réutilisées que trois fois en raison de leur faible résistance à la régénération.

À travers tous les résultats présentés dans ce travail, il est souhaitable de poursuivre cette étude en utilisant nos adsorbants dans l'adsorption des colorants anioniques et des métaux lourds.



Figure.1. Spectrophotomètre UV

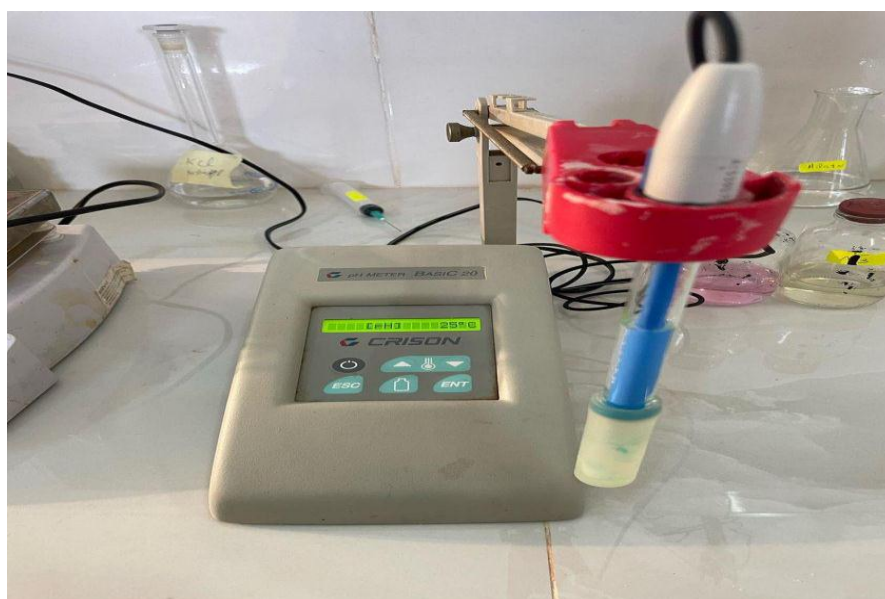


Figure.2. pH mètre



Figure.3. secoueur.



Figure.4. Un secoueur thermostat.



Figure.5. Étuve



Figure.6. balance



Figure.7. Agitateur

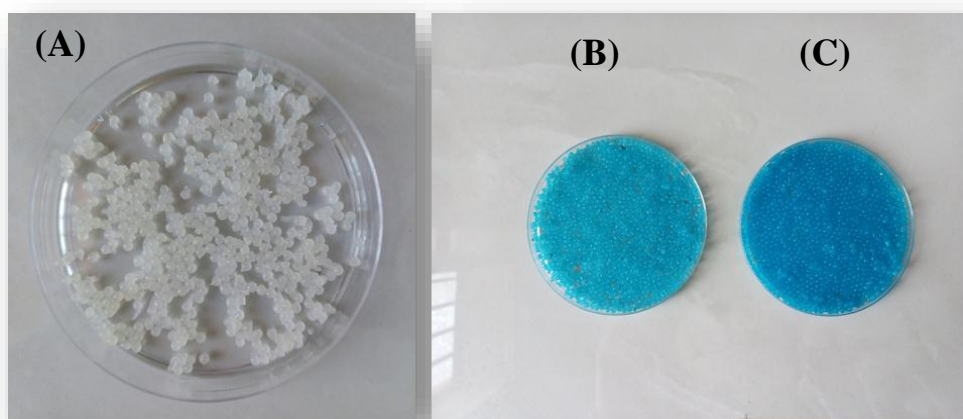


Figure.8. Photographie des billes sphérique avant (A) et après l'adsorption par (B) ALG-ZSM-5 et (C) ALG-MCM-41



Figure.9. Appareil de Microscopie électronique à balayage

Références

bibliographies

Références bibliographies

- [1] Ahmad, A.A., et al., Adsorption of malachite green by activated carbon derived from gasified *Hevea brasiliensis* root. *Arabian Journal of Chemistry*, 2021.
- [2] Pathy, A., et al., Malachite green removal using algal biochar and its composites with kombucha SCOBY: An integrated biosorption and phycoremediation approach. *Surfaces and Interfaces*, 2022.
- [3] Awokoya, K.N., et al., Experimental and computational studies of microwave-assisted watermelon rind–styrene based molecular imprinted polymer for the removal of malachite green from aqueous solution. *Scientific African*, 2022.
- [4] Hua, Y., et al., Effective adsorption and removal of malachite green and Pb^{2+} from aqueous samples and fruit juices by pollen–inspired magnetic hydroxyapatite nanoparticles/hydrogel beads. *Journal of Cleaner Production*, 2023.
- [5] Chaisena, A. and K. Rangsrivatananon, Synthesis of sodium zeolites from natural and modified diatomite. *Materials letters*, 2005.
- [6] Karimi, S. and H. Namazi, Magnetic alginate/glycodendrimer beads for efficient removal of tetracycline and amoxicillin from aqueous solutions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022.
- [7] Kurczewska, J., M. Cegłowski, and G. Schroeder, Alginate/PAMAM dendrimer–halloysite beads for removal of cationic and anionic dyes. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019.
- [8] Rouquerol, J., et al., Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 1994.
- [9] Mecheri, G. and S. Hafsi, Préparation et caractérisation des matériaux poreux à partir d'un sable siliceux de la région d'El Oued Algérie. 2019.
- [10] Everett, D.H., Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 1972.
- [11] Brinker, C.J., Porous inorganic materials. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1996.
- [12] Stelzer, J., et al., Hydrophobic properties of all-silica zeolite beta. *Microporous and mesoporous materials*, 1998.
- [13] Guisnet, M. and J.-P. Gilson, Zeolites for cleaner technologies. Vol. 3. 2002: Imperial College Press London.

- [14] Smart, L. and E.A. Moore, Introduction à la chimie du solide. 1997: Masson.
- [15] Lim, C.K., et al., Application of zeolite-activated carbon macrocomposite for the adsorption of Acid Orange 7: isotherm, kinetic and thermodynamic studies. Environmental Science and Pollution Research, 2013.
- [16] Baerlocher, C., L.B. McCusker, and D.H. Olson, Atlas of zeolite framework types. 2007: Elsevier.
- [17] Kokotailo, G., et al., Structure of synthetic zeolite ZSM-5. Nature, 1978.
- [18] Wu, E., et al., ZSM-5-type materials. Factors affecting crystal symmetry. Journal of Physical Chemistry, 1979.
- [19] Olson, D., et al., Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5. The Journal of Physical Chemistry, 1981.
- [20] Djouani, A., & Benbouzid, M. (2017). L'élimination des polluants organiques par des membranes composites.
- [21] Reding, G., T. Mäurer, and B. Kraushaar-Czarnetzki, Comparing synthesis routes to nano-crystalline zeolite ZSM-5. Microporous and mesoporous materials, 2003.
- [22] Padovan, M., et al., Studies on the ZSM—5 zeolite formation. Zeolites, 1984.
- [23] Zhao, X.S., G. Lu, and G.J. Millar, Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1996.
- [24] Kresge, a.C., et al., Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. nature, 1992.
- [25] Berthold, A. and J. Georges, Electrochemical and kinetic study of oxygen in a perfluorotributylamine emulsion. Analytica Chimica Acta, 1983.
- [26] Kresge, C.T. and W.J. Roth, The discovery of mesoporous molecular sieves from the twenty year perspective. Chemical Society Reviews, 2013.
- [27] Galarneau, A., et al., Kinetics of formation of micelle-templated silica mesophases monitored by electron paramagnetic resonance. Journal of Colloid and Interface Science, 1998.
- [28] Kisler, J.M., et al., Comparative study of silylation methods to improve the stability of silicate MCM-41 in aqueous solutions. Chemistry of materials, 2003.
- [29] Sayari, A. and Y. Yang, Highly ordered MCM-41 silica prepared in the presence of decyltrimethylammonium bromide. The Journal of Physical Chemistry B, 2000.
- [30] Payet, L., et al., Caractérisation rhéologique de la gélification d'alginate et de chitosane: effet de la température. Rhéologie, 2002.

- [31] Merakchi, A. Utilisation des biopolymères modifiés d'origines végétale et animale dans le traitement des eaux. Thèse de Doctorat, Université Mouloud MAMMERRI Tizi-Ouzou, 2019.
- [32] Simeonova, D.D., Arsenic oxidation of *Cenibacterium arsenoxidans*: Potential application in bioremediation of arsenic contaminated water. Thèse de Doctorat, 2004.
- [33] Li, L., et al., Directed Preparation, Structure–activity Relationship and Applications of Alginate Oligosaccharides with Specific Structures: a Systematic Review. *Food Research International*, 2023.
- [34] Elwakeel, K.Z., A.M. Elgarahy, and E. Guibal, A biogenic tunable sorbent produced from upcycling of aquatic biota-based materials functionalized with methylene blue dye for the removal of chromium (VI) ions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021.
- [35] Ragai, J. and K.S. Sing, Origin of porosity in titania gels. Part II. Adsorptive properties of gels prepared from titanous chloride and ammonium carbonate. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1982.
- [36] Meziani, D., et al., Structural, physical and photoelectrochemical characterization of a new semiconductor single crystal: $[(\text{Htrz})_3][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Inorganica Chimica Acta*, 2018.
- [37] Akkaya, R., Removal of radioactive elements from aqueous solutions by adsorption onto polyacrylamide–expanded perlite: equilibrium, kinetic, and thermodynamic study. *Desalination*, 2013.
- [38] Elhadj, M., et al., Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption and photocatalysis: equilibrium, isotherms, kinetics, and thermodynamic studies. *Separation Science and Technology*, 2020.
- [39] Laib, R., et al., Recovery of recycled paper in the removal of the textile dye Basic yellow 28: characterization and adsorption studies. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 2019.
- [40] Oukil, S. Matériaux mésoporeux à base de Ni/Co" application à la réaction d'élimination du bleu de méthylène". Thèse Doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène, 2020.
- [41] HAMZAoui, M., Etude comparative des modèles d'isothermes linéaires et non linéaires pour l'adsorption de colorants. Thèse Doctorat, Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis, 2012.
- [42] Ettlili, N. Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008.

- [43] Al-Dahri, T., et al., Response surface modeling of the removal of methyl orange dye from its aqueous solution using two types of zeolite synthesized from coal fly ash. *Materials Express*, 2018.
- [44] Errais, E., Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse Doctorat, Université Strasbourg, 2011.
- [45] Bayou, N., Elaboration de matériaux solides microporeux de type aluminophosphates et silico-aluminophosphates. Mémoire de master, Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés, 2017.
- [46] Djemah, A. and L. Ouadi Merabet, Valorisation des déchets des épiluchures de pomme de terre pour l'élimination de bleu de méthylène. Mémoire de master, université Akli Mouhand Oulhadje-Bouira, 2016.
- [47] Yasmina, R., Synthèse de matériaux mésoporeux de types métal-phosphate et silicique fonctionnalisés. Application à l'adsorption de colorants d'effluents textiles. Etude comparative. Thèse Doctorat, Université des sciences et de la technologie Houari Boumediène, 2017.
- [48] MOUSSAOUI, K. and H. LAKSACI, Modification de la structure chimique d'un matériau adsorbant au moyen de l'oxydation par l'acide nitrique. Application à l'adsorption en solution aqueuse. Mémoire de Master, université Ahmed Draia-ADRAR, 2021.
- [49] Giles, C.H., D. Smith, and A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of colloid and interface science*, 1974.
- [50] Naib, N., Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignons d'olive modélisation par les plans d'expériences. Thèse de doctorat, Boumerdes, Université M'hamed Bougara, 2007.
- [51] Slasli, M.A., Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale. Université de Neuchâtel, 2002.
- [52] Rouquerol, J., et al., *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. 2013: Academic press.
- [53] Gherbi, N. and A. Meniai, Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Mémoire de Master, 2017
- [54] Rima, K. and L. Abdelhamid, Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia. Mémoire de Master, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA, 2013.
- [55] EDOHA, G.C., Etude de l'adsorption d'un polluant sur la surface d'un adsorbant préparé à partir de la sciure de bois. Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri, 2014.

- [56] Yahiaoui, N. Etude De L'adsorption Des Composés Phénoliques Des Margines D'olives Sur Carbonate De Calcium, Hydroxyhapatite Et Charbon Actif. Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri, Algeria, 2012.
- [57] BOUGDAH, N, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. Thèse de Doctorat, Université Houari Boumediene, 2007.
- [58] Adam, N. The Adsorption of Gases and Vapours. Nature Publishing Group UK London, 1945.
- [59] Bautista-Toledo, M.I., et al., Cooperative adsorption of bisphenol-A and chromium (III) ions from water on activated carbons prepared from olive-mill waste. Carbon, 2014.
- [60] Lagergren, S., Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar, 1898.
- [61] Meitei, M.D. and M.N.V. Prasad, Adsorption of Cu (II), Mn (II) and Zn (II) by Spirodela polyrhiza (L.) Schleiden: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Ecological Engineering, 2014.
- [62] Lopez, A., et al., Thin-layer drying behaviour of vegetable wastes from wholesale market. Drying technology, 2000.
- [63] Noz et, H. and J. Majault, Textiles chimiques: fibres modernes. 1976: Eyrolles.
- [64] Singh, L. and V.P. Singh, Textile dyes degradation: a microbial approach for biodegradation of pollutants, in Microbial degradation of synthetic dyes in wastewaters. 2014, Springer.
- [65] MAHAMMEDI, F., adsorption des poly organiques en solution aqueuse par des argiles naturelles de la région de tlemcen. Thèse de Doctorat, Université El-wancharissi de Tissemsilt, 2018.
- [66] Hemsas, S., Contribution à l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olives valorisés étude dynamique. Mémoire de Mester, Université de Boumerdes, 2008.
- [67] Guivarch, E., Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée " Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques. Mémoire Master, Université de Marne-la-vallée, 2004.
- [68] Bouhelassa, M., Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif. Thèse de Doctorat, Université Mentouri, 2017.
- [69] Aboussaoud, W., et al., Combined ozonation using alumino-silica materials for the removal of 2, 4-dimethylphenol from water. Ozone: Science & Engineering, 2014.

- [70] BERLIN, C.C.W.O., Preliminary Studies on P-removal by Adsorption from MBR filtrates. 2002.
- [71] LIMAM, L. and K. SALHI, Fonctionnalisation du polystyrène par l'acide oléique et application dans l'extraction de la fuchsine basique en solution aqueuse. Thèse Doctorat, Université Akli Mouhand Oulhadje-Bouira, 2018.
- [72] Porkodi, K. and K.V. Kumar, Equilibrium, kinetics and mechanism modeling and simulation of basic and acid dyes sorption onto jute fiber carbon: Eosin yellow, malachite green and crystal violet single component systems. *Journal of hazardous materials*, 2007.
- [73] Sekhar, C.P., et al., Bio-polymer adsorbent for the removal of malachite green from aqueous solution. *Chemosphere*, 2009.
- [74] Ahmad, R. and R. Kumar, Adsorption studies of hazardous malachite green onto treated ginger waste. *Journal of environmental management*, 2010.
- [75] Raghuvanshi, S., et al., Kinetics study of methylene blue dye bioadsorption on baggase. *Applied Ecology and Environmental Research*, 2004.
- [76] Papinutti, L., N. Mouso, and F. Forchiassin, Removal and degradation of the fungicide dye malachite green from aqueous solution using the system wheat bran–*Fomes sclerodermeus*. *Enzyme and microbial technology*, 2006.
- [77] Kushwaha, A.K., N. Gupta, and M. Chattopadhyaya, Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2014.
- [78] Metin, A.Ü., D. Doğan, and M. Can, Novel magnetic gel beads based on ionically crosslinked sodium alginate and polyanetholesulfonic acid: Synthesis and application for adsorption of cationic dyes. *Materials Chemistry and Physics*, 2020.
- [79] Mallakpour, S., F. Sirous, and M. Dinari, Comparative study for removal of cationic and anionic dyes using alginate-based hydrogels filled with citric acid-sawdust/UiO-66-NH₂ hybrid. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023.
- [80] Grzeszczak, J., et al., Studies on the catalytic activities of ZSM-5 zeolites with different aluminum contents in the green oxidation of α -pinene to high value-added products. *Chemical Engineering Research and Design*, 2023.
- [81] Douba, H., O. Mohammedi, and B. Cheknane, Adsorption of Rhodamine 6G Dye onto Al-MCM-41 and MCM-41 Mesoporous Materials. *Kemija u industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske*, 2022.
- [82] Parshetti, G., et al., Biodegradation of Malachite Green by *Kocuria rosea* MTCC 1532. *Acta Chimica Slovenica*, 2006.

- [83] Chowdhury, S., et al., Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. *Desalination*, 2011.
- [84] Rezazadeh, N., S. Danesh, and M. Eftekhari, Investigation the adsorption mechanism of a non-ionic surfactant on graphene oxide and its derivatives (kinetic, isotherm curves, thermodynamic, and effect of salts studies). *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2023.
- [85] de Oliveira, T.F., et al., In situ modification of MCM-41 using niobium and tantalum mixed oxide from columbite processing for methylene blue adsorption: Characterization, kinetic, isotherm, thermodynamic and mechanism study. *Materials Chemistry and Physics*, 2023.
- [86] Boulika, H., et al., Definitive screening design applied to cationic & anionic adsorption dyes on Almond shells activated carbon: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Materials Today: Proceedings*, 2023.
- [87] Liou, T.-H., et al., Sustainable utilization of rice husk waste for preparation of ordered nanostructured mesoporous silica and mesoporous carbon: Characterization and adsorption performance. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022.
- [88] Aarfane, A., et al., Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium). *Journal of Materials and Environmental Science*, 2014..
- [89] Tsai, C.-Y., et al., Engineered mesoporous biochar derived from rice husk for efficient removal of malachite green from wastewaters. *Bioresource Technology*, 2022.
- [90] El Naeem, G.A., et al., Adsorption of crystal violet and methylene blue dyes using a cellulose-based adsorbent from sugercane bagasse: Characterization, kinetic and isotherm studies. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022.
- [91] Bayat, M., E. Salehi, and M. Mahdieh, *Chromochloris zofingiensis* microalgae as a potential dye adsorbent: Adsorption thermo-kinetic, isothermal, and process optimization. *Algal Research*, 2023.
- [92] Weber Jr, W.J. and J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the sanitary engineering division*, 1963.
- [93] Kim, C., Y. Lee, and S.K. Ong, Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils. *Chemosphere*, 2003.

[94] Kim, J.-C., et al., Highly efficient and sustainable alginate/carboxylated lignin hybrid beads as adsorbent for cationic dye removal. *Reactive and Functional Polymers*, 2021.

Liste des tableaux

Tableau I.1.	Différence entre l'adsorption physique et chimique	18
Tableau I.2.	Principaux groupes chromophores et auxochromes	27
Tableau I.3.	Classification chimique des colorants	28
Tableau I.4.	Tableau d'identification du colorant vert malachite	31
Tableau III.1.	Bandes caractéristiques du spectre infrarouge de l'adsorbant ALG	44
Tableau III.2.	Bandes caractéristiques du spectre infrarouge des matériaux ZSM-5, MCM-41, ALG-ZSM-5 et ALG-MCM-41	47
Tableau III.3.	Bandes caractéristiques du spectre infrarouge du colorant VM	48
Tableau III.4.	Paramètres thermodynamiques d'adsorption du VM par ALG-ZSM-5 et ALG-MCM-41.	56
Tableau III.5.	Paramètres des deux modèles cinétiques appliqués dans l'élimination du colorant VM par les billes d'alginate-matériau poreux.	60
Tableau III.6.	Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire des supports ALG-ZSM-5, ALG-MCM-41 et ALG.	62
Tableau III.7.	Les paramètres des isothermes de sorption pour l'adsorption de VM par les deux adsorbants.	65

Liste des figures

Figure I.1.	Classification des solides poreux selon la taille de leurs pores et leur distribution en tailles de pore (DTP)	5
Figure I.2.	Structures des zéolithes (faujasite ou zéolithes X, Y; zéolithe ZSM-12; zéolithe ZSM-5 ou silicalite-1; zéolithe Theta-1 ou ZSM-22) et leur dimension	6
Figure I.3.	Estimation de la consommation annuelle des zéolithes synthétiques dans leurs principales applications	7
Figure I.4.	Structure zéolithique de topologie MFI, (a) : selon un canal sinusoïdal et (b) selon un agencement de canaux droits et sinusoïdaux interconnectés	8
Figure I.5.	Présentation schématique du mécanisme proposé par Burkett et Davis pour la synthèse de la zéolithe Silicalite-1	10
Figure I.6.	Représentation des matériaux de la famille des M41S : MCM-41 (a) , MCM-48 (b) , MCM-50 (c)	11
Figure I.7.	Représentation des structures de matériaux mésoporeux de type MCM-41	12
Figure I.8.	Mécanisme de formation de la phase MCM-41 : Voie 1 initiation par une phase cristal liquide préexistante ; Voie 2 initiation par l'introduction des silicates dans le milieu	13
Figure I.9.	Mécanisme d'auto-assemblage entre le tensioactif et les anions silicates conduisant à un matériau de type MCM-41	14
Figure I.10.	Monomères de la chaîne alginate	15
Figure I.11.	Présentation de la structure d'alginate de sodium	16
Figure I.12.	Déplacement du soluté lors de son adsorption	18
Figure I.13.	Classification des isothermes d'équilibre d'adsorption selon leur allure	21
Figure I.14.	Classification des isothermes	22
Figure II.1.	Le protocole expérimental de la préparation des billes sphériques à base d'alginate- matériau poreux	35
Figure II.2.	Appareil de Microscopie électronique à balayage	36
Figure II.3.	Image photographique d'agitateur secoueur	37

Figure II.4.	Image photographique du Spectroscopie d'absorption UV	38
Figure III.1.	Détermination du point de charge nulle des adsorbants	43
Figure III.2.	Spectre IR-FT de l'adsorbant Alginate (ALG)	44
Figure III.3.	Spectre IR-FT de matériau mésoporeux MCM-41	45
Figure III.4.	Spectre IR-FT de matériau microporeux de type ZSM-5	45
Figure III.5.	Spectre IR-FT de l'adsorbant ALG-MCM-41	46
Figure III.6.	Spectre IR-FT de l'adsorbant ALG-ZSM-5	46
Figure III.7.	Spectre IR-FT du colorant VM	47
Figure III.8.	Cliché de microscopie électronique à balayage montrant la morphologie de ALG-MCM-41	48
Figure III.9.	Cliché de microscopie électronique à balayage montrant la morphologie de ALG-ZSM-5	48
Figure III.10.	Courbe d'étalonnage du colorant vert malachite	50
Figure III.11.	Cinétique d'adsorption du VM par ALG-zéolithe, ALG- MCM41 et ALG	51
Figure III.12.	Influence du pH sur le taux d'élimination de VM par ALG-ZSM-5 et ALG-MCM-41	52
Figure III.13.	Influence de la masse de ALG-ZSM-5 et ALG-MCM-41 sur le taux d'élimination de VM	53
Figure III.14.	Influence de la concentration initiale de VM sur la quantité adsorbée	54
Figure III.15.	Influence de la température sur le taux d'élimination de VM par ALG-ZSM-5 et ALG-MCM- 41	55
Figure III.16.	Représentation de l'équation de Van't Hoff pour (A) ALG-ZSM-5 et (B) ALG-MCM-41	56
Figure III.17.	Représentation graphique d'une cinétique de pseudo-premier ordre pour les adsorbants (A) ALG- ZSM-5, (B) ALG-MCM-41 et (C) ALG	58
Figure III.18.	Représentation graphique d'une cinétique de pseudo-deuxième ordre pour les adsorbants (A) ALG -ZSM-5, (B) ALG-MCM-41 et (C) ALG	59
Figure III.19.	Représentation graphique de diffusion intra-particule de l'adsorption de VM sur (A) ALG-ZSM-5 et (B) ALG-MCM-41	61

Figure III.20.	Représentation graphique de diffusion intra-particule de l'adsorption de VM sur les billes d'alginate (ALG)	61
Figure III.21.	Représentation graphique de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de VM par (A) l'adsorbant ALG-ZSM-5 et (B) l'adsorbant ALG-MCM-41	63
Figure III.22.	Représentation graphique de l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption de VM par (A) l'adsorbant ALG-ZSM-5 et (B) l'adsorbant ALG-MCM-41	64
Figure III.23.	Représentation graphique de l'isotherme de Temkin pour l'adsorption de VM par (A) l'adsorbant ALG-ZSM-5 et (B) l'adsorbant ALG-MCM-41	64
Figure III.24.	Test de régénération des adsorbants ALG-MCM-41 et ALG	66

Liste des abréviations

A	Absorbance
ADT	l'analyse thermique différentielle
ALG	billes alginate
Ce	Concentration de la solution à l'équilibre.
CTAB	Bromure de Cétyltriméthylammonium
I	Faisceau transmis
I₀	Faisceau incident
IR-TF	Infrarouge à Transformée de Fourier
IUPAC	Internationale de Chimie Pure et Appliquée
K	La constante d'adsorption à l'équilibre.
L	épaisseur de la cuve
MCM	Mobil Composition Matter
MEB	Microscopie électronique à balayage
MFI	Mobile five
n	Constante relative à l'affinité entre l'adsorbat et la surface
P₀	Pression de vapeur saturante
P	Pression à l'équilibre
pzc	Point de charge nulle
qe	Quantité à l'équilibre
qm	Quantité maximale de l'adsorbat
R	Constante de gaz parfait

T	Température
Uv-vis	Ultrat violet visible
VM	Vert de malachite
ZSM	zéolithe
ΔG	L'enthalpie libre
ΔH	L'enthalpie
ΔS	L'entropie libre
λ	la longueur d'onde du rayonnement incident
ϵ	Coefficient d'extinction molaire