

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



UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA BOUMERDES
FACULTE DE THECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DU GENIE DES PROCEDES

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
En vue de l'obtention du diplôme Master en Génie chimique
Spécialité : Génie des procédés
Option : Génie chimique

THÈME

SYNTHÈSE D'UN SOLIDE MÉSOPOREUX
APPLCATION EN ADSORPTION

Présenté par :

M^{lle} AMAROUCHE Cyria

M^{lle} IGLOULI Farah

Jury :

M ^r NOURI El Hadi	Professeur	Président
M ^{me} ASSELAH Amel	Maitre de Conférences A-UMBB	Promotrice
M ^{me} ZEKRI Ouardia	Maitre de Conférences A à l'USTHB	Co-promotrice
M ^r AKSES Hamouche	Maitre de Conférences A-UMBB	Examineur

Années universitaire 2020-2021

REMERCIEMENT

Après avoir rendu grâce à Dieu le tout puissant et le Miséricordieux, nous tenons à remercier vivement nos chères parents et tous ceux qui de près ou de loin ont participé à la réalisation de ce travail.

*Nous voudrions tout d'abord adresser notre reconnaissance à notre promotrice **M^{elle} ASSELAH Amel**, Maitre de Conférences A à l'UMBB, d'avoir accepté de nous encadrer, nous tenons aussi à la remercier pour sa patience, sa disponibilité, et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter nos réflexions et à enrichir nos connaissances*

*Nous tenons à remercier notre Co-promotrice **M^{me} ZEKRI Ouardia**, Maitre de Conférences A à l'USTHB, pour son soutien et son aide à la réalisation de ce travail.*

*Nous désirons aussi à remercier notre encadreur **M^{elle} BENZEGUEN Yanal** du Ex-CRD-Boumerdès et **M^{er} AKROUR Fouad** pour leurs patience et l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail.*

Nous tenons à remercier nos professeurs et toute l'équipe pédagogique de l'université UMBB qui nous ont soutenu jusqu'au bout.

Un grand merci à nos camarades de section en particulier « Mahdia, Amani, Amira, Amira, Zidour, Reda, Amine ... » Pour leurs coopérations et leurs encouragements.

AMAROUCHE ET IGLOULI

Dédicace

Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à tous ceux qui me sont chers.

A mes chers parents

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour, éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction, mon éducation et mon bien être. Je vous remercie pour tout le soutien que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours, que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices. Puisse Dieu, vous accorde santé, bonheur et longue vie

A la mémoire de mon petit frère Rabah Ghiles

Ce travail est dédié à mon petit frère décédé trop tôt, qui m'a toujours motivé dans mes études et ma vie j'espère que, du monde qui est sien maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance et d'amour d'une sœur qui a toujours, prié pour le salut de son âme puisse Dieu l'avoir en sa sainte miséricorde.

A ma chère sœur Ania

A toi Ania qui n'a jamais cessé de veiller sur moi, pour tes encouragements permanents, ton soutien, ton appui et ta générosité. Je te dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.

A mon cher fiancé Yassine, *Pour tous les encouragements, le respect et l'amour, que tu m'offre, je te dédie ce travail, qui n'aurait pas pu être achevé sans ton soutien, et optimisme tu es un modèle d'honnêteté, de loyauté, de force de caractère et de détermination.*

A mon cher beau-frère Nassim, *Pour ton soutien, tes encouragements et ta bien veillance, je te dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur et de réussite*

A ma chère promotrice M^{elle} ASSELAH Amel

Pour tous vos efforts fournis, pour vos conseils judicieux durant toutes ces années. Je vous dédie ce travail, avec tous mes vœux de bonheur et de santé.

A vous, ma chère binôme « FARAH » je te souhaite tout le bonheur et Inchallah d'autres réussites

Mahdia merci pour tout le soutient et l'aide que tu as fourni durant ces derniers mois de stage, je te souhaite tous mes vœux de bonheur, Afifa, Amani, Amira, Amira, pour toutes ces belles années passées ensemble, tous mes vœux de bonheur et de réussite.

Cyria

Dédicace

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

*A mes frères « **Mohamed et Sofiane** », pour sa femme « **Meriem** » et mes neveux*

*« **Amir et Rym** »*

*A ma chère sœur de cœur « **Nadia** » et sa fille « **Rahma** »*

*A toute ma famille et mes chers cousins « **Soumia, Zineb, Asma, Souad, Amine, Zinou** », ainsi que mes chers amis « **Mahdia, Meriem** » Merci pour tous les bons moments qu'on a passés ensemble, Et pour une personne exceptionnel.*

*A ma chère copine et binôme de travail « **Cyria** »*

*A ma chère promotrice « **M^{elle} ASSELAH Amel** » Merci pour vos aides et vos conseils.*

A tous mes professeurs du Département de Génie des Procédés.

A toutes la Promotion de la 2^{ème} Année Master Génie chimique.

Farah ...

Résumé

L'objectif de notre travail est de synthétiser un matériau mésoporeux sa préparation se fera à partir d'un tensioactif biodégradable MES-16 et de la silice en appliquant le procédé sol-gel. La spécificité de ce matériau réside dans sa très grande surface spécifique. Ce genre de solide est utilisé comme support dans la catalyse, support d'encapsulation des principes actifs, raffinage pétrolier, dépollution des sols. Pour valoriser notre travail on appliquera ce matériau dans l'adsorption en tant qu'adsorbant du colorant bleu de méthylène dans une solution aqueuse et on procèdera à une comparaison du rendement d'adsorption avec du charbon actif commercial en poudre.

Aabstract

The objective of our work is to synthesize a mesoporous material its preparation will be done from a biodegradable surfactant MES-16 and silica by applying the sol-gel process. The specification of this material lies in its very large specific surface. This type of solid is used as a support in catalysis, support for encapsulation of active ingredients, petroleum refining, soil remediation. To enhance our work we will apply this material in the adsorption as an adsorbent of methylene blue dye in an aqueous solution and we will compare the adsorption efficiency with commercial powdered activated carbon.

ملخص

الهدف من عملنا هو تصنيع مادة مسامية وسيتم تحضيرها من الفاعل بالسطح القابل للتحلل الحيوي MES-16 والسليكا من خلال تطبيق عملية سول-جل تكمن مواصفات هذه المادة في سطحها النوعي الكبير جداً. يستخدم هذا النوع من المواد الصلبة كدعم في التحفيز، ودعم تغليف المكونات النشطة، وتكرير البترول، ومعالجة التربة. لتعزيز عملنا، سنقوم بتطبيق هذه المادة في الامتزاز كمتزاز لصبغة الميثيلين الزرقاء في محلول مائي وسنقارن كفاءة الامتزاز مع مسحوق الكربون المنشط التجاري.

Sommaire

Introduction générale

Partie Bibliographique

Chapitre I : Généralités sur les Matériaux Mésoporeux et les Tensioactifs

I.1	Les matériaux mésoporeux	3
I.2	Historique des matériaux mésoporeux.....	4
I.3	Synthèse des matériaux mésoporeux	4
I.4	Les différentes familles de matériaux mésoporeux structurés, leurs propriétés physiques et leurs applications	5
I.4.1	Famille M41S.....	5
I.4.2	Les autres familles (<i>HMS, MSU, SBA,...</i>).....	6
I.5	Tensioactifs.....	6
I.5.1	Définition des tensioactifs.....	7
I.5.2	Classification des tensioactifs	7
I.5.3	Propriétés physico-chimiques	7
I.5.4	Pouvoirs des tensioactifs	10
I.5.5	Domaines d'application des tensioactifs.....	10
I.6	Les mécanismes de formation des matériaux mésoporeux.....	11
I.6.1	Le procédé sol-gel	11

Chapitre II : Les colorants

II	Les colorants.....	14
II.1	Origine des colorants	14
II.2	Définition des colorants	14
II.3	Nature des colorants.....	15
II.4	Classification des colorants	15
II.4.1	Classification technologique.....	15
II.4.2	Classification technique.....	15
II.5	La structure chimique des colorants	16
II.5.1	Le groupement chromophore	16
II.5.2	Le groupement auxochrome	16
II.6	Classification tinctoriale	17

II.6.1	Les colorants acides ou anioniques	17
II.6.2	Les colorants basiques ou cationiques.....	17
II.6.3	Les colorants de cuve	18
II.6.4	Les colorants développés ou azoïques insolubles.....	18
II.6.5	Les colorants directs	19
II.6.6	Les colorants à mordants	19
II.6.7	Les colorants réactifs	20
II.6.8	Les colorants dispersés	20
II.7	Classification selon la nature chimique	20
II.7.1	Les colorants azoïques.....	20
II.7.2	Les colorants anthraquinoniques	21
II.7.3	Les colorants indigoïdes	21
II.7.4	Les colorants nitrés et nitrosés	21
II.7.5	Les colorants triphénylméthanes	22
II.7.6	Les colorantes xanthines.....	22
II.7.7	Les phtalocyanines	23
II.8	Application des colorants.....	23
II.9	Toxicité et impact environnemental	24
II.10	Procédés de Traitement des eaux contaminées	24
II.10.1	Les procédés physiques	24
II.10.2	Les procédés chimiques.....	25
II.10.3	Les procédés biologiques	25

Chapitre III : Adsorption

III	Phénomènes d'adsorption.....	28
III.1	Définition de l'adsorption.....	28
III.2	Différents types d'adsorption.....	28
III.2.1	L'adsorption physique	28
III.2.2	L'adsorption chimique.....	29
III.3	Capacité d'adsorption	29
III.4	Facteurs influençant l'adsorption.....	30
III.4.1	La température.....	30
III.4.2	La surface spécifique :	30
III.4.3	Le pH.....	30

III.5	Natures de l'adsorbant et l'adsorbat	31
III.5.1	Natures de l'adsorbant.....	31
III.5.2	Nature de l'adsorbat	31
III.6	Matériaux adsorbants	31
III.6.1	Gel de silice	32
III.6.2	Charbons actifs	33
III.7	Classification des isothermes d'adsorption.....	35
III.7.1	Isotherme de type C	35
III.7.2	Isotherme de type L	35
III.7.3	Isotherme de type H.....	35
III.7.4	Isotherme de type S	36
III.8	Mécanisme d'adsorption.....	36
III.8.1	Les forces de Van der Waals	36
III.8.2	Les forces coulombiennes	36
III.8.3	Les liaisons hydrogène	36
III.8.4	Les interactions hydrophobes	36
III.9	Cinétique d'adsorption	37
III.9.1	Le pseudo du premier ordre.....	37
III.9.2	Le modèle du pseudo deuxième ordre.....	37
III.9.3	Le modèle de Weber et Morris	38
III.9.4	Le modèle d'Elovich	38
III.9.5	Modèle de Boyd	39
III.10	Les modèles des Isothermes d'adsorption.....	39
III.10.1	L'isotherme de Langmuir	40
III.10.2	Modèle de Freundlich	41
III.11	Applications	41

Chapitre IV : Techniques de Caractérisation Physico-Chimique

IV	Techniques de caractérisation.....	42
IV.1	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	42
IV.1.1	.Définition.....	42
IV.1.2	Principe.....	42
IV.2	Diffraction des rayons X (DRX).....	43
IV.2.1	Principe.....	43

IV.3	Spectroscopie UV-Visible:	44
IV.3.1	Définition.....	44
IV.3.2	Principe.....	44
IV.4	Microscope électronique à balayage (MEB).....	45

Partie expérimentale

Chapitre V : Matériel et méthodes

V	Matériel et méthodes	47
V.1	Présentation de l'entreprise SONATRACH	47
V.1.1	Présentation de la Division Technologie et Développement (ex Centre de Recherche et de Développement CRD) – SONATRACH.....	47
V.2	Matériel et produit	47
V.3	Caractéristiques de l'adsorbant.....	48
V.3.1	Le charbon actif.....	48
V.3.2	Synthèse et caractérisation du HMS.....	48
V.3.3	Application à l'adsorption	54

Chapitre VI : Résultats et Discussions

VI	Résultats et discussions	58
VI.1	Effet du temps de contact et de la concentration en colorant (BM):	58
VI.2	Isothermes des équilibres d'adsorption.....	59
VI.3	Modélisation des isothermes d'adsorption pour le HMS et le CA	59
VI.3.1	Modélisation des isothermes d'adsorption pour le HMS	59
VI.3.2	Modélisation des isothermes d'adsorption pour le CA	61
VI.4	Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	65
VI.4.1	Modélisation de la cinétique d'adsorption pour HMS.....	65
VI.4.2	Modélisation de la cinétique d'adsorption pour le CA.....	68

Conclusion

Références bibliographiques

Liste des Figures

Figure 1: Représentation des mésophages appartenant à la famille M41S	6
Figure 2: Diagramme de phase du C16-MES dans l'eau	9
Figure 3: Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM	12
Figure 4: Mécanisme transcriptif LCT	13
Figure 5: Les colorants de cuve.....	18
Figure 6: Les colorants développés ou azoïques insolubles.....	19
Figure 7: Les colorants directs.....	19
Figure 8: Les colorants à mordants	20
Figure 9: Les colorants azoïques	21
Figure 10: Les colorants anthraquinoniques	21
Figure 11: Les colorants indigoïdes	21
Figure 12: Les colorants nitrés et nitrosés.....	22
Figure 13: Les colorants triphénylméthanes	22
Figure 14: Les colorantes xanthines	23
Figure 15: Les phtalocyanines	23
Figure 16: Les perles de gel de silice	32
Figure 17: Variétés allotropiques du carbone. a)Diamant, b)Graphite, c) Lonsdaléite, d)Fullerène C60, e)Fullerène C540, f)Fullerène C70,g)Carbone amorphe, h)Nanotube de carbone.....	34
Figure 18 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.....	43
Figure 19: Préparation du HMS	49
Figure 20: Diffractogramme de l'échantillon « Solution 2 »	50
Figure 21: Diffractogramme de l'échantillon « TA 16 P »	50
Figure 22: Diffractogramme de l'échantillon « Solution 3 »	51
Figure 23: Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	52
Figure 24: Spectre IRTF du tensioactif C16-MES	52
Figure 25: Microscope électronique à balayage (MEB).....	53
Figure 26: Spectre EDX du HMS	54
Figure 27: Photomicrographie MEB de HMS :(a) grandissement 12066, (b) grandissement 37670	54
Figure 28: Courbe d'étalonnage du BM.....	56
Figure 29 : Le montage expérimental des essais du pH nulle du HMS (a) et du CA. (b). 56	56
Figure 30 pH isoélectrique du CA (a) et HMS (b).	57
Figure 31: Effet du temps de contact et de la concentration en colorant BM sur la quantité adsorbée de BM par le CA (a) et HMS (b).....	58
Figure 32 : Isotherme d'adsorption du BM –HMS (a) et BM –CA (b)	59
Figure 33: Modèles linéaires de Langmuir et de Freundlich (HMS)	60
Figure 34: Modèles linéaires de Langmuir et de Freundlich (CA).	62
Figure 35: Modélisation de la cinétique d'adsorption (HMS).	66
Figure 36: Modélisation de la cinétique d'adsorption pour le CA	69

Liste des Tableaux

Tableau 1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	17
Tableau 2: Matériel et de produit utilisé par la conception du support mésoporeux.	47
Tableau 3: Les caractéristiques du CA.....	48
Tableau 4: Identification des groupements fonctionnels relatifs au spectre IRTF du tensioactif C16-MES.	52
Tableau 5: les principales caractéristiques du BM.....	55
Tableau 6: Valeurs des constantes du modèle de Langmuir pour HMS.	61
Tableau 7: Valeurs des constantes du modèle de Freundlich pour HMS.	61
Tableau 8: Valeurs des constantes du modèle de Langmuir pour CA.	63
Tableau 9: Valeurs des constantes du modèle de Freundlich pour CA.....	63
Tableau 10: Valeurs du facteur de séparation adimensionnel du paramètre d'équilibre du HMS et du CA.	64
Tableau 11: des paramètres figurant dans les modèles du pseudo premier ordre et du	67
Tableau 12: Les valeurs des constantes du modèle Weber et Morris (HMS)	67
Tableau 13: Les valeurs des constantes du modèle d'Elovich (HMS).....	68
Tableau 14: Les valeurs des modèles du pseudo premier ordre et du second pseudo ordre pour le CA.	70
Tableau 15: Les valeurs des constantes du modèle weber et Morris pour le CA.	70
Tableau 16: Les valeurs des constantes du modèle d'Elovich (CA).....	71

Liste des abréviations

HMS : Mesopore structuré hexagonal

CA : Charbon actif

BM : Bleu de méthylène

TEOS : Tetraethyle orthosilicate

MEC-16 : Palmityl méthyl esters sulfoantes de sodium

DRX : Diffraction des rayons X

MEB : Microscope électronique à balayage

IRTF : La Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier

UICPA : Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée



Introduction Générale



Introduction générale

Selon la définition de l'Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), les solides poreux sont répartis en trois classes selon la taille de leurs pores. Les microporeux « <2nm », les mésoporeux « 2 à 50 nm » et les macroporeux « >50 nm ».

La découverte des matériaux mésoporeux organisés en 1992 par les chercheurs de la firme Mobil est un tournant dans l'histoire des nanomatériaux. Soucieux d'augmenter la taille des pores des zéolites utilisés jusque-là pour catalyse, l'équipe du Dr. Kresge a développé une technique consistant à faire polymériser un précurseur inorganique autour des micelles de tensioactif selon le procédé sol-gel. Ces matériaux mésoporeux structurés présentent des propriétés très intéressantes pour des domaines divers tels que la nano filtration, l'encapsulation de principes actifs et utilisés en tant que support pour catalyse. L'objectif de ce travail est la synthèse et la caractérisation d'un matériau mésoporeux structuré de type HMS, à partir de silice (TEOS) et d'un tensioactif anionique, le palmityl méthyl esters sulfonates de sodium (MES-16). Parmi les applications dans lesquelles ce matériau peut être utilisé figure l'adsorption. Son pouvoir adsorbant a été étudié pour l'adsorption d'un colorant textile (le bleu de méthylène) en solution aqueuse et une comparaison de sa capacité d'adsorption a été réalisée avec du charbon actif en poudre. Ce mémoire comporte deux parties : la partie théorique et expérimentale, en plus de l'introduction générale et de la conclusion.

La partie théorique comporte quatre chapitres :

- Le premier chapitre comporte des généralités sur les matériaux mésoporeux et les tensioactifs
- Le deuxième chapitre est consacré aux colorants, leurs origines, leur classification et leurs impacts sur l'environnement.
- Le troisième chapitre consiste à définir le procédé qui fait l'objet du domaine d'application du matériau mésoporeux synthétisé (HMS), à savoir l'adsorption et les isothermes d'adsorption ainsi que les modèles cinétiques qui régissent cette adsorption.
- Et le chapitre quatre dictera les techniques de caractérisation physico-chimique.

La partie expérimentale comporte deux chapitres, à savoir :

INTRODUCTION GENERALE

-Le chapitre cinq présente la synthèse et la caractérisation physico-chimique du HMS élaboré, y compris le matériel et les méthodes mises utilisés dans cette étude ainsi qu'une présentation du centre de recherche et du développement (ex-CRD).

- Le sixième chapitre est consacré aux résultats obtenus et leurs interprétations.

Partie
Bibliographique

Chapitre | *I*

*Généralités sur les
Matériaux
Mésoporeux et les
Tensionactifs*

En 1972, l'impact définit les normes appliquées aux solides poreux. Les matériaux sont classés suivant la taille de leurs pores. Dans ce chapitre nous représentons une catégorie de ces solides, les mésoporeux, les mécanismes de leurs formation ainsi que des généralités sur les tensioactifs.

I.1 Les matériaux mésoporeux

Les matériaux mésoporeux organisés, découverts en 1992 par les chercheurs de la firme Mobil, font actuellement l'objet de nombreuses études axées sur leur préparation, leur caractérisation et leurs potentielles applications.

Ces matériaux sont constitués de canaux, souvent organisés selon une symétrie hexagonale, mais il est également possible d'obtenir des structures cubiques et lamellaires. Ces structures sont analogues aux cristaux liquides à base de tensioactifs. Les canaux peuvent également adopter une structure vermiforme qui correspond à une mauvaise structuration du matériau. Les matériaux mésoporeux possèdent une surface spécifique élevée (de l'ordre de $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ dans le cas de la silice), une distribution homogène du diamètre des pores comprise entre 2 et 50 nm ainsi qu'un volume poreux important.

Du fait de leurs propriétés spécifiques, ces matériaux sont des candidats potentiels pour des applications dans des domaines très variés tels que la catalyse [1], l'optique et l'électronique [2], le domaine médical [3] (transfection génétique, IRM, délivrance de médicaments), les procédés de séparation [4] et d'adsorption. L'obtention de ces mésostructures organisées nécessite des méthodes de synthèses spécifiques.

Les agents structurants organiques sont intéressants pour diriger la condensation de précurseurs inorganiques solubles. L'avantage des agents organiques est qu'ils permettent de modifier facilement la taille des pores en fonction de leur propre taille. Il s'agit donc de combiner deux types de chimie ; la physico-chimie de la matière molle, des agents structurants, et la chimie inorganique dite « douce » qui fait intervenir des réactions d'hydrolyse et de condensation de précurseurs minéraux dans divers milieux de réaction. Cette association donne naissance à des matériaux hybrides organiques/inorganiques. Cette catégorie de matériaux offre une grande diversité de compositions et de structures, liée à la grande variété d'agents structurants disponibles (ammonium quaternaire, copolymères séquencés amphiphiles, biopolymères, etc.) ainsi qu'aux conditions variées de condensation inorganique (nature des précurseurs, solvant, pH, agent complexant, conditions d'humidité contrôlée, etc.) [5].

De manière générale, la préparation d'une phase mésoporeuse nécessite une source minérale « silicique ou aluminosilicique » et une source organique. Il apparaît que la structure et la texture du matériau, dépend essentiellement de :

- la nature de la molécule organique.
- la composition du mélange.
- le pH et la durée de synthèse.

I.2 Historique des matériaux mésoporeux

La première synthèse de matériaux mésoporeux a été décrite dans un brevet américain en 1971 [6]. Cependant, à cause d'un manque d'analyse, les propriétés notables de ces composés ne sont pas remarquées. Au début des années 90, le groupe japonais de Kuroda réussit à synthétiser un matériau mésoporeux à partir d'une argile nommée Kanémite possédant des couches de silices lamellaires [7]. L'échange ionique entre les ions alcalins de l'argile et les molécules tensioactives, molécules hydrophobes pourvues d'une tête hydrophile chargée positivement, permet la réorganisation des couches de silice en structures hexagonales ordonnées. En 1992, une équipe de chercheurs de la compagnie Mobil Oil ont ouvert une nouvelle voie de recherche en chimie des matériaux en proposant un procédé sol-gel de préparation de matériaux mésoporeux [8]. Depuis, le développement de matériaux poreux à grande surface spécifique est devenu un domaine de recherche très actif en regard des applications potentielles de ceux-ci.

I.3 Synthèse des matériaux mésoporeux

D'une façon générale, lors de la synthèse des matériaux mésoporeux, quatre éléments majeurs sont utilisés [9, 10].

- une molécule tensioactive (agent structurant) anionique, cationique, non-ionique ou neutre pour diriger la structure finale du matériau.
- une source de silice (silice fumée, silicate de sodium, tétraéthoxysilicate (TEOS), ...,etc.).
- un solvant (eau, éthanol...).
- un catalyseur acide, basique ou neutre selon la synthèse désirée.

La formation du matériau mésoporeux peut être expliquée de la manière suivante [10]:

Les molécules tensioactives comprennent une tête chargée positivement, négativement ou neutre, très hydrophile et une longue chaîne hydrophobe. Lorsque les solutions

contenant les molécules tensioactives et la source de silice sont mélangées, trois types d'interaction peuvent avoir lieu : organique-inorganique, organique-organique, inorganique-inorganique. Afin de minimiser l'énergie libre du système, on observe :

- a) la formation d'une interface organique-inorganique (échange d'ions),
- b) l'organisation des micelles organiques entre eux de façon à former une structure cubique, hexagonale ou lamellaire, ... etc.
- c) la condensation de la phase inorganique.

Cependant, pour répondre à certaines applications (adsorption par exemple), ces matériaux doivent être modifiés (fonctionnalisés) en surface afin de contenir des sites spécifiques d'adsorption. Il existe plusieurs types de fonctionnalisation [11] Les différentes familles de matériaux mésoporeux structurés et leur propriété physique

I.4 Les différentes familles de matériaux mésoporeux structurés, leurs propriétés physiques et leurs applications

Les silices mésoporeuses organisées sont souvent synthétisées selon le mécanisme d'auto assemblage coopératif ou CTM « coopérative templating mécanisme », dont le principe consiste à faire poly condenser un précurseur inorganique « SiO₂ » autour de micelles de tensioactifs en solution aqueuse. Selon la nature du tensioactif « inorganique ou organique » utilisé et du milieu réactionnel « acide ou basique » dans lequel la synthèse a eu lieu, différentes familles de matériaux peuvent être réalisées « M41S, SBA, HMS, MSU »

I.4.1 Famille M41S

Elle représente la première famille de matériaux mésoporeux siliciques organisés, découverte par les chercheurs de la société Américaine Mobil Oil Corporation en 1992. Ces derniers ont pris le tétraéthoxysilicate (TEOS) comme source de silice et différents sels d'ammonium quaternaires comme agents structurants en milieu basique[12]. En jouant sur les conditions de synthèse, ils ont obtenu différentes structures : hexagonale (MCM-41), cubique (MCM-48) et lamellaire (MCM-50). La MCM-41, par exemple, présente une surface spécifique élevée pouvant atteindre les 1500 m²/g, un volume poreux important et de larges pores uniformes, ordonnés et unidimensionnels (1,5 à 10 nm). Toutefois, ces matériaux possèdent une faible stabilité hydrothermique. En effet, au bout de 24 heures dans l'eau bouillante, une diminution de 50% de la surface spécifique a été observée.

Les chiffres 41,48 et 50 ne sont que des identificateurs consécutifs donnés à ces matériaux .même si ces trois matériaux sont structurellement proches.

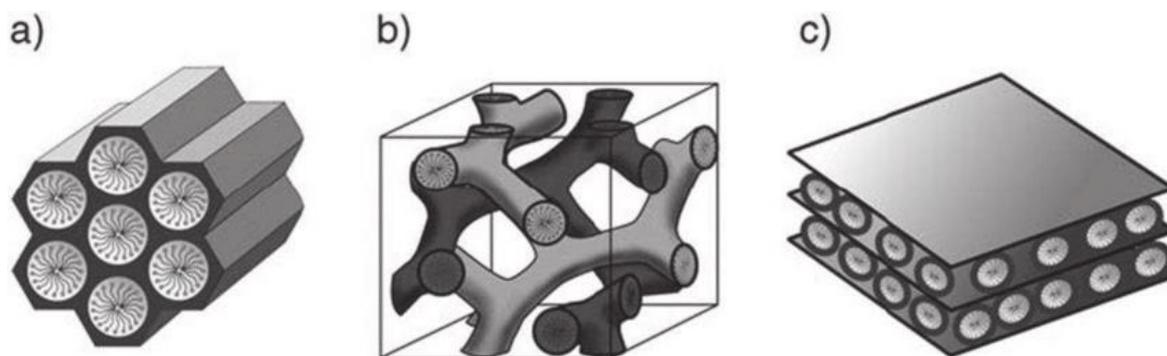


Figure 1: Représentation des mésophages appartenant à la famille M41S

I.4.2 Les autres familles (*HMS*, *MSU*, *SBA*,...)

Le groupe de Pinnavaia [13] est le second après Mobil à avoir obtenu un matériau mésoporeux organisé en utilisant un tensioactif neutre , à savoir des amines primaires ou l'oxyde de polyéthylène (PEO), en présence de précurseurs siliciques neutres . Ils ont obtenu deux matériaux de structure hexagonale (*HMS* et *MSU*).

L'utilisation d'un tensioactif neutre semble conduire à des structures moins ordonnées que lorsqu'on emploie un tensioactif ionique. Toutefois, ces deux matériaux présentent un diamètre de pores uniformes (*HMS* : 2,4 nm), des parois plus épaisses et une stabilité thermique plus élevée. La surface spécifique de la *HMS* peut dépasser 1000 m²/g.

Stucky [14] a introduit un nouveau mécanisme de synthèse en utilisant des copolymères à un et trois blocs comme agent structurant organique, notamment « PEO : Poly (Ethylene-Oxide) » et « PPO : Poly (Propylene-Oxide) ». Les différents matériaux mésoporeux obtenus portent le nom *SBA* (*Santa Barbara*). A titre d'exemple, la *SBA-15* possède une paroi plus épaisse (3 à 7 nm d'épaisseur), comparé aux solides précédents. De ce fait, il présente des stabilités thermique et hydrothermique plus élevées. Le diamètre des pores des *SBA* est ajustable entre 6 et 15 nm.

I.5 Tensioactifs

Le plus ancien tensioactif est le savon. Les premiers utilisateurs du savon étaient les sumériens en 2500 av.J.C, ils fabriquaient les pains de cendre d'os ou de bois et d'extraits de plantes parfumées. Pendant des siècles, le savon servait d'onguent, de cosmétique, de remède. C'est en 1915 que le premier détergent synthétique le « *NEKAL* » a fut créé en

Allemagne[15]. A partir des années 50, le savon se voit remplacé par des tensioactifs de synthèse dans les formulation détergentes [16].

I.5.1 Définition des tensioactifs

Le tensioactif est une molécule qui possède des propriétés tensioactives. Il est constitué de deux parties de différentes polarités, l'une hydrophobe constituée d'une chaîne hydrocarbonée et l'autre partie hydrophile contient aussi des hétéroatomes « O, P, S, ou N » La partie hydrophile d'un tensioactif peut porter une charge négative ou positive ou à la fois positive et négative, ou aucune charge [16].

I.5.2 Classification des tensioactifs

Suivant la nature de la tête polaire, il existe quatre familles de tensioactifs :

I.5.2.1 Les tensioactifs anioniques

Avec une tête polaire chargée négativement et un contre-ion de charge positive.[17]

I.5.2.2 Les tensioactifs cationiques

Avec une tête polaire chargée positivement et un contre-ion de charge négative, ce sont généralement les sels d'ammonium quaternaire. L'hexadécylamonium bromide (CTAB) est une molécule utilisée par les chercheurs de la firme Mobil pour la synthèse des matériaux mésoporeux de type M41S.[18]

I.5.2.3 Les tensioactifs non-ioniques

avec une tête polaire ne portant pas de charge, sans contre-ion associé[19].

I.5.2.4 Les tensioactifs zwitterioniques

Avec une tête polaire portant deux charges compensées entre elles, sans contre-ion associé.

I.5.3 Propriétés physico-chimiques

I.5.3.1 Concentration micellaire critique

Dans une solution aqueuse très diluée, les tensioactifs se trouvent sous forme isolée ; cet état permet d'abaisser la tension superficielle par adsorption du tensioactif à la surface de l'eau lorsque la concentration en tensioactif augmente. Le caractère hydrophobe de la molécule devient plus marqué et sature la solution ; si cette concentration excède une valeur définie (0.001-0.1 %), les molécules se rassemblent sous forme de petits agrégats colloïdaux appelés micelles. La présence de ces micelles provoque la diminution de l'énergie libre du système et une chute brutale de la tension superficielle de la solution. Une fois les micelles

formées concentration du tensioactif est dite concentration micellaire critique

S'il s'agit d'un tensioactif à caractère hydrophobe et le solvant utilisé est l'eau, les micelles sont dites directes. Par contre, s'il s'agit d'un tensioactif à caractère hydrophile et le solvant utilisé est l'huile, les micelles sont dites indirectes. [20]

Les tensioactifs s'adsorbent aux interfaces pour réduire la tension superficielle grâce à leurs caractéristiques structurales, responsables de leur tendance à se concentrer aux interfaces et à réduire ainsi l'énergie libre interfaciale du système dans lequel ils se trouvent

En raison de ce caractère amphiphile, les tensioactifs peuvent s'arranger en réseaux de « supermolécules ». Dans l'eau, les groupes de la tête hydrophile forment la surface extérieure et les queues hydrophobes pointent vers le centre. Par ailleurs, l'étendue de la micellisation, les formes des micelles et leur agrégation en cristaux liquides dépendent de la concentration en tensioactif. A faible concentration, le tensioactif est présent sous forme de molécules libres dissoutes dans la solution. Lorsque la concentration en tensioactif est légèrement plus importante et atteint la concentration micellaire critique (CMC), les molécules individuelles de tensioactif (monomères) forment de petits agrégats sphériques (micelles). A des concentrations supérieures, lorsque la teneur en solvant présent entre les micelles diminue, ces micelles sphériques peuvent coalescer pour former des micelles cylindriques allongées. Si on augmente encore la concentration en tensioactif, on passe par une phase cubique, avant d'obtenir une phase lamellaire. Pour des concentrations vraiment très élevées, dans certains systèmes, il est possible d'obtenir des « phases inverses », dans lesquelles l'eau est alors emprisonnée à l'intérieur des micelles, et les têtes hydrophiles pointent vers le centre tandis que les queues hydrophobes sont déployées à l'extérieur. Un diagramme de phase schématique pour un tensioactif cationique dans l'eau est présenté sur la (**Figure 1**).

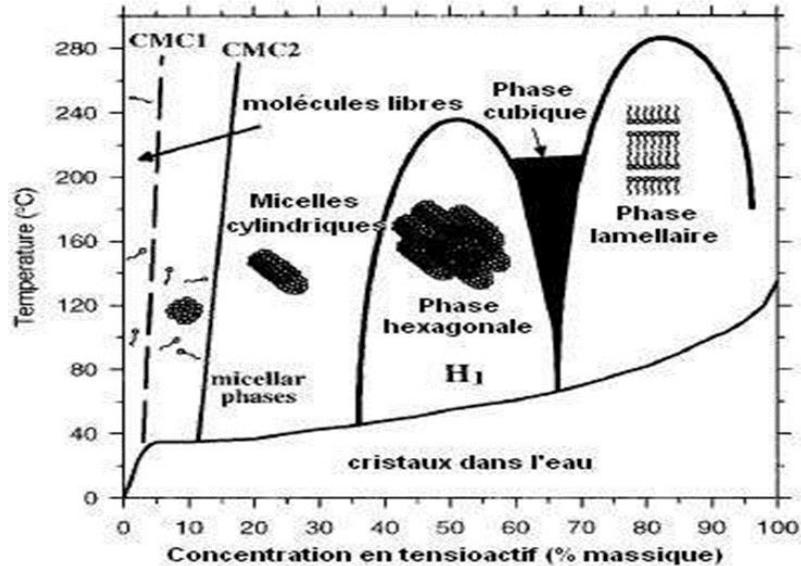


Figure 2: Diagramme de phase du C16-MES dans l'eau

I.5.3.2 La tension superficielle

Au sein du liquide (pur), toute molécule est soumise de la part des autres à des forces attractives dont la résultante est nulle. En revanche, une molécule à la surface subit une force d'attraction nette dirigée vers l'intérieur du liquide. La couche superficielle va donc avoir tendance à s'enfoncer en comprimant le liquide. Une couche mince sera formée et aura, entre autre propriété, une densité légèrement supérieure. L'origine de la tension superficielle réside dans la distribution anisotrope des forces d'attraction subies par les molécules d'un liquide à sa surface de contact avec l'air.[20]

Pour résumer on dira que : la tension superficielle est une force résultant de la cohésion, qui abaisse au minimum le nombre de molécules à la surface d'un liquide. Cela crée une sorte d'enveloppe invisible qui occupe la plus petite surface possible.

I.5.3.3 La tension interfaciale

La tension interfaciale est la force nécessaire pour rompre la surface entre deux liquides immiscibles.

Dans le cas des matériaux solides, on considère les autres interfaces gaz-solide, liquide-solide et solide-solide, au voisinage desquelles les propriétés des phases en présence sont modifiées. Bien que la connaissance des propriétés interfaciales des métaux et alliages soit particulièrement importante dans les études de nucléation et de croissance, la cinétique des réactions et la catalyse, les phénomènes de corrosion, le frittage et le mouillage des liquides par les solides [20].

I.5.4 Pouvoirs des tensioactifs

Les tensioactifs peuvent être :

I.5.4.1 Mouillants

Ils diminuent la tension entre un liquide et un solide et ils permettent donc de mieux étaler le produit sur la peau.

I.5.4.2 Détergents

Ils facilitent l'élimination des impuretés en les décrochant de la fibre textile ou de la surface solide.

I.5.4.3 Moussants

Ils favorisent la dispersion d'un gaz dans un liquide et permettent ainsi de former de la mousse.

I.5.4.4 Dispersants ou dispersifs

Ils permettent la solubilisation des substances en formant des micelles.

I.5.4.5 Emulsionnants :

Ils diminuent la tension entre deux liquides pour favoriser la formation d'un mélange homogène.

I.5.4.6 Solubilisants

Ils stabilisent l'interface entre les gouttelettes de la phase dispersée et la phase dispersante ou ils limitent la rencontre des gouttelettes en créant une répulsion entre elles.

I.5.5 Domaines d'application des tensioactifs

Les domaines d'application des tensioactifs sont multiples. Ces substances jouent le rôle soit de matière première de base pour la formulation des produits détergents ; cosmétiques et autres ; soit de produits auxiliaires dans les procédés de fabrication de l'industrie textile ; des métaux ; du cuir ; du pétrole, ..., etc.

I.5.5.1 Détergence

Les tensioactifs entrent dans la formulation de tous les détergents ; ils représentent en moyenne 20% de leur composition. Le tensioactif est adapté à l'usage et à l'aspect souhaité pour le détergent qui peut se présenter sous forme de poudre ou de liquide. Il faut distinguer la détergence ménagère et la détergence professionnelle ; cette dernière concerne spécifiquement

les industries et les institutions (écoles, hôpitaux,...etc.). L'industrie agroalimentaire très préoccupée par les problèmes d'hygiène et de désinfection représente le plus gros marché. La détergence ménagère, quant à elle regroupe plusieurs grandes classes de produits : les lessives, les adoucissants, les produits vaisselle et d'entretien. Le secteur des lessives est plus gros consommateur de tensioactif ; il représente plus de 50% du marché mondial.

I.5.5.2 Cosmétique

Il faut distinguer deux grands domaines d'application : la cosmétique rincée et la cosmétique blanche. La cosmétique rincée englobe les produits d'hygiène lavants, tels que les shampooings, gels douche et dentifrices. Dans ce domaine la propriété détergente du tensioactif est recherchée.

La cosmétique blanche met à profit les propriétés dispersantes et stabilisantes et concerne les produits de beauté, les maquillages et d'autres produits de soins.

I.5.5.3 L'industrie

Les domaines d'applications sont nombreux : les industries d'additifs alimentaires, des céramiques, des matières plastiques, des peintures, du cuir, du papier, du pétrole, des produits phytosanitaires, des engrais et la métallurgie

I.6 Les mécanismes de formation des matériaux mésoporeux

I.6.1 Le procédé sol-gel

Le procédé sol-gel, découvert par Ebelmann [21] en 1846 est utilisé pour préparer des matériaux mésoporeux à partir de Systèmes Moléculaires Organisés. La chimie du sol-gel est basée sur des réactions de polymérisation inorganique dans lesquelles un précurseur inorganique, le plus souvent un alcoxyde métallique $M(OR)_z$, s'hydrolyse et se condense. Les réactions de polymérisation conduisent à des espèces de plus en plus condensées, des particules colloïdales « sol » puis des « gels ». Les alcoxydes de silicium réagissent très lentement avec l'eau, et sont d'ailleurs indéfiniment stables en l'absence d'eau. C'est pourquoi, la synthèse de gels de silice requiert une étape d'hydrolyse. Les précurseurs commerciaux les plus répandus sont les tétraméthoxy- et tétraéthoxysilanes (en abrégé TMOS et TEOS respectivement). Les alcoxydes de silicium étant non miscibles à l'eau, on utilise un co-solvant (généralement l'alcool parent) pour effectuer la réaction. L'étape d'hydrolyse étant très lente avec l'eau pure, on ajoute toujours un catalyseur, qui peut être un acide ou une base.

I.6.1.1 Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM

Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif ou CTM consiste à faire polymériser un précurseur inorganique autour de micelles de tensioactif dans l'eau selon le procédé sol-gel. Ce mécanisme a été découvert en 1992 par les chercheurs de chez Mobil et appliqué à la Silice[22, 23] .

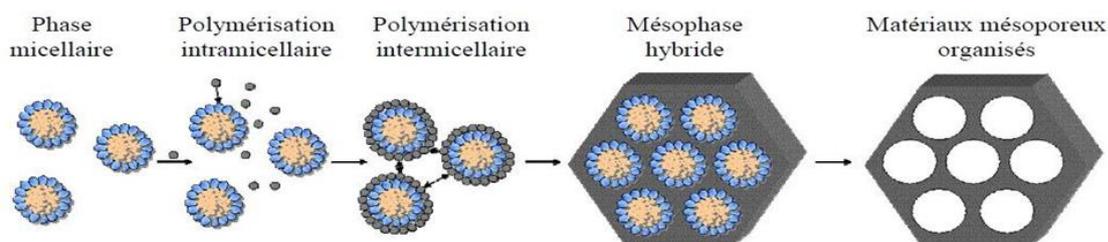


Figure 3: Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM

La première étape de ce mécanisme (**Figure 3**), la polymérisation intramicellaire, est l'interaction entre les têtes polaires du tensioactif et le précurseur hydrolysé par liaisons électrostatiques ou hydrogène, en fonction de la nature du tensioactif. Lors de cette étape, le précurseur recouvre les têtes polaires des micelles. La seconde étape est la condensation intermicellaire lors de laquelle les micelles recouvertes de précurseur s'auto-associent pour former progressivement une mésophase hybride. Un traitement hydrothermal est ensuite réalisé afin d'achever le processus d'auto-organisation et de condenser la matrice inorganique. Le matériau final est obtenu après élimination du tensioactif, soit par calcination, soit par extraction par un solvant (en général l'éthanol) lorsque le tensioactif utilisé est non ionique.

I.6.1.2 Le mécanisme transcriptif LCT

Le mécanisme transcriptif ou Liquid Crystal Templating a été proposé pour la première fois par Mobil en 1992 pour expliquer la formation des mésostructures organisées (M41S) (**Figure 4**). Toutefois, il s'avère que celui-ci n'était pas responsable de la formation des matériaux M41S, mais sa validité a été confirmée quelques années plus tard avec d'autres synthèses. Ce mécanisme consiste à utiliser directement des cristaux liquides comme empreinte pour préparer des matériaux mésoporeux organisés. Ce mécanisme a réellement été utilisé pour la première fois par Attard et al. [24] En 1995 pour préparer des silices

mésosstructures à partir de tensioactifs hydrogénés non ioniques.

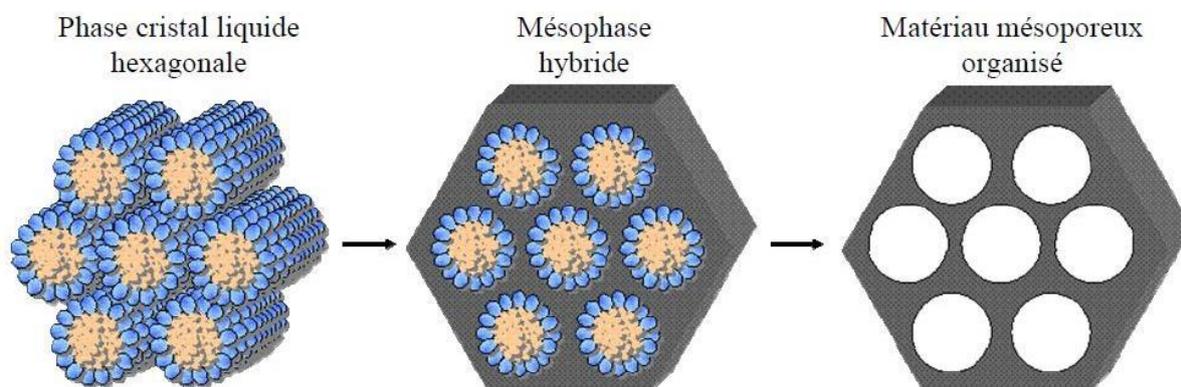


Figure 4: Mécanisme transcriptif LCT

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

Chapitre | *II*

Les colorants

Les colorants sont des composés utilisés dans différents domaines papeterie, chimique, automobiles et textile. Dans ce chapitre, nous présentons un aperçu bibliographique sur différents types de colorants, ainsi que les problèmes de pollution et de santé que peuvent engendrer ces substances et les traitements qui s'y rapportent.

II Les colorants

II.1 Origine des colorants

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie du textile.

Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [25].

II.2 Définition des colorants

Un colorant est une matière chimique capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique. Les premières matières colorantes étaient d'origines végétales (garance, indigo, gaude, campêche) ou même animales (cochenille).

A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou

basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [26].

II.3 Nature des colorants

La molécule colorante est un chromogène [27]. La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par fixation sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés groupe chromophores plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Par exemple la présence du groupement $-\text{NO}_2$ lié au noyau benzénique, lui donne une coloration jaune. Une transition électronique s'effectue entre deux états énergétiques, le premier est dit fondamental, le second excité.

II.4 Classification des colorants

La structure chimique des colorants et leur méthode d'application (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.), permet de classer les colorants synthétiques comme suit :

II.4.1 Classification technologique

Elle permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisations, ses propriétés (solubilités, affinités, nature de la fixation ...).

II.4.2 Classification technique

La caractéristique des colorants utilisés dans l'industrie textile est les groupes acides sulfoniques qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu. Suivant leur synthèse, on peut les classer selon deux catégories :

II.4.2.1 Colorants naturels

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, grains, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines.

II.4.2.2 Colorants synthétiques

Les propriétés des colorants synthétiques peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène, et

anthracène). Ils ont de plus en plus utilisés dans l'industrie de coloration et des textiles grâce à leurs synthèses assez faciles, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels.

II.5 La structure chimique des colorants

La structure chimique joue un rôle important dans la détermination des propriétés colorantes des composés organiques. En général, ce sont des composés organiques insaturés et aromatiques qui sont utilisés comme colorants. Une molécule type de colorant est constituée de trois parties, c'est-à-dire un chromophore, un auxochrome et un groupe solubilisant.

II.5.1 Le groupement chromophore

Il permet une absorption importante de lumière dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet. Il représente, par conséquent, la portion responsable de la couleur du composé. Pour les colorants organiques, les trois chromophores les plus importants sont l'azobenzène, le triphénylméthane et l'antraquinone (**Tableau 1**).

II.5.2 Le groupement auxochrome

Le déplacement de l'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde, dans le domaine du visible, est dû, dans la molécule de colorant, à la présence de groupements auxochromes couplés aux groupements chromophores. L'auxochrome est donc la partie influençant l'intensité de la coloration et il fixe avec efficacité le colorant sur le support (**Tableau 1**). Si la fréquence d'absorption est diminuée, l'effet est dit bathochrome. L'absorption se déplace alors vers les grandes longueurs d'onde (vers l'infra-rouge). Cependant, l'effet est dit hypsochrome, si la fréquence d'absorption est augmentée et l'absorption se déplace alors vers les petites longueurs d'onde (vers l'ultra-violet). L'association, dans une molécule de colorant organique, entre des chromophores et des auxochromes donne un chromogène.

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

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

II.6 Classification tinctoriale

On distingue différentes catégories tinctoriales définies par les auxochromes :

II.6.1 Les colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles, exemple le rouge congo.

II.6.2 Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparition dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

II.6.3 Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles. Lors de leur utilisation comme teinte, on commence d'abord par les transformer en des substances co-dérivées par réduction alcaline et on termine le processus par la réoxydation in situ de ces formes dérivées afin de récupérer la structure initiale du colorant. Ces colorants qui sont très réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation sont utilisés pour la teinture des articles en jean ou en denim à l'image de l'indigo. Un exemple d'un colorant azoïque appartenant à cette famille et qui illustre bien le processus de teinte

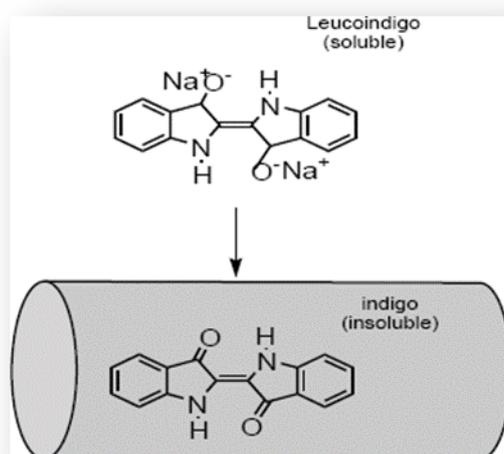


Figure 5: Les colorants de cuve

II.6.4 Les colorants développés ou azoïques insolubles

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphтол (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.



Figure 6: Les colorants développés ou azoïques insolubles

II.6.5 Les colorants directs

Ils contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

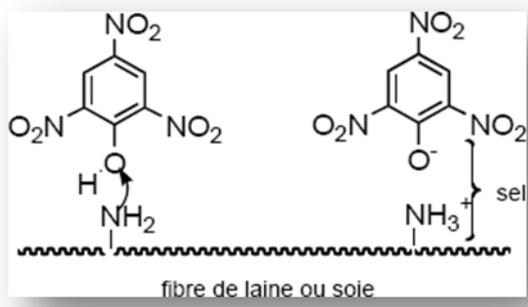


Figure 7: Les colorants directs

II.6.6 Les colorants à mordants

Certains colorants ne fournissant avec les fibres animales et végétales que des combinaisons peu stables, on a alors recours à un mordant, substance chimique qui possède une égale affinité pour la fibre et le colorant. Le mordant, généralement un sel métallique, est d'abord fixé sur la fibre, puis en second lieu, forme avec le colorant un composé insoluble, tout en rehaussant le plus souvent l'éclat de la couleur. Les colorants à mordants sont donc des colorants qui contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de

réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

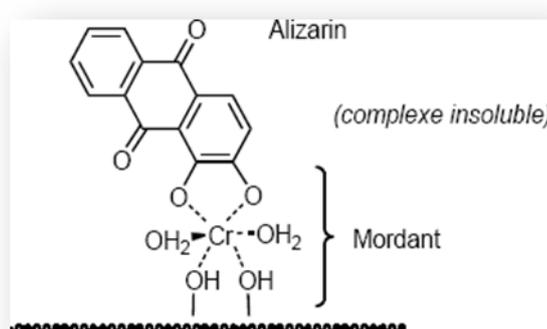


Figure 8: Les colorants à mordants

II.6.7 Les colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfonate assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres solubles dans l'eau. Ces colorants entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

II.6.8 Les colorants dispersés

Ils sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

II.7 Classification selon la nature chimique

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

II.7.1 Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant

est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [28, 29]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents[29].

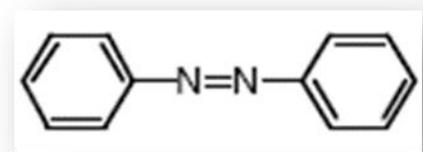


Figure 9: Les colorants azoïques

II.7.2 Les colorants anthraquinoniques

Leur formule générale dérivée de l'antracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.

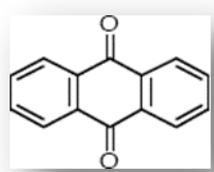


Figure 10: Les colorants anthraquinoniques

II.7.3 Les colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'indigo, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes. [30]

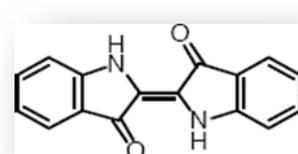


Figure 11: Les colorants indigoïdes

II.7.4 Les colorants nitrés et nitrosés

Ils forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés pour leur prix très modéré, prix lié à la simplicité de leur

structure moléculaire, caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho par rapport à un groupement électro-donneur (hydroxyle ou amine).

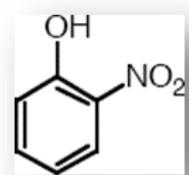


Figure 12: Les colorants nitrés et nitrosés

II.7.5 Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central.

On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement, bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale ; car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique.

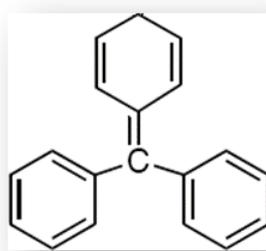


Figure 13: Les colorants triphénylméthanés

II.7.6 Les colorantes xanthines

Les colorantes xanthines sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression.

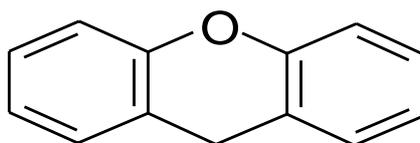


Figure 14: Les colorantes xanthines

II.7.7 Les phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur un atome central qui n'est autre qu'un élément de transition. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyano-benzène sur un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

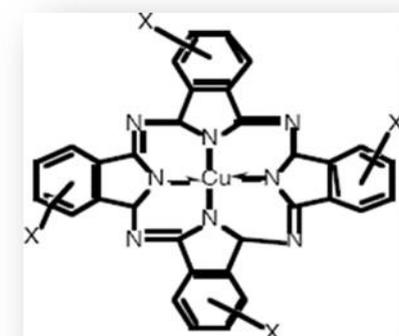


Figure 15: Les phtalocyanines

II.8 Application des colorants

Pour se convaincre de l'importance des matières colorantes, il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés qui dans leur très grande majorité ont été soumis à une opération de coloration. Les grands domaines d'application des colorants y compris sous la forme de pigments sont les suivants :

- textiles : 60%
- papiers : 10%
- matière plastiques et élastomères : 10%
- cuirs et fourrures : 3%

Les autres applications concernant les produits alimentaires, le bois, la photographie, la peinture de bâtiment ...

II.9 Toxicité et impact environnemental

Actuellement, de nombreuses stations d'épuration des industries textiles rejettent des quantités importantes d'eau et des boues colorées dans la nature. Ces rejets peuvent se transmettre à l'être humain par :

- Action du vent (poussière en été),
- Infiltration du colorant dans les nappes phréatiques,
- la chaîne alimentaire (végétaux, animaux).

L'accumulation des doses du colorant sur certains sites de l'organisme provoque des cancers. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux et leur très faible biodégradabilité.

II.10 Procédés de Traitement des eaux contaminées

Plusieurs procédés de traitement peuvent être utilisés, à savoir :

II.10.1 Les procédés physiques

II.10.1.1 Coagulation et floculation

Le but de ces deux procédés est de se débarrasser des matières en suspension (MES) et les particules colloïdales. Ils impliquent le plus souvent la dispersion d'un ou de plusieurs produits chimiques qui déstabilisent les particules colloïdales et mènent à la formation de micro-flocs. Le pontage de ces micros-flocs, grâce à l'ajout d'un adjuvant de floculation forme des flocons plus denses et volumineux et surtout plus facilement séparables. Une simple décantation ou une étape de flottation permet ensuite l'élimination des flocs formés.

II.10.1.2 Adsorption

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux. Le polluant est transféré de la phase liquide vers la surface du solide. Les adsorbants les plus généralement utilisés sont le charbon actif, cendres volantes, oxydes de métaux, zéolithes, chitosane, biomasse, goethites et plus récemment des nanomatériaux ont été utilisés tels que les nanotubes de carbone pour le déplacement des métaux lourds et des polluants organiques.

II.10.2 Les procédés chimiques

II.10.2.1 Procédés d'oxydation classique

Les procédés d'oxydation classique ont pour but de modifier l'état des polluants toxiques réfractaires à la biodégradation pour les rendre moins toxiques, en utilisant des oxydants plus puissants tel que l'ozone. Ces procédés sont certes efficaces, mais ils présentent également des inconvénients :

- Les molécules se décomposent partiellement ;
- Les composés finaux peuvent être plus toxiques que le polluant dont ils dérivent.
- Les procédés d'oxydation avancée (POA): les POA consistent à générer des espèces radicalaires très oxydantes pour dégrader les polluants organiques. Ils sont caractérisés par la production des radicaux « HO• ». Ces procédés offrent de nombreux avantages :
 - Sont simples à réaliser ;
 - Assurent une élimination rapide des polluants ;
 - Favorise la production in-situ des radicaux réactifs ;
 - Ne produisent pas de déchets secondaires ;
 - Sont efficaces pour le traitement des composés récalcitrants, toxiques et non biodégradables.

II.10.3 Les procédés biologiques

Ils consistent en la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes. On distingue deux types de traitement :

II.10.3.1 Traitement aérobie

En présence d'air ou d'oxygène dissout dans les eaux usées, les bactéries dégradent les polluants organiques. La technique est efficace pour les produits organiques suspendus, produits organiques volatils, nitrates, phosphates, etc....

II.10.3.2 Traitement anaérobie

A l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane, de l'eau, de l'azote et du soufre

Chapitre | *III*

Adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide.

Dans ce chapitre nous parlerons de l'adsorption ainsi que des types et des isothermes de ce phénomène

III Phénomènes d'adsorption

III.1 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide.

Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophilie) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation)[31]. La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [32].

III.2 Différents types d'adsorption

La convergence de l'adsorbant vers l'adsorbat est due à deux types de liaisons : chimique ou physique, on parle alors de physisorption ou de chimisorption.

III.2.1 L'adsorption physique

L'adsorption physique est le type d'adsorption le plus courant. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température). Contrairement à la chimisorption, la physisorption est un phénomène non spécifique donnant lieu à la formation de

multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat. (Ce processus d'adsorption physique fait intervenir des forces intermoléculaires relativement faibles (inférieures à $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ces forces se divisent en deux catégories :

- les interactions non spécifiques qui existent quelles que soient les molécules adsorbables et le solide (du type des forces de dispersion de London : forces de Van der Waals et forces de polarisation),
- les interactions spécifiques dues à une répartition particulière des charges de l'adsorbant et des espèces adsorbables (de type électrostatique, comme le moment dipolaire, le moment quadripolaire, les interactions entre sites chargés de l'adsorbant et le nuage électronique de l'adsorbat)[33].

III.2.2 L'adsorption chimique

La chimisorption est une interaction chimique. Les énergies de liaison mises en jeu sont de l'ordre de 40 kJ/mol et plus. C'est un phénomène qui, par sa spécificité, son énergie d'activation et sa chaleur dégagée, s'apparente à une réaction chimique entre une molécule en solution et la surface du support. Il y a formation de liaisons de type covalente (ou liaisons fortes) entre l'adsorbat et certains sites spécifiques de la surface. Ces interactions nécessitent donc la présence de fonctions de surface. Ce phénomène est plus lent, très sensible à la température.

Ce type d'adsorption nécessite pour la désorption des gaz, une température plus élevée que l'adsorption physique. Plus la température est basse, plus l'équilibre est atteint rapidement. Il est à noter que la physisorption est souvent la première étape de la chimisorption et que l'apport d'une énergie d'activation (sous forme thermique par exemple) permet de franchir la barrière énergétique et l'établissement de la liaison covalente surface/adsorbat [34].

III.3 Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un biosorbant définit la quantité de polluant que le matériau peut adsorber pour des conditions opératoires déterminées. Elle est le principal paramètre retenu en vue d'estimer le pouvoir sorbant d'un adsorbant. Elle est exprimée en milligramme (mg) ou milli mole (mmol) de polluants adsorbés par gramme (g) de matériau sec[35].

L'évaluation de la capacité d'adsorption d'un matériau, passe par la description des

réactions d'équilibre produites entre l'adsorbant et l'adsorbat, au terme d'un temps de contact. Cette description est réalisée au moyen d'isothermes d'adsorption.

La capacité d'adsorption d'un solide dépend [36] :

- De la surface développée ou surface spécifique du matériau ;
- De la nature des liaisons adsorbat-adsorbant, c'est-à-dire de l'énergie libre d'interaction ;
- Du temps de contact entre le solide et les solutés.

La capacité d'adsorption augmente lorsque :

- La surface spécifique de l'adsorbant augmente ;
- Le poids moléculaire du soluté augmente ;
- Le pH diminue pour autant que cette diminution de pH s'accompagne d'une augmentation de la solubilité des solutés.

$$Q_t = ((C_0 - C_t) / m_{\text{adsorbant}}) * v \quad \text{Equation 1}$$

Q_t : Capacité d'adsorption de l'adsorbant (mg/g).

C_0 : Concentration initiale (mg/L) à $t = 0$.

C_t : Concentration du colorant (mg/g) à l'instant du processus d'adsorption.

$m_{\text{adsorbant}}$: masse d'adsorbant (g).

v : Volume de la solution (litre).

III.4 Facteurs influençant l'adsorption

III.4.1 La température

L'effet de la température est lié au type d'adsorption, l'efficacité d'adsorption est proportionnelle à la valeur de la température dans le cas d'une chimisorption, pour une physisorption l'adsorption est favorable à basses températures [37].

III.4.2 La surface spécifique :

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [38].

III.4.3 Le pH

Le pH est un paramètre prédominant dans le processus d'adsorption. Il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Son effet sur la rétention des

contaminants est souvent étudié. Dans la plupart des cas, le pH faible favorise l'adsorption des anions alors que le milieu alcalin favorise celle des cations [39].

III.5 Natures de l'adsorbant et l'adsorbat

III.5.1 Natures de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé [40].

III.5.2 Nature de l'adsorbat

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat.

Ceci a été déjà énoncé par la règle de Traube et complété par Freundlich en écrivant que l'adsorption de substance organique, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une série homologue [41].

III.6 Matériaux adsorbants

Bien que le phénomène d'adsorption soit susceptible de se manifester à la surface de n'importe quelle solide inerte vis à vis des molécules d'adsorbat, ce phénomène n'est considérable qu'à condition que le solide possède une structure poreuse développée et par conséquent une surface spécifique importante.

La surface spécifique d'un adsorbant dépasse généralement les 200 m²/g et excède rarement les 2000 m²/g. Cependant, le choix d'un bon adsorbant n'est pas uniquement lié à la valeur de sa surface spécifique mais également à sa capacité d'adsorption vis à vis d'un adsorbat et à sa cinétique. La capacité d'adsorption d'un adsorbant pour un adsorbat va dépendre de la température et de la pression du système, de la concentration en adsorbat,

de la présence d'autres constituants susceptibles de s'adsorber. Une première partie revient sur quelques définitions inhérentes à la structure poreuse d'un adsorbant. Sont présentés par la suite les adsorbants les plus utilisés dont le charbon actif, objet de la présente étude utilisé dans un but de comparaison [42].

Les adsorbants les plus répandus dans le domaine de la physisorption de gaz sont les zéolithes, le gel de silice, l'alumine activée, les nanotubes de carbone, les Metal Organic Frameworks (MOF) et enfin les charbons actifs [42].

III.6.1 Gel de silice

Le gel de silice ou silica gel est un déshydratant avec de grandes propriétés d'absorption d'humidité. L'utilisation de gel de silice permet une protection des produits pendant le transport et le stockage grâce à sa porosité élevée qui absorbe l'excès d'humidité dans l'emballage, assurant ainsi la qualité des produits [43].

III.6.1.1 Structure et propriétés



Figure 16: Les perles de gel de silice

L'intérieur de chaque grain de silice se compose d'atomes de silicium reliés entre eux par des atomes d'oxygène (un silicate). En surface, des groupes silanol (Si-OH) subsistent et sont responsables de la très forte polarité du gel de silice. En présence d'eau, cette surface s'hydrate ce qui provoque une diminution de la polarité.

Les grains de gel de silice sont poreux et la taille des grains et des pores dépend particulièrement fortement de la méthode de préparation utilisée. Cette structure est responsable de la très grande surface spécifique, typiquement $500\text{-}600\text{ m}^2/\text{g}$ [44].

III.6.1.2 Utilisation

Le gel de silice est essentiellement utilisé comme phase stationnaire pour la chromatographie. Il peut aussi être utilisé comme desséchant, comme réactif ou comme support pour des réactifs. Le gel de silice est utilisé comme support en chromatographie

sur couche mince (CCM) ou chromatographie sur colonne (chromatographie liquide, flash, MPLC, HPLC...) etc.[44] .

Dans le cas de la chromatographie sur couche mince, le gel de silice est mélangé à un liant, comme du plâtre, auquel on ajoute fréquemment un pigment fluorescent qui permet une détection des composés par exposition à une lumière ultraviolette. Le mélange est déposé sur un support inerte (plaque de verre, de plastique, d'aluminium), laissé sécher puis activé à chaud. En chromatographie liquide sur colonne, le gel de silice est utilisé tel quel. La silice peut être rendue hydrophobe en greffant des groupes hydrophobes sur les fonctions silanol présentes à la surface. A titre d'exemple, la silice dite "C18" est un gel de silice sur lequel on a greffé des groupes octadécyle (18 atomes de carbone). Dans ce cas, on parle de chromatographie en phase inverse car les produits les plus polaires sont élués en premier tandis que les produits les plus hydrophobes restent fixés plus longtemps sur la silice [42].

III.6.2 Charbons actifs

Le charbon actif est issu de matériaux naturels dont la structure biologique est à l'origine d'une distribution de pores aléatoire (macropores, mésopores et micropores). L'activation du charbon se fait au dioxyde de carbone ou à la vapeur d'eau à haute température, elle permet d'augmenter la porosité du matériau qui devient adapté aux problématiques d'adsorption. Son utilisation date de l'antiquité et ses applications concernent la dépollution de l'eau et de l'air.

Contrairement au graphite, le charbon actif possède une structure de cristaux aléatoire, les espaces entre ces cristaux sont parfois assimilés à des pores cylindriques tortueux. La surface spécifique d'un charbon varie entre 600 et 1500 m²/g, la surface occupée par les micropores représente généralement plus de 95% de la surface totale du solide, le volume des micropores varie entre 0,15 et 0,70 cm³/g.

Le charbon actif se présente sous la forme d'une poudre ou bien sous la forme de granulés. Les granulés sont couramment utilisés dans les filtres à air. Il est possible de régénérer le charbon actif soit en le chauffant soit en le mettant sous vide. Vu le faible coût du charbon actif, il est particulièrement utilisé dans l'industrie. En phase liquide, il peut permettre de traiter des effluents ou de décolorer des liquides. En phase gaz, il peut désodoriser, capturer le dioxyde de carbone, retenir des composés organiques volatils (COV) [45].

III.6.2.1 Structure du charbon

Le charbon actif est principalement formé d'atomes de carbone. Pour comprendre le comportement d'un solide constitué de carbone, il est important de connaître son état d'hybridation. Dans l'approche orbitélaire, l'atome de carbone dont le numéro atomique est de 6, possède 3 grandes formes d'orbitales hybridées : sp^3 , sp^2 et sp . Ces différentes hybridations sont à l'origine des trois structures naturelles à base de carbone : le diamant, le graphite et les carbynes.

Par conséquent, il existe différentes formes cristallines à base de carbone, on parle de huit variétés allotropiques, les trois naturelles précédemment citées plus le carbone amorphe et quatre formes artificielles à savoir 3 types de fullerènes et les nanotubes de carbone. La figure 16 suivant présente les huit variétés allotropiques évoquées précédemment[45.]

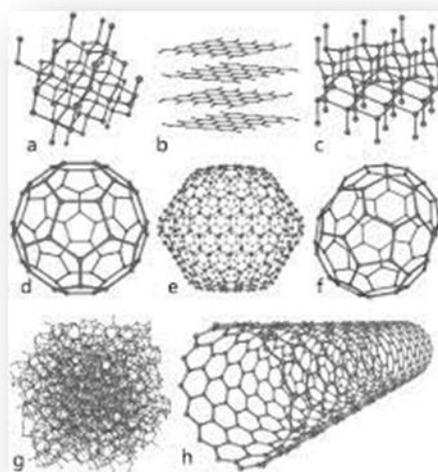


Figure 17: Variétés allotropiques du carbone. a)Diamant, b)Graphite, c) Lonsdaléite, d)Fullerène C60, e)Fullerène C540, f)Fullerène C70,g)Carbone amorphe, h)Nanotube de carbone.

III.6.2.2 Principales applications

Les charbons actifs sont utilisés dans plusieurs domaines [46]:

- Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface.
- Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle).
- Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces.

- Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Dans ce cas, le charbon actif peut être considéré comme un complément au traité biologique.
- Le traitement des eaux résiduaires industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables.
- La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales...).
- L'action catalytique en tant que support de catalyseur.

Enfin, Il est à noter que les traitements avec le charbon actif en poudre ou en grains sont d'un intérêt croissant car ils se caractérisent essentiellement par :

- Un faible coût dynamique.
- Une mise en œuvre simple.
- Une meilleure compétitivité par rapport à d'autres procédés de traitement telle que la biodégradation.

III.7 Classification des isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante)

III.7.1 Isotherme de type C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à atteindre un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [47].

III.7.2 Isotherme de type L

Cette isotherme indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles, dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche[35].

III.7.3 Isotherme de type H

Ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, et indique une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale[48].

III.7.4 Isotherme de type S

Elle indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire[47].

III.8 Mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption est généralement dû à plusieurs forces physico-chimiques qui se produisent à l'interface solide-liquide tels que :

III.8.1 Les forces de Van der Waals

C'est des forces dues à une attraction dipôle-dipôle qui se produit entre les atomes ou les molécules grâce à des perturbations électriques de faible intensité. Ce type d'attraction a une grande importance pour l'adsorption des espèces organiques [49].

III.8.2 Les forces coulombiennes

La force coulombienne est une force électrostatique qui se produit entre une surface chargée et une espèce de charge opposée. La charge de surface peut être le résultat d'une substitution isomorphique ou d'une protonation ou déprotonation des groupes fonctionnels de surface sous l'effet du pH. Ce genre de forces se manifeste essentiellement dans le cas de l'adsorption des ions inorganiques et des molécules organique ionisées [50].

III.8.3 Les liaisons hydrogène

Il s'agit de liaisons intermoléculaires qui se produisent entre des atomes d'hydrogène et des atomes électronégatifs (O, F, S, Cl) [50].

III.8.4 Les interactions hydrophobes

Ce type d'effet concerne les molécules non polaires. La nature exacte de l'adsorption par ce type d'interaction reste incertaine. Il y a des chercheurs qui proposent que les molécules apolaires occupent les sites hydrophobes de la surface sans aucune compétition avec les molécules d'eau. D'autres pensent qu'il s'agit d'une simple partition. [49].

III.9 Cinétique d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbât en phase liquide et l'adsorbât fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbât. L'étude en fonction du temps de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Dans cette optique, des modèles ont été appliqués pour décrire cinétique d'adsorption

III.9.1 Le pseudo du premier ordre

Les molécules d'adsorption à partir d'une phase liquide à une phase solide peuvent être considérées comme un procédé réversible avec l'équilibre étant établi entre la solution et la phase solide [51]. L'expression du pseudo premier ordre est présentée ci-dessous

$$dQ_t/dt = K_1(Q_e - Q_t) \quad \text{équation 2}$$

Q_t et Q_{eq} sont la quantité d'adsorbât adsorbée sur l'adsorbant (mg/g) au temps t et à l'équilibre respectivement. K_1 est la constante de vitesse. En intégrant et en appliquant la condition limite $t=0$ et $Q_t=0$ à $t=t$ et $Q_{eq} = Q_t$ à l'équation 2

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 * t \quad \text{équation 3}$$

L'applicabilité de ce modèle est contrôlée en réalisant un graphique $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps qui devrait donner une droite. K_1 et Q_e sont obtenus avec la pente et l'ordonnée à l'origine respectivement du graphique.

Ou :

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

T : temps de contact (min) ;

III.9.2 Le modèle du pseudo deuxième ordre

Le modèle du pseudo deuxième[52] ordre suppose que la capacité d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites actifs occupés par l'adsorbât. Le modèle est exprimé par :

$$dQ_t/dt = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad \text{équation 4}$$

Avec :

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

En intégrant et en appliquant les conditions aux limites $t=0$ et $Q_t=0$ à $t=t$ et $Q_{eq}=Q_t$ à l'équation 4, elle devient :

$$1/Q_t = 1/(K_2 Q_e^2) + t * 1/Q_e \quad \text{équation 5}$$

Avec K_2 est la constante de vitesse. Si le modèle est applicable aux données, une courbe de t/Q_t en fonction du temps devrait donner une droite. K_2 et Q_{eq} théoriques peuvent être obtenus à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente respectivement.

III.9.3 Le modèle de Weber et Morris

L'adsorption est généralement une combinaison de diffusion de surface et de pores. La cinétique d'adsorption d'une molécule sur un solide dépend de plusieurs étapes [53]:

- 1) Diffusion de la molécule dans la phase liquide jusqu'à la surface de l'adsorbant qui se définit comme le transport externe.
- 2) Transport de l'adsorbant de la surface à l'intérieur des sites par diffusion interne.
- 3) Adsorption des sites actifs de l'adsorbant à la surface interne des pores.

Le taux d'adsorption est contrôlé par l'étape la plus lente, c'est-à-dire celle qui est limitante. La possibilité de diffusion particulaire comme étant l'étape limitante peut être déterminée par le modèle de Weber et Morris exprimé par :

$$Q_t = K_{int} t^{0.5} + C \quad \text{équation 6}$$

Avec :

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

Le coefficient de diffusion « D » est déduit à partir de la formule suivante

$$t^{0.5} = 0.03 r_0 / D \quad \text{équation 7}$$

Ou :

$t^{1/2}$: temps de demi réaction en seconde ;

r_0 : diamètre des grains de l'adsorbant (cm) ;

D : coefficient de diffusion intra-particule (cm^2/s)

III.9.4 Le modèle d'Elovich

L'équation est basée sur le principe cinétique qui suppose que le nombre des sites d'adsorption augmente exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption à multicouches. Il est décrit par la relation[54] :

$$Q_t = 1/\beta \ln(\alpha \cdot \beta) + 1/\beta \ln(t) \quad \text{équation 8}$$

Avec :

α : le taux d'adsorption initial en (mg/g.min)

β : constante liée a la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg).

III.9.5 Modèle de Boyd

Pour déterminer l'étape limitante de la cinétique d'adsorption, Boyd [55] a proposé un modèle basé sur la supposition que la diffusion intraparticulaire est la seule étape limitante contrôlant le processus.

$$F = 1 - (6/\pi^2) \exp(-Bt) \quad \text{equation 9}$$

Avec $Bt = -0,4977 \ln(1-F)$ où $F = q/q_e$

Ou :

Q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g),

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

B : fonction mathématique de F .

Si l'évolution de Bt en fonction du temps est une droite qui passe par l'origine alors l'hypothèse est vérifiée et la diffusion dans les pores est l'étape limitante qui contrôle le processus, sinon c'est la diffusion externe qui tient le contrôle.

III.10 Les modèles des Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une représentation graphique de la quantité adsorbée par unité de masse ou unité de surface en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre. Cette représentation permet de caractériser les interactions adsorbant/adsorbat en étudiant l'effet de la concentration initiale du soluté sur la capacité d'adsorption des adsorbants.

Plusieurs modèles mathématiques ont été développés pour la caractérisation des interactions adsorbant-adsorbat. Pour notre étude, nous avons eu recours à deux modèles empiriques les plus sollicités. Le modèle de Freundlich et celui de Langmuir. Ces deux modèles donnent dans la pluparts des cas une représentation correcte des isothermes d'adsorption.

III.10.1 L'isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir[56], proposée en 1918 repose sur les hypothèses ci-dessous.

- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule ; par conséquent, une seule couche de molécules peut être adsorbée par l'adsorbant
- Chacun de ces sites a la même affinité pour les impuretés en solution.
- L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents. Le développement de la représentation de Langmuir, pour une isotherme d'adsorption chimique, repose sur un certain nombre d'hypothèses :
- la surface du solide est uniforme.
- la chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement de la surface du solide.
- l'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche.
- Il y a équilibre entre les molécules des deux phases. L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante

$$Q_e/Q_m = K_L C_e / (K_L C_e + 1) \quad \text{équation 10}$$

Où :

C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/L);

Q_m : quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg/g);

K_L : constante de Langmuir ;

Q_e : quantité maximal adsorbée à l'équilibre

L'équation est linéarisable de la manière suivante :

$$1/Q_e = 1/Q_m + 1/K_L Q_m * 1/C_e \quad \text{équation 11}$$

III.10.2 Modèle de Freundlich

En 1926 Freundlich [57] a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution. Il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface, ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. On ne peut dans ce cas affirmer que tous les sites d'adsorption sont identiques du point de vue énergétique, du fait de la présence de différents types de défauts de structure dans l'adsorbant. Même dans le cas où la surface peut être considérée comme homogène, l'énergie d'adsorption peut diminuer les radicaux adsorbés. En se basant sur ces constatations, Freundlich a établi les relations suivantes [57]:

$$Q_e = K_F * C_e^{1/n} \quad \text{équation 12}$$

$$\ln(Q_e) = \ln K_F + \ln C_e * 1/n. \quad \text{équation 13}$$

Avec :

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre mg/g

C_e : concentration de l'adsorbé à l'équilibre en mg/L

K_F et n sont des constantes de Freundlich liées à la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption respectivement

III.11 Applications

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir [58] :

- La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes ;
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs, ou saveurs désagréables, voir une toxicité ;
- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications, on cite :

- Le séchage, la purification ;
- Le raffinage des produits pétroliers ;
- La catalyse de contact ;

- La déshumidification
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation ;
- La décoloration des liquides ;
- La chromatographie gazeuse

Chapitre | *IV*

*Méthodes de Caractérisation Physico-
Chimique*

|

Ce chapitre fourni des méthodes pour la caractérisation physico-chimique des matériaux mesoporeux

IV Techniques de caractérisation

IV.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

IV.1.1 .Définition

La Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) (ou FTIR : Fourier Transformed Infrared spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [59].

IV.1.2 Principe

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\ \mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption.

Le faisceau infrarouge provenant de la source de lumière à large bande est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre, le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et il est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

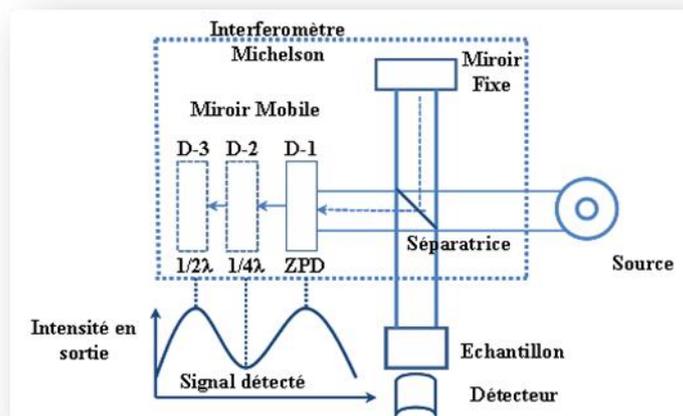


Figure 18 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier

IV.2 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X permet une étude cristallographique des couches minces sur toute leur épaisseur. Outre l'identification de la structure cristalline des phases formées dans le film, les diffractogrammes obtenus renseignent sur l'orientation des grains, leur taille, leurs défauts ainsi que leur état de contraintes [60].

IV.2.1 Principe

Lorsqu'un faisceau de rayons X rigoureusement monochromatique (une seule longueur d'onde λ) interagit avec un solide, il n'y a diffraction que si les atomes de ce solide sont ordonnés (cristal). Une partie du faisceau incident est diffractée par les atomes sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde. Si les rayonnements diffusés sont en phase, l'intensité du rayonnement X réémise sera observable et formera un faisceau diffracté [60].

On note que :

F.D : faisceau de rayons X diffractés ;

F.I : faisceau de rayons X incidents ;

Hkl : famille de plans réticulaires.

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg :

$$d_{hkl} = n\lambda / 2\sin\theta$$

équation 14

Où d_{hkl} : est la distance interréticulaire (distance entre deux plans réticulaire) séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k et l),

θ : angle que forme les rayons n X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire.

n : nombre entier appelé ordre de la réflexion.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

Dans le cas d'un échantillon polycristallin où toutes les orientations possibles des cristallites sont représentées, tous les faisceaux diffractés que permettent la structure émergent de l'échantillon [60].

IV.3 Spectroscopie UV-Visible:

IV.3.1 Définition

L'analyse spectrophotométrie UV-Visible est fondée sur l'étude du changement, d'absorption de la lumière par milieu (solution), en fonction de la variation de la concentration de l'élément. Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer- Lambert. Plusieurs techniques spectroscopiques sont basées sur l'interaction entre la matière et les radiations lumineuses.

La spectrométrie d'absorption du rayonnement dans le visible a toujours été une technique de mise en œuvre facile, en s'appuyant sur la structure électronique d'un composé ou plutôt d'une fraction de ce composé pour mettre en évidence sa présence (analyse qualitative) et en connaître la concentration (analyse quantitative).

Pour accroître les possibilités d'utilisation et dans certains cas la sensibilité, le domaine a été assez rapidement étendu à l'ultraviolet mais la construction de l'équipement s'en est trouvée être un peu plus complexe. Cette spectrométrie d'absorption est couramment appliquée en analyse minérale, et en milieu organique. Elle est relativement pauvre en informations concernant les structures des composés, par contre son exploitation pour l'analyse quantitative est intense, par application de la loi de Beer Lambert [61, 62].

IV.3.2 Principe

L'énergie interne d'une molécule est composée de la somme de l'énergie électronique responsable des liaisons entre atomes et des énergies de vibration et de rotations dues aux mouvements internes de la molécule. Les mouvements de translation des molécules n'intéressent pas directement le spectroscopiste car leur énergie n'est pas quantifiée.

Lorsque la molécule reçoit un rayonnement ultraviolet (ou visible), et qu'elle peut l'absorber, son énergie interne augmente en tant qu'énergie électronique ($\Delta E_{\text{éle}}$).

Cette dernière étant en effet généralement très supérieure aux énergies de vibration (ΔE_{vib}) ou de rotation (ΔE_{rot}) qui relèvent du domaine infrarouge. L'absorption a alors pour effet de faire passer de l'état fondamental à un état excité des électrons σ ou π assurant les liaisons à l'intérieur de la molécule [62].

$$\Delta E_{\text{tot}} = \Delta E_{\text{rot}} + \Delta E_{\text{éle}} + \Delta E_{\text{vib}} \quad \text{équation 15}$$

Pour tracer le spectre d'un produit en solution, on utilise généralement une cuve en verre, en quartz ou en silice, suivant le domaine considéré. L'épaisseur usuelle est de 1 cm mais, pour des solutions diluées, des cuves de 5 cm ou 10 cm sont couramment employées. Les formes des cuves sont nombreuses, rectangulaires ou circulaires, toujours démontables pour des épaisseurs inférieures ou égales à 0.1 mm afin d'en permettre un nettoyage plus aisé.

Le plus souvent, l'échantillon est étudié en solution dans une cuve à faces parallèles. La concentration est donc le principal paramètre et, comme les coefficients spécifiques d'absorbance molaire sont en général très grands, la solution est assez diluée (concentration de 10^{-2} à 10^{-6} g/l). Le choix des solvants est vaste, en particulier en ce qui concerne les hydrocarbures saturés. L'eau distillée est le solvant le plus utilisé si l'on doit travailler à des longueurs d'ondes inférieures à 230 nm.

IV.4 Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) (ou SEM : Scanning Electron Microscopy), est utilisé principalement pour analyser la topographie de la surface d'un échantillon avec une résolution de l'ordre de 100 nm et un grossissement qui peut aller jusqu'à 300000 fois. Ceci dans le but d'observation de l'évolution de la microstructure, la morphologie des phases présentes et les dimensions des grains et particule à nanomètre.

Les observations réalisées au MEB sont basées sur le balayage des échantillons par un faisceau d'électrons de haute énergie. L'interaction de ce faisceau avec l'échantillon va conduire à l'émission d'électrons secondaires qui se rétrodiffusent. L'image obtenue dépend du type d'électrons émis recueillis [63]:

- Les électrons secondaires sont éjectés des couches surfaciques jusqu'à 50 Angströms. Ils permettent d'obtenir des images très détaillées de la topographie des échantillons.

- Les électrons rétrodiffusés sont issus du faisceau incident et peuvent donner des informations sur les couches supérieures de la surface de l'échantillon jusqu'à 100 nm.
- Les électrons primaires interagissent effectivement avec les atomes d'acier étudié et leur taux de rétrodiffusion dépend du numéro atomique des éléments constitutifs d'échantillon. Ceci permet de mettre en évidence des différences de composition chimique dans les échantillons. Il est notamment possible de révéler les différentes phases d'échantillon.

Le MEB peut être couplé à l'énergie dispersive à rayons X (EDX) afin de déterminer la composition chimique des différentes phases présentes dans les matériaux étudiés sous forme de spectres dont les raies dépendent du numéro atomique des éléments présents dans les échantillons. Ceci permet ainsi l'identification voire la quantification de ces éléments [63] .

Partie Expérimentale

Chapitre | **V**

Matériel et Méthodes

V Matériel et méthodes

V.1 Présentation de l'entreprise SONATRACH

Dans ce chapitre, nous présenterons en premier lieu l'organisme qui nous a accueillis pour effectuer notre stage de fin d'étude à savoir SONATRACH

La société nationale pour le transport, la transformation et la commercialisation des hydrocarbures, plus connue par son abréviation « SONATRACH » elle est une parmi les plus grand poids économique à l'échelle internationale par son domaine d'activité, industrie pétrolière et gazière. Elle se situe au premier plan par l'importance de ses activités : prospection, forage production...etc. La gestion de ses activités est assurée par les branches opérationnelles qui sont des directions fonctionnelles qui élaborent et veillent à l'application de la politique et de la stratégie de groupe. Elles fournissent l'expertise et l'appui nécessaire aux activités.

V.1.1 Présentation de la Division Technologie et Développement (ex Centre de Recherche et de Développement CRD) – SONATRACH

Le centre de recherche et de développement CRD a été créé par le groupe SONATRACH en 1973 à Dar El Beida et a été installé à Boumerdès en 1975. Ce centre de recherche assure la réalisation des études, synthèse, prestations d'analyses expérimentales et travaux de recherche se rapportant notamment aux besoins d'exploration, de production, de transport et de valorisation des hydrocarbures. Tout comme elle donne pour mission d'introduire et de développer de nouvelles techniques d'analyse et d'interprétation.

V.2 Matériel et produit

Les produits et le materiel utilises pour la realisation de cette étude sont donnés dans le tableau 2.

Tableau 2: Matériel et de produit utilisé pour la conception du support mésoporeux.

Matériel	Produit
Plaque chauffante avec agitation	Eau bidistillée
Bécher, fioles	Ethanol

Barreaux magnétique	Tetraethyle orthosilicate (TEOS)
Cristallisoir	Palmityl méthyl esters sulfoantes de sodium (MES-16)
Thermomètre	Bleu de méthylène
Micropipette	Charbon actif
Balance	Mesopore structuré hexagonal (HMS)
Réfrigérant	NaOH
pH mètre	HCl
Papier filtre	KNO ₃
Spectromètre UV/visible	
Centrifugeuse	
Etuve de séchage	
Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier	
Microscopique à balayage (MEB) couplée a l'énergie dispersive à rayons X(EDX)	
Diffraction des rayons X (DRX)	

V.3 Caractéristiques de l' adsorbant

V.3.1 Le charbon actif

Le charbon actif utilisé est un produit commercial sous forme de poudre.

Tableau 3: Les caractéristiques du CA

Fournisseur	Plolabo
Densité apparente	150-440 Kg/m ²
Caractéristiques	Résidu au feu (600 C°) : ≤ 2 % Perte sur séchage : ≤ 10 %

V.3.2 Synthèse et caractérisation du HMS

V.3.2.1 Préparation du HMS

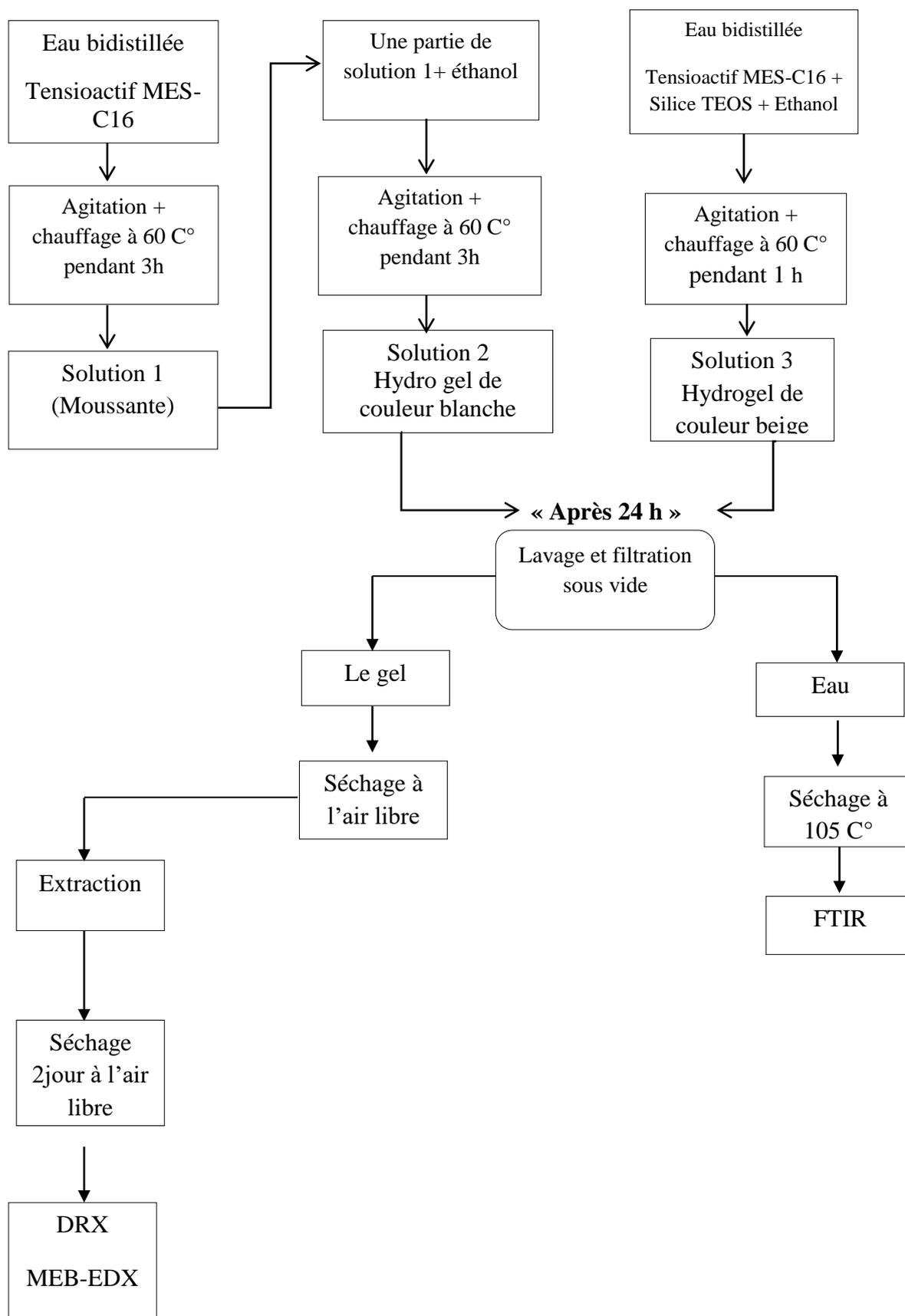


Figure 19: Préparation du HMS

V.3.2.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par DRX a donné les diffractogrammes suivants pour les solutions 2 et 3.

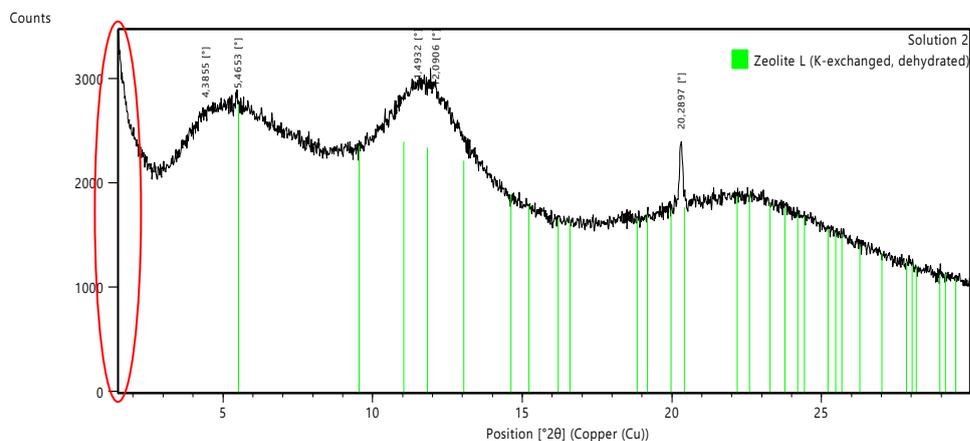


Figure 20: Diffractogramme de l'échantillon « Solution 2 »

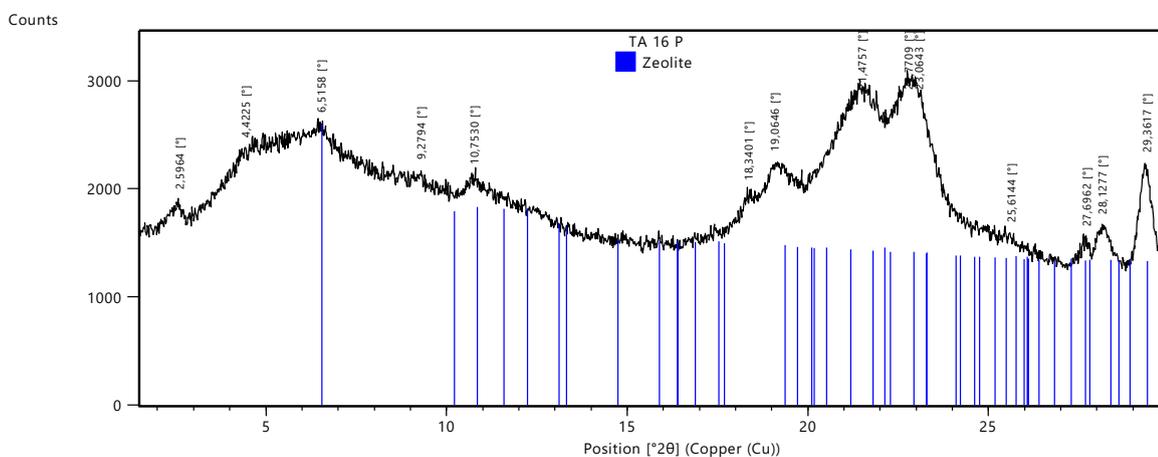


Figure 21: Diffractogramme de l'échantillon « MES-16 »

Le diffractogramme de la solution 2 montre une allure similaire que celle du diffractogramme du tensioactif. Ceci signifie que l'extraction n'a pas permis d'éliminer le tensioactif de la structure du HMS obtenu.

Cependant, le diffractogramme du HMS obtenu à partir de la solution 3 montre un pic aux alentours de 1,5 caractéristique des solides mésoporeux et aucun autre pic appartenant au tensioactif C16-MES. Il est à noter que les diffractogrammes ont été réalisés par l'opérateur à partir de 1.

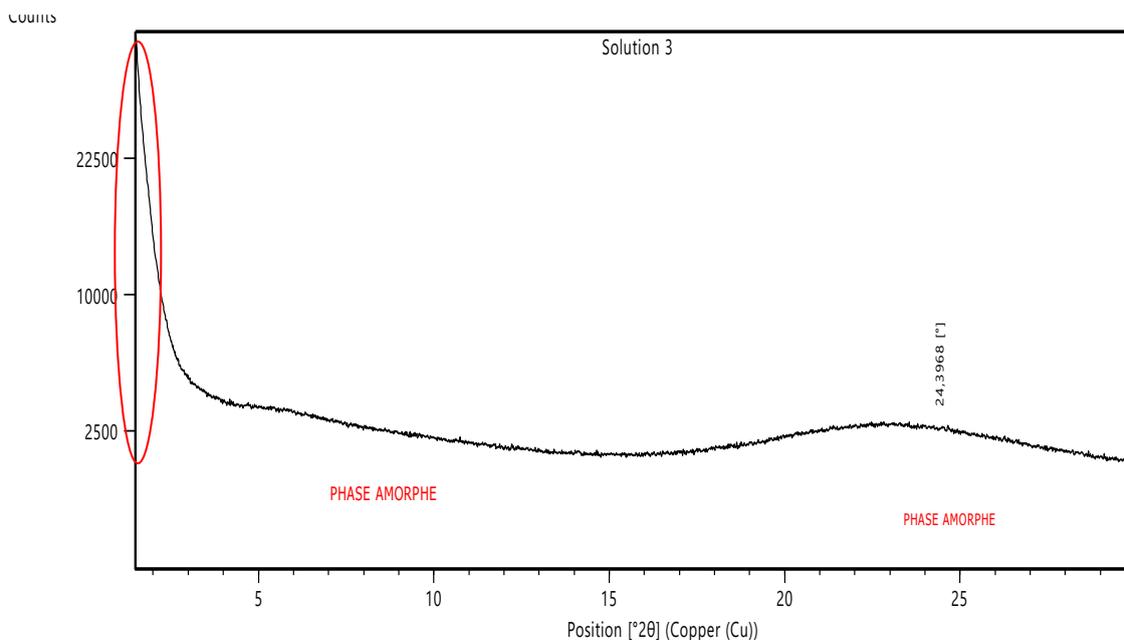


Figure 22: Diffractogramme de l'échantillon « Solution 3 »

Nous nous sommes donc intéressées au HMS obtenu à partir de la solution 3 pour lequel nous avons réalisé une analyse MEB couplée à l'EDX.

V.3.2.3 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Dans le but de confirmer l'élimination du tensioactif C16-MES du HMS synthétisé, une analyse FTIR du filtrat recueilli après extraction et séchage a été réalisée. Le spectre obtenu montre des bandes d'absorption attendus pour le tensioactif C16-MES. Ce résultat confirme que l'extraction qui a été précédée par le lavage a permis d'éliminer le tensioactif de la structure du solide mésoporeux synthétisé.



Figure 23: Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

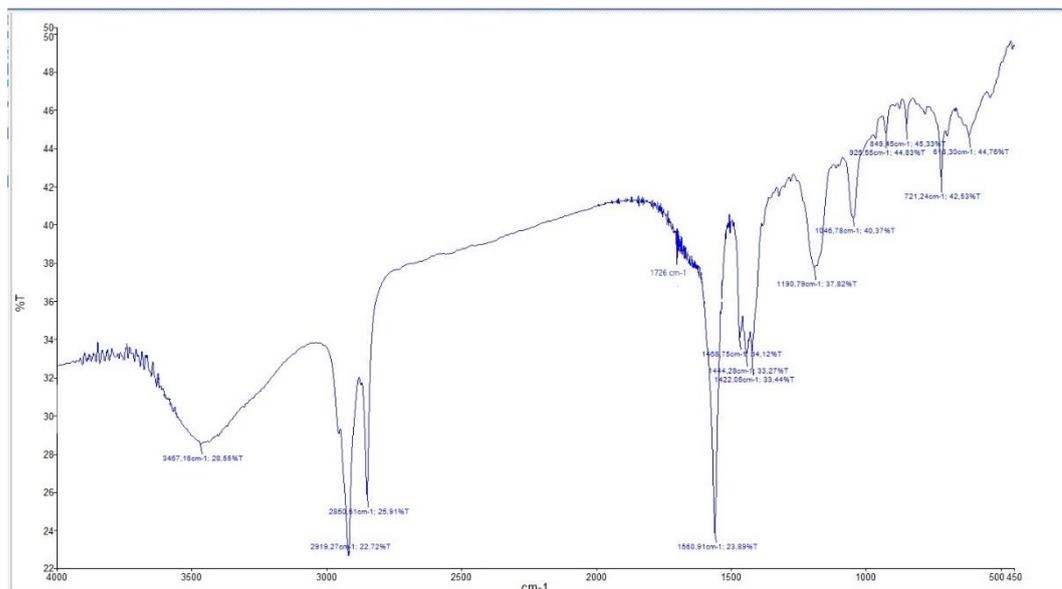


Figure 24: Spectre IRTF du tensioactif C16-MES

. Le spectre IRTF est représenté dans la figure 24 et le tableau 4 regroupe les bandes caractéristiques du C16-MES

Tableau 4: Identification des groupements fonctionnels relatifs au spectre IRTF du tensioactif C16-MES.

Bandes d'absorption probables	Intervalle correspondant	Résultats obtenus
la vibration de l'élongation C=O du groupe carbonyle des esters	entre 1700 et 1750 cm^{-1}	1726 cm^{-1}

la bande de l'ion carboxylate (O=C-O) :		
- élongation asymétrique	- entre 1650 à 1550 cm^{-1}	1564 cm^{-1}
- élongation symétrique	- entre 1420 à 1300 cm^{-1}	1422 cm^{-1}
les bandes caractéristiques du groupement sulfonate (SO_3) :		
- vibration de l'élongation asymétrique	- entre 1195-1185 cm^{-1}	1190
- vibration de l'élongation symétrique	- entre 1040- 1050 cm^{-1} .	1051

V.3.2.4 Analyse par microscopie à balayage électronique couplée à l'énergie dispersive à rayons X (MEB-EDX)

L'analyse MEB-EDX a permis de connaître la morphologie du solide mésoporeux synthétisé



Figure 25: Microscope électronique à balayage (MEB)

Au moyen de la microscopie à balayage électronique (MEB), on a pu récolter des micrographies du HMS synthétisé montrant qu'il se compose principalement d'agrégats de particules sphériques caractéristiques des solides mésoporeux. Le spectre EDX (Figure 26) confirme la structure de ce solide mésoporeux par la présence des pics caractéristiques avec les pourcentages massiques suivants: le silicium (35.23%, le carbone (17.52%) et l'oxygène (46.51%).

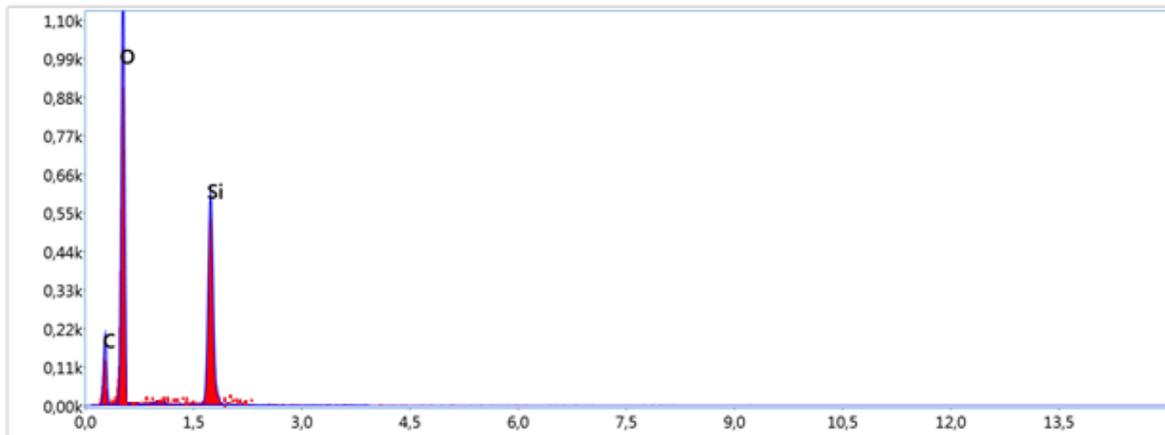


Figure 26: Spectre EDX du HMS.

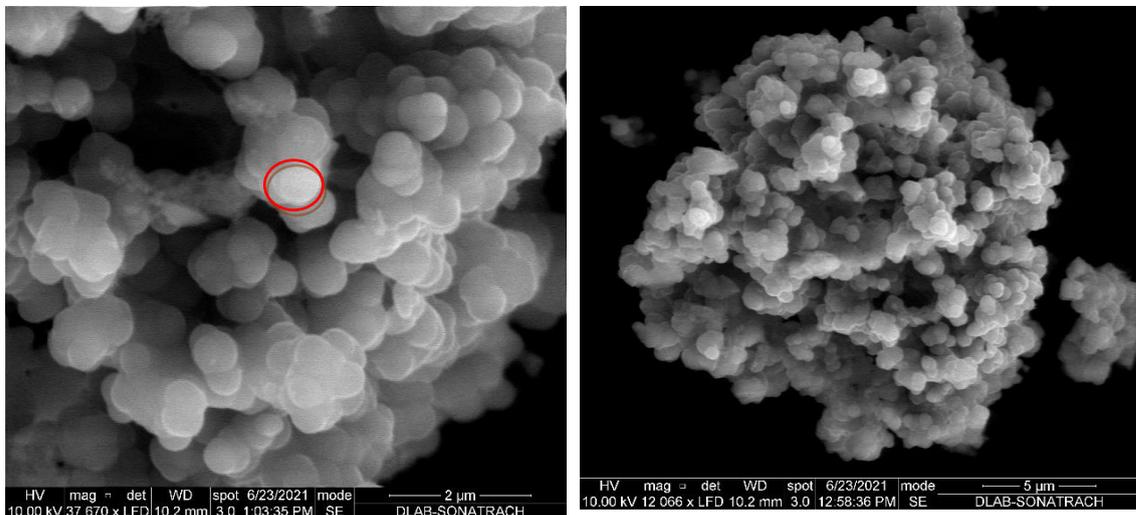


Figure 27: Photomicrographie MEB de HMS :(a) grandissement 12066, (b) grandissement 37670.

V.3.3 Application à l'adsorption

V.3.3.1 Procédure expérimentale

V.3.3.1 Préparation de la solution de bleu de méthylène (BM)

Le bleu de méthylène est une molécule cationique organique appartenant à la famille des xanthines. Le choix du colorant étudié BM répond aux critères suivants : forte solubilité dans l'eau, analyse simple et rapide par spectrophotométrie dans le visible. Le but de cette application est de tester le pouvoir adsorbant du HMS par rapport au BM et de le comparer au charbon actif en poudre commercial.

Tableau 5: les principales caractéristiques du BM

Colorant	BM
Formule chimique	C ₁₈ H ₁₈ ClN ₃ S
Masse molaire g/mol	319,85 g/mol
Longueur d'onde d'adsorption	664

La solution a été préparée en utilisant de l'eau fraîchement distillée pour avoir de bons résultats d'adsorption. Nous avons préparé un volume de 1L de solution mère à une concentration de 0.03g/l et les solutions de faibles concentrations ont été préparées par dilution.

V.3.3.2 Dossage du colorant BM

Les concentrations des solutions de Bleu de Méthylène ont été analysées en mesurant leur absorbance à 664 nm sur un spectrophotomètre Optizen. Une courbe d'étalonnage des absorbances en fonction des concentrations en Bleu de Méthylène a été obtenue en employant des solutions de Bleu de Méthylène, de concentrations comprises entre 1 et 6 ppm.

V.3.3.3 La courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage obtenue est représentée sur la Figure 29 avec un coefficient de détermination R^2 égal à 0,9747.

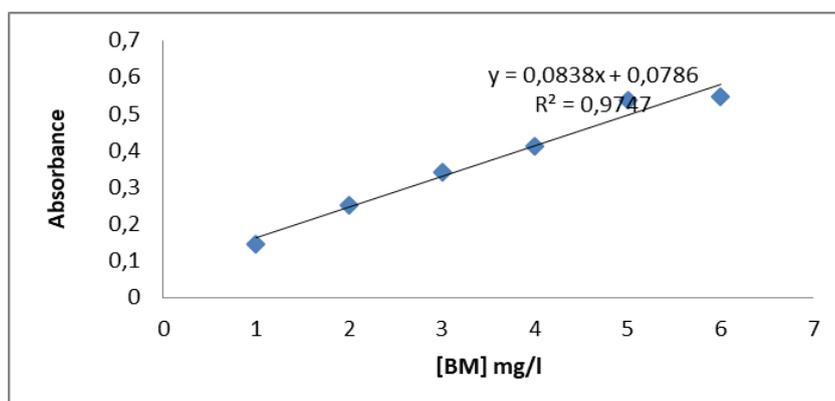
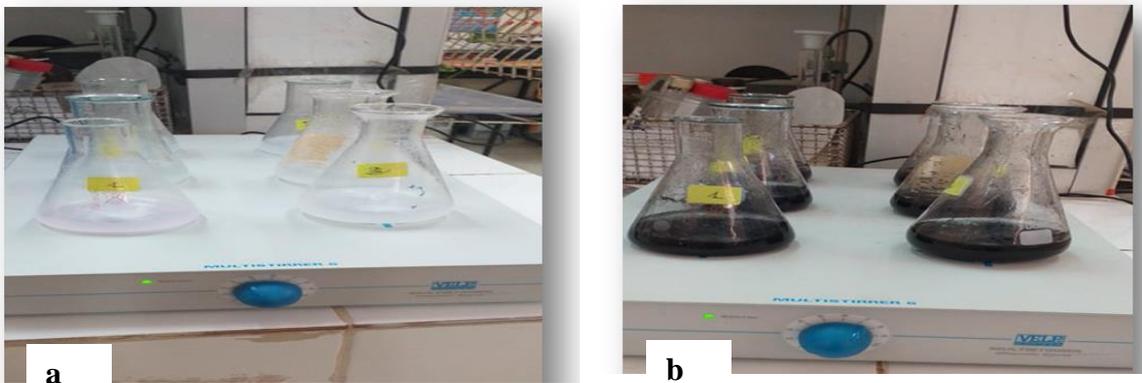


Figure 28: Courbe d'étalonnage du BM.**V.3.3.4 Le pH point de charge nulle (pH_{pcz}) du HMS et du CA**

C'est le paramètre qui correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. Nous avons utilisé la méthode de L.J.S.Cerovic [64]. Cette méthode consiste à ajouter 0.05g d'adsorbant à des solutions de 20 ml de KNO_3 à 0.01N dont le pH initial est fixé à des valeurs qui varient entre 2 et 12. Les solutions sont laissées sous agitation pendant 24 heures et le pH final de chaque solution est mesuré. Les courbes du pH isoélectrique du HMS et du CA sont tracées.

Le pH_{pcz} est déterminé par le graphe $pH = (pH_i - pH_f)$ ou $pH = f(pH_i)$, il représente l'intersection de la courbe et l'axe des pH_i . Le pH_{pcz} est un indicateur des propriétés électroniques et chimiques des groupes fonctionnels.

- Si le pH de la solution est supérieur pH_{pcz} , les groupes fonctionnels seront déprotonés par la présence des OH^- de la solution.
- Si le pH de la solution est inférieur au pH_{pcz} , les groupes fonctionnels des surfaces seront protonés par un excès de H^+ de la solution.

**Figure 29 :** Le montage expérimental des essais du pH nulle du HMS (a) et du CA. (b).

Les graphiques donnant le pH isoélectrique du charbon actif et du HMS sont donnés dans la figure 30.

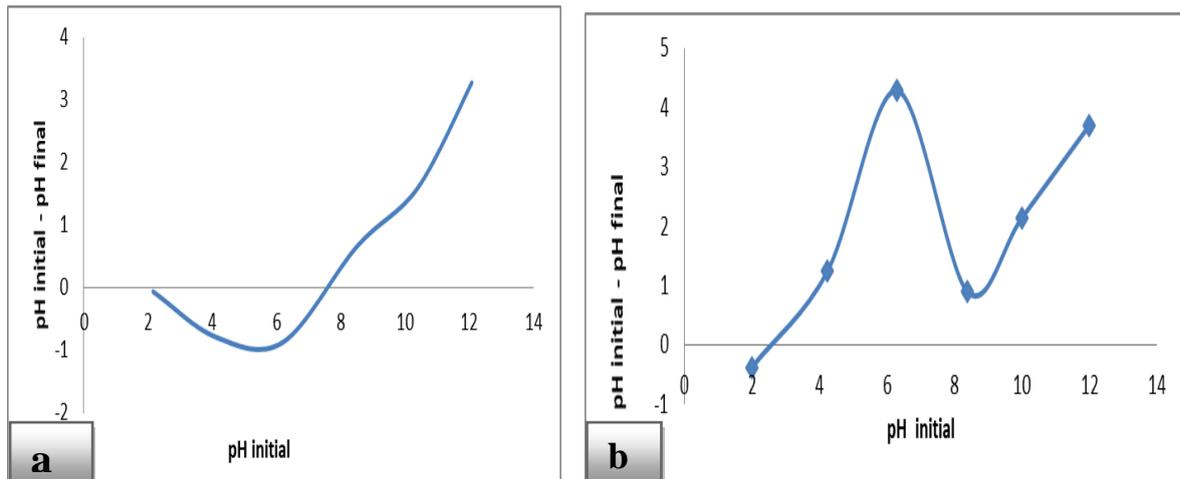


Figure 30 pH isoélectrique du CA (a) et HMS (b).

Les résultats obtenus ont permis d'obtenir un pH_{pcz} égal à 7.8 pour CA donc la solution à un caractère basique et un pH_{pcz} égal à 2.5 pour les HMS donc la solution à un caractère acide.

V.3.3.5 Effet du temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption du BM sur le HMS et le CA

V.3.3.5.1 Effet du temps de contact sur la quantité du colorant adsorbé

Pour ce test, une masse de 0,05 g d'adsorbant est mise en contact avec 100 mL de colorant BM, pour lesquels la surface de l'adsorbant est positive. Les suspensions sont soumises à une agitation de 180 tours/min pendant une (01) heure. La mesure des absorbances par spectrophotométrie UV-visible est effectuée après centrifugation et filtration.

V.3.3.5.2 Effet de la concentration initiale du BM

La concentration initiale du BM a été étudiée à une masse constante d'adsorbant et différentes concentrations en BM variant entre 10 à 40 mg/l à température ambiante.

Chapitre | *VI*

Résultats et discussions

|

VI Résultats et discussions

VI.1 Effet du temps de contact et de la concentration en colorant (BM):

L'effet de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact a été étudié pour le HMS et le CA à différentes concentrations (10, 20, 30, 40) mg/l

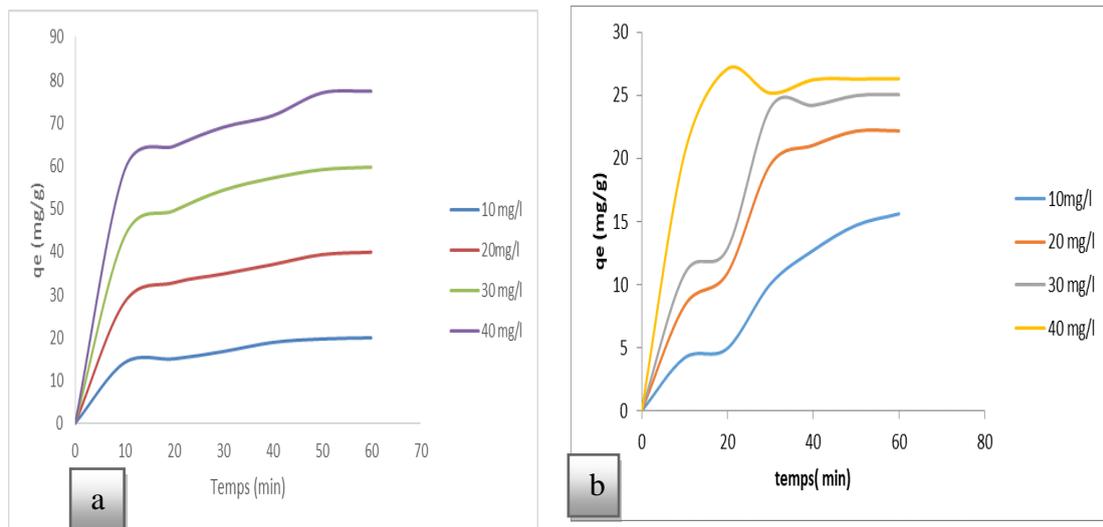


Figure 31: Effet du temps de contact et de la concentration en colorant BM sur la quantité adsorbée de BM par le CA (a) et HMS (b).

Les résultats obtenus montrent une augmentation de la capacité d'adsorption de 15.6 à 26.13 mg/g en augmentant la concentration initiale du BM de 10 à 40 mg/l pour l'adsorbant HMS. Et de 19.94 à 77.4 mg/g en augmentant la concentration initiale du BM de 10 à 40 mg/l pour l'adsorbant CA. On distingue sur les courbes tracées deux étapes :

- La première : il y'a une adsorption rapide au bout des premières minutes, cela signifie qu'il y'a une fixation du BM à la surface de l'adsorbant
- La deuxième : on observe une adsorption plus lente, cela signifie qu'il y'a un transfert de masse interne de l'adsorbant, correspondant généralement à un phénomène de diffusion dans la porosité interne de l'adsorbant
- Au-delà d'une concentration en BM à 30mg/l, la surface du HMS (0.05g) est saturée.

VI.2 Isothermes des équilibres d'adsorption

La variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en BM a été étudiée. La masse du CA et du HMS est la même et elle est égale à 0.05 mg.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 32.

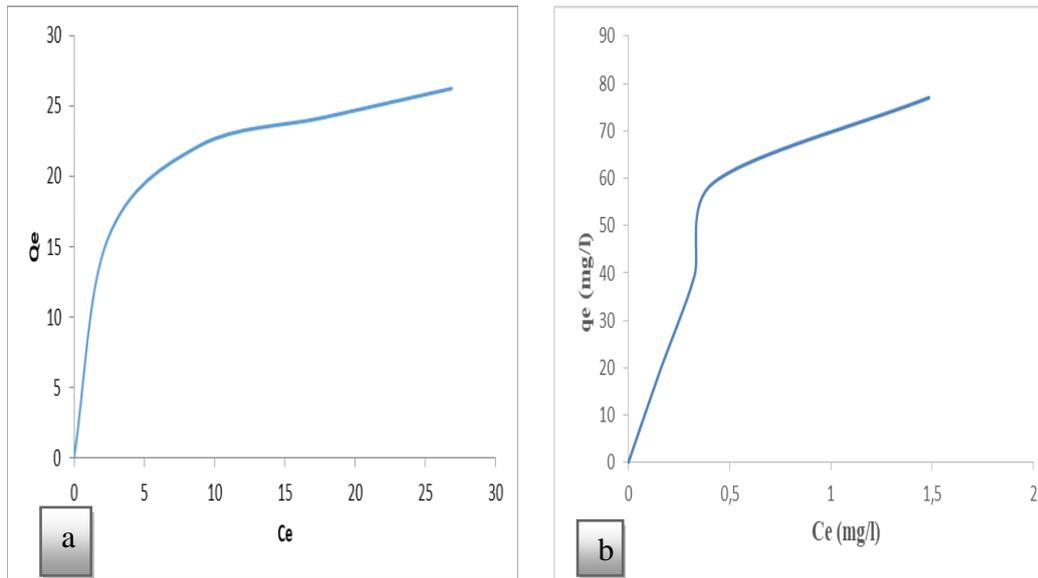


Figure 32 : Isotherme d'adsorption du BM –HMS (a) et BM –CA (b).

Le tracé de $q_e = f(C_e)$ pour le HMS oriente vers une isotherme d'adsorption de type H de la classification de Giles. Cela signifie qu'à faible concentration, l'adsorption est totale et indique aussi une haute affinité pour les solutés adsorbés.

Cependant, le tracé de $q_e = f(C_e)$ pour CA oriente vers une isotherme d'adsorption de type S de la classification de Giles. Elle ne s'obtient que lorsque les molécules de soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement.

VI.3 Modélisation des isothermes d'adsorption pour le HMS et le CA

VI.3.1 Modélisation des isothermes d'adsorption pour le HMS

Pour déterminer le type d'isotherme d'adsorption du BM par le HMS et le CA, nous avons reproduit les données expérimentales en utilisant les équations de Langmuir et Freundlich. Ces courbes permettent d'obtenir les valeurs de la capacité maximale d'adsorption (q_{max}) nécessaire à la saturation en mg/g.

Il est à noter que K_L représente la constante de Langmuir en mg/g et K_f la constante de Freundlich représente la capacité d'adsorption en mg/g et l'affinité de l'adsorbant vis-à-vis de l'adsorbant. Les figures 33 et 34 représentent les linéarisations de Langmuir et de Freundlich du HMS et CA

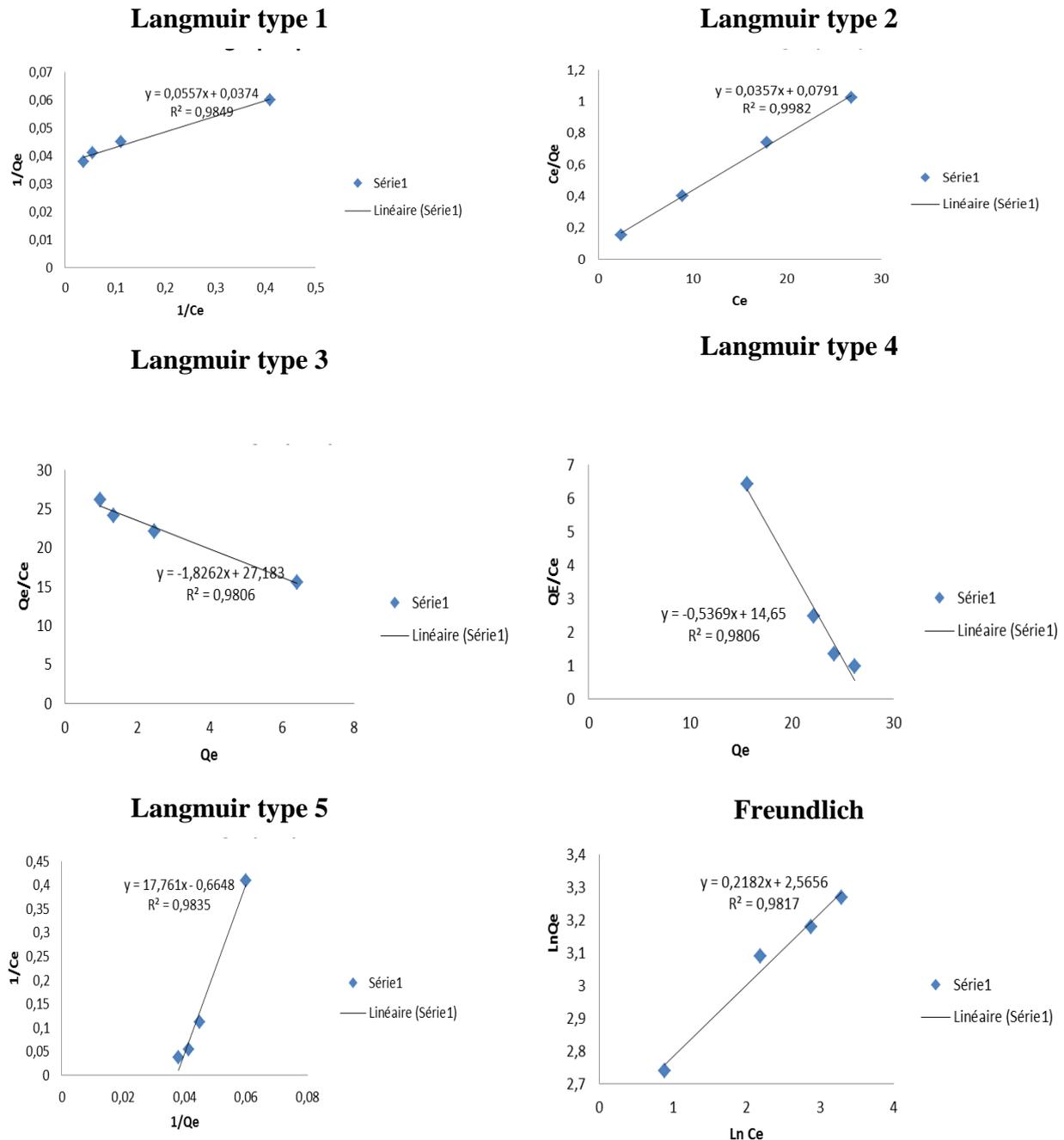


Figure 33: Modèles linéaires de Langmuir et de Freundlich (HMS)

Les valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich sont représentées sur les tableaux 6 et 7.

Tableau 6: Valeurs des constantes du modèle de Langmuir pour HMS.

Modèles	Langmuir		
	Q_{\max}	K_L	R^2
Type 1	26,73	0.6	0.9849
Type 2	28,01	0.45	0.9982
Type3	27.183	0.547	0.9806
Type 4	27.38	0.53	0.9806
Type 5	26,7	0,6648	0.9835

Tableau 7: Valeurs des constantes du modèle de Freundlich pour HMS.

Modèle	Freundliche		
	n	K_f	R^2
	4.58	13.008	0.9817

D'après les résultats obtenus toutes les isothermes de Langmuir apparaissent satisfaisantes pour la modélisation de l'adsorption du BM par le HMS avec des facteurs de détermination $R^2 > 0,95$, particulièrement le type II. Et l'adsorption du BM sur le HMS obéit également à l'isotherme de Freundlich avec un facteur de corrélation R^2 égal à 0.9817.

VI.3.2 Modélisation des isothermes d'adsorption pour le CA

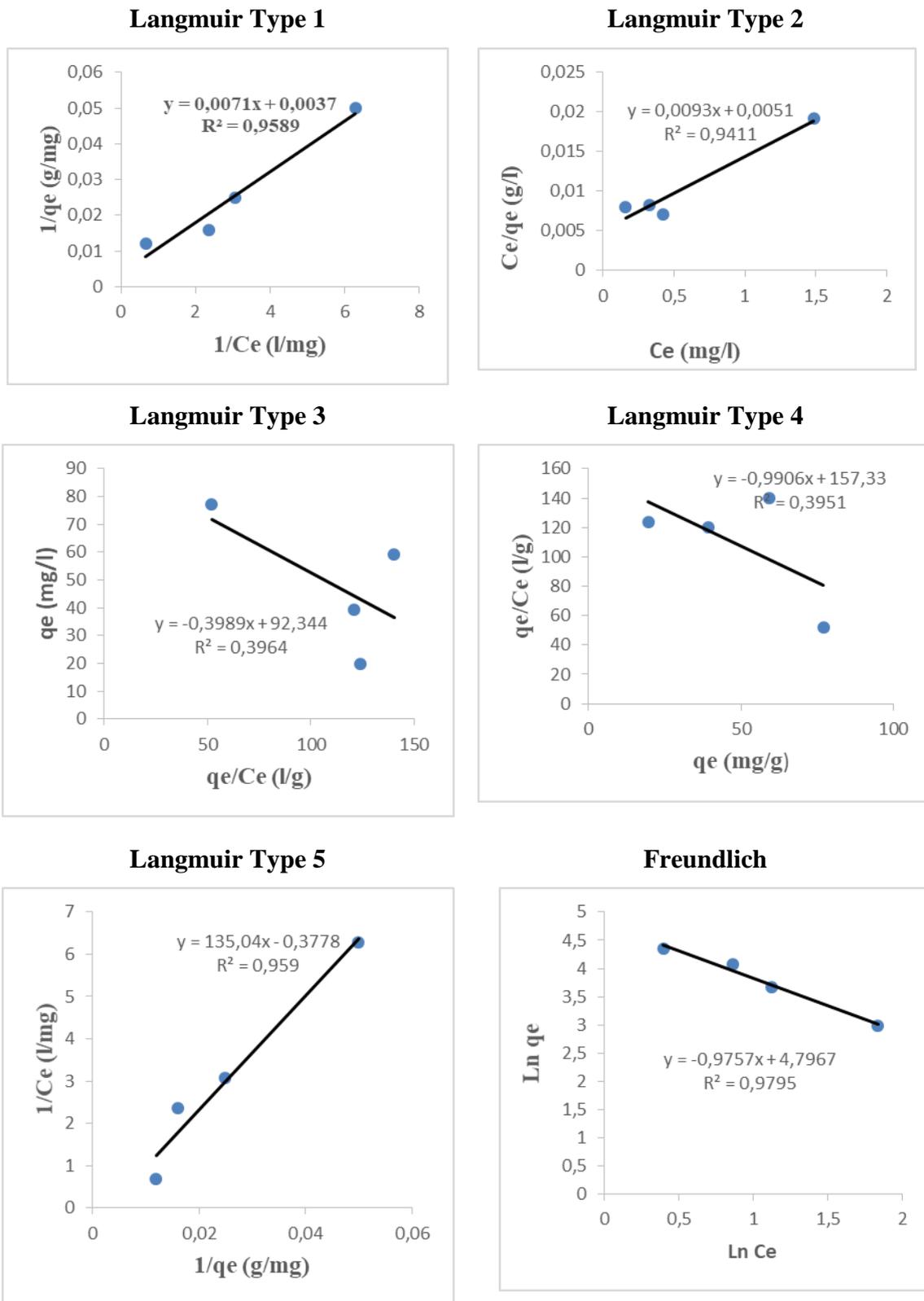


Figure 34: Modèles linéaires de Langmuir et de Freundlich (CA).

Les valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich sont représentées sur les tableaux 8 et 9

Tableau 8: Valeurs des constantes du modèle de Langmuir pour CA.

Modèles	Langmuir		
	q_{\max}	K_L	R^2
Type 1	27.027	0,52	0,9589
Type 2	10.752	1,823	0,9411
Type3	9.2344	2,50	0,3946
Type 4	15.882	0,990	0,3951
Type 5	35.743	0,377	0,959

Tableau 9: Valeurs des constantes du modèle de Freundlich pour CA.

Modèle	Freundlich		
	n	K_f	R^2
	1,02	121,11	0,9795

Ces résultats montrent que les isothermes d'adsorption du BM sur le CA obéissent au modèle de Freundlich selon les coefficients de détermination R^2 égal à 0,9795, pour la modélisation de l'adsorption. Cependant, le modèle de Langmuir montre que le type 1 et 5 satisfont la modélisation de cette adsorption avec un coefficient de corrélation $R^2 > 0.95$.

Le caractère favorable de l'absorption peut être exprimé en fonction du facteur de séparation sans dimension du paramètre d'équilibre, qui est déterminé par :

$$R_L = 1 / (1 + k_L C_0) \quad \text{équation 16}$$

- Pour $R_L > 1$, l'adsorption est défavorable.
- Pour $R_L = 0$, l'adsorption est irréversible.

- Pour $R_L = 1$, l'adsorption est linéaire.
- Pour $0 < R < 1$, l'adsorption est favorable.

Les valeurs du facteur de séparation adimensionnel du paramètre d'équilibre du HMS et du CA sont calculées et données dans le tableau 10.

Tableau 10: Valeurs du facteur de séparation adimensionnel du paramètre d'équilibre du HMS et du CA.

C_0	Type	R_1 (HMS)	R_1 (CA)
10mg/l	Type1	0,166	0,161
	Type2	0.18	
	Type3	0.15	
	Type4	0.157	
	Type5	0.13	
20mg/l	Type1	0.07	0.087
	Type2	0.1	
	Type3	0.08	
	Type4	0.086	
	Type5	0.070	
30mg/l	Type1	0.05	0.06
	Type2	0.068	
	Type3	0.058	
	Type4	0.059	
	Type5	0.050	
40mg/l	Type1	0.04	0.045
	Type2	0.052	
	Type3	0.046	
	Type4	0.054	
	Type5	0.036	

Ces résultats montrent que l'adsorption de BM sur HMS est favorable, est étudié par le modèle de Langmuir, montrent aussi que l'adsorption du BM sur CA est favorable étudié par le type 5 de modèle de Langmuir

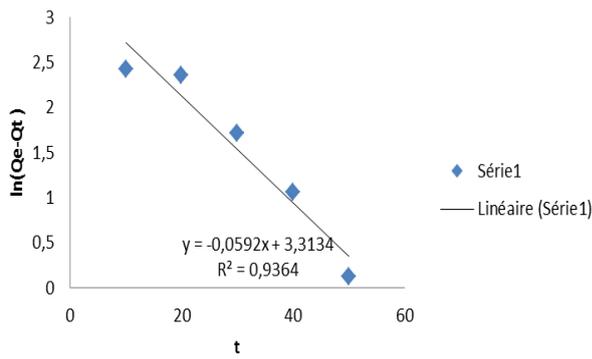
VI.4 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour étudier la cinétique d'adsorption du BM sur le HMS et le CA, cinq modèles cinétiques ont été utilisés : le modèle du pseudo premier ordre, du pseudo second ordre, d'Elovich, de Boyd ainsi celui de Weber et Morris pour une concentration de 10 mg/l en BM. Pour examiner l'influence du temps de contact sur la rétention du BM sur le HMS et le CA.

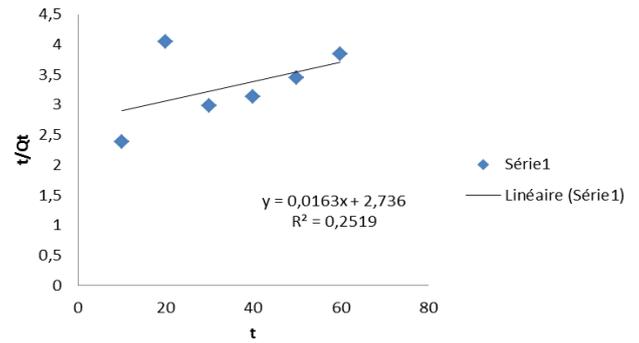
VI.4.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption pour HMS

Les tracés des modèles cités sont regroupés sur la **Figure 35**.

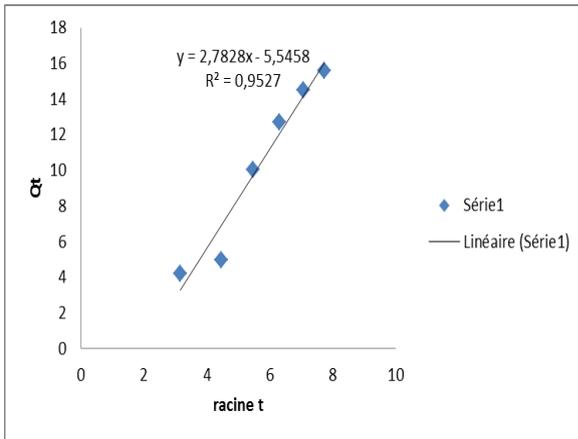
Pseudo Premier Ordre (10 Mg /L) de



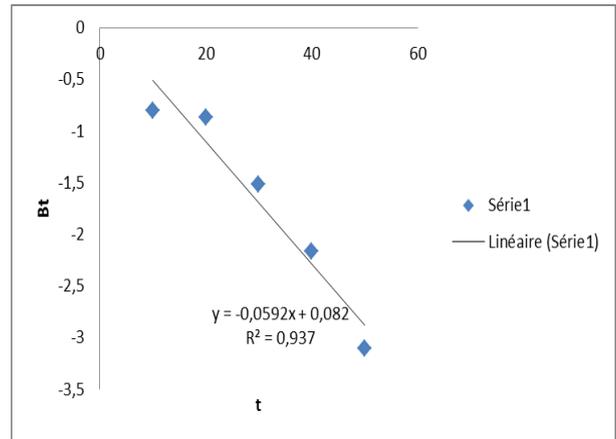
Pseudo second ordre (10 Mg /L)



Modèle d'Elovich (10 Mg /L)



Modèle de Boyd (10 Mg /L)



Weber et Morris (10 Mg /L)

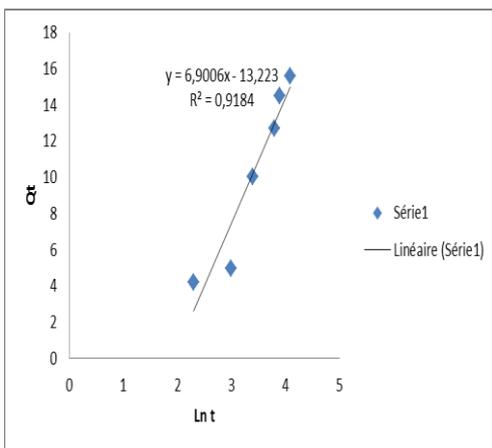


Figure 35: Modélisation de la cinétique d'adsorption (HMS).

Les valeurs des paramètres figurant dans les modèles du pseudo premier ordre et du pseudo second ordre, de'Elovich, de Boyd et de Webber et Morris pour le HMS sont regroupées dans les tableaux ci-dessous : **Tableau 11,12 et 13.**

Tableau 11: des paramètres figurant dans les modèles du pseudo premier ordre et du Pseudo second ordre pour le HMS.

Modèles		HMS
Pseudo 1^{er} ordre		$R^2=0.9364$
		$K_1=0.13$
		$Q_{eexp}=15,61$
		$Q_{ecal}=27.4$
		$Q_{e cal}/Q_{eexp}=1.7$
Pseudo 2^{ème} ordre		$R^2=0.2519$
		$K_2=0.0059$
		$Q_{eexp}=15.61$
		$Q_{ecal}=61,34$
		$Q_{ecal}/Q_{eexp}=3.92$

D' après les résultats obtenus et indiqués sur le tableau, on déduit que le modèle du pseudo premier ordre est le plus représentatif pour déterminer l'ordre de la cinétique des réactions de surface du HMS car il offre un coefficient détermination de $R^2>0,9$ et une capacité d'adsorption maximal de 27.4 mg/g.

Tableau 12: Les valeurs des constantes du modèle Weber et Morris (HMS)

Modèle	Weber et Morris (HMS)		
	k_a	C_a	R^2
	2.7828	-5.5458	0.9527

A partir des résultats obtenus dans le tableau 12 et du tracé obtenu (**Figure 35**), nous constatons que :

-le coefficient de détermination du système BM-HMS est bon, $R^2=0.9527$

-la droite obtenue ne passe pas par l'origine, ce qui indique que la diffusion dans les pores est impliquée dans le processus d'adsorption, il paraît aussi que d'autres mécanismes sont impliqués

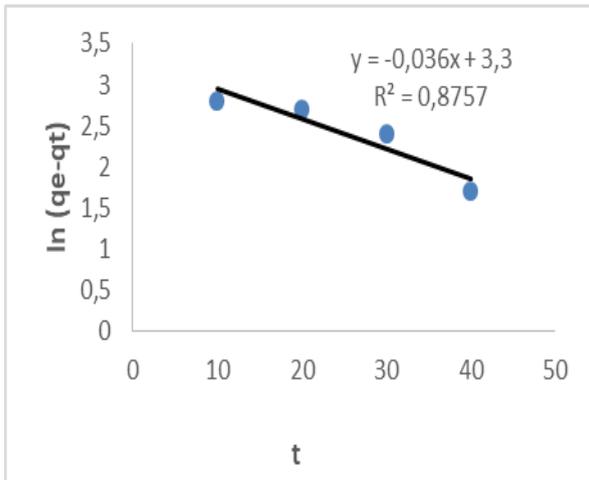
Tableau 13: Les valeurs des constantes du modèle d'Elovich (HMS) .

Modèle	Eloviche		
	A	B	R ²
	46,6	0.144	0.9184

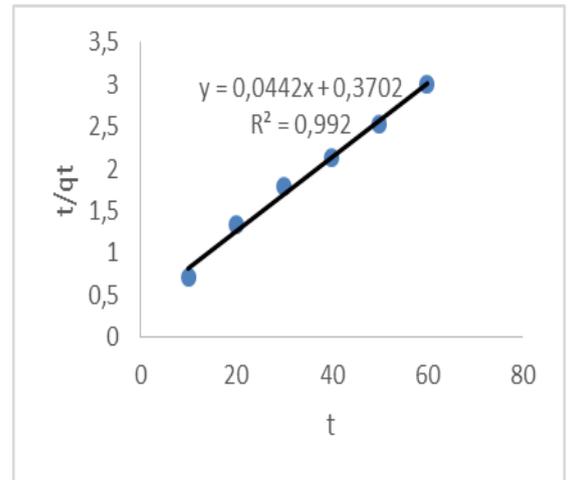
Le coefficient de détermination est proche de l'unité pour le système BM-HMS, le modèle d'Elovich confirme que l'adsorption du colorant BM sur le HMS est de type chimisorption.

VI.4.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption pour le CA

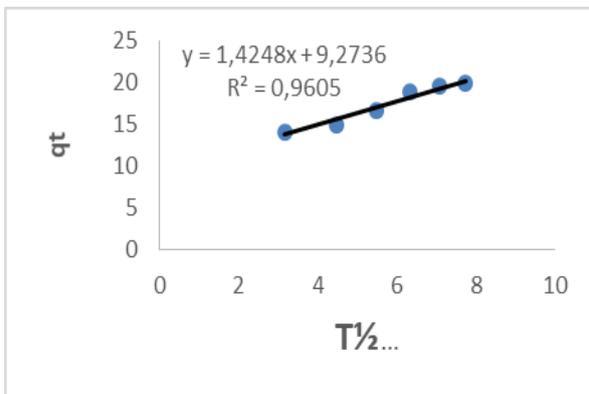
Pseudo premier ordre (10 Mg /L)



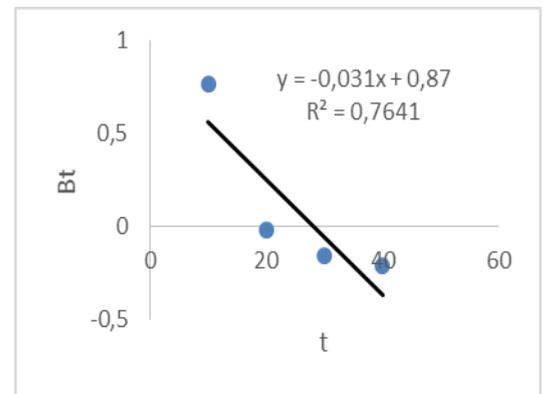
Pseudo second ordre (10 Mg /L)



modèle de weber et Morris (10 Mg /L)



Modèle de Boyd (10 Mg /L)



Modèle d'Elovich (10 Mg /L)

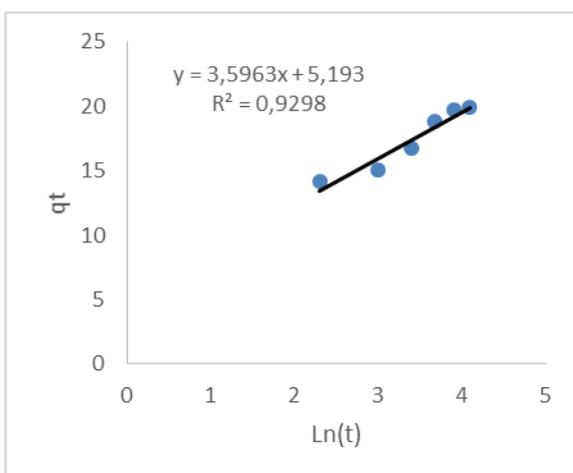


Figure 36: Modélisation de la cinétique d'adsorption pour le CA

Les valeurs des paramètres figurant dans les modèles utilisés sont données dans les tableaux 14,15 et 16 :

Tableau 14: Les valeurs des modèles du pseudo premier ordre et du second pseudo ordre pour le CA.

CA	
Pseudo 1er ordre	$R^2=0,8757$ $K_1=0,038$ $Q_{eexp}=19,68$ $Q_{ecal}=20,08$ $Q_{ecal}/Q_{eexp}=1,05$
Pseudo 2 ème ordre	$R^2=0,992$ $K_2=0,0052$ $Q_{eexp}=19,68$ $Q_{ecal}=22,62$ $Q_{ecal}/Q_{eexp}=1,14$

Pour la concentration étudié (10, mg/L), le coefficient de détermination R^2 est plus élevé dans la réaction du pseudo second ordre que dans les réactions du pseudo 1^{er} ordre. La valeur du coefficient de détermination dans la réaction du pseudo second ordre est proche de la linéarité, avec une valeur allant jusqu'à 0,995 pour une concentration de 10 mg/L en BM. On peut donc conclure que le modèle du pseudo second ordre est plus fiable pour décrire le phénomène d'adsorption du bleu de méthylène dans notre cas.

Tableau 15: Les valeurs des constantes du modèle weber et Morris pour le CA.

Modèle	Weber et Morris		
	k_a	C_a	R^2
	1,4248	9,2736	0.9605

Nos résultats montrent que ce modèle décrit convenablement l'adsorption du BM par le CA, car la valeur du coefficient de détermination est égale à 0.9605.

Tableau 16: Les valeurs des constantes du modèle d'Elovich (CA)

Modèle	Elovich (CA)		
	a	B	R²
	15,01	0.27	0,9298

Les résultats montrent que ce modèle décrit correctement l'adsorption de BM par le CA, car la valeur du coefficient de détermination est égale à 0.9298. L'application de l'équation d'Elovich prouve également qu'on a affaire à une chimisorption.

Conclusion

Conclusion

L'objectif de notre travail est de synthétiser un matériau mésoporeux (HMS) et le valoriser en tant qu'adsorbant dans l'élimination d'un colorant qui est le bleu de méthylène (BM).

Le rendement d'adsorption de ce solide mésoporeux par rapport à ce colorant a été comparé à celui d'un charbon actif commercial en poudre dans les mêmes conditions.

Les isothermes d'adsorption du BM par le HMS est de type H, par contre celle du BM par le CA et de type S.

La modélisation des isothermes d'adsorption a montré que tous les types du modèle de Langmuir et du modèle de Freundlich représentent bien l'adsorption du BM par le HMS avec un coefficient de détermination $R^2 > 0.9$ avec une capacité d'adsorption maximale de 28.01 mg /g. Cependant, la modélisation des isothermes d'adsorption du BM par le CA nous a montré que les types 1 et 5 du modèle de Langmuir et du modèle de Freundlich représentent bien l'adsorption avec un facteur de détermination $R^2 > 0.9$ et une capacité d'adsorption maximale de 35.743 mg/g.

La constante R_1 est inférieure à 1 et supérieure à 0, ce qui correspond à une adsorption favorable.

L'étude cinétique du phénomène d'adsorption a montré que le modèle du pseudo premier ordre représente l'adsorption du BM par le HMS contrairement à l'adsorption du BM par le sur CA qui est représentée par le modèle du second ordre.

Le modèle d'Elovich est bien vérifié et confirme que l'adsorption dans les deux systèmes BM-HMS et BM-CA est une chimisorption

Pour une concentration de 10 mg/l du BM, le rendement d'adsorption du HMS est de 75.72 % alors comparé à celui du CA qui est de 99.7%.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1]- Corma, A., Chem. Rev. 1997. 2373(2420): P. 97.
- [2]- Schmidt, F.S.A.W., Adv. Mater. , 2002. 629(638): P. 14.
- [3]- L. Raehm And J.-O. Durand, T.D.L.I., Référence Nm 4050.
- [4]- H. Yiu, C.B., N. Botting And P. Wright, Phys. Chem. Chem. Phys. 2001, 3, 2983-2985.
- [5]- A.M. Liu, K.H., S. Kawi And D.Y. Zhao, Chem. Commun. 2000, 1145-1146.
- [6]- Chiola V, Ritsko J E And Vanderpool C D 1971. Process For Producing Low-Bulk Density Silica
- [7]- S. Inagaki; Y. Fukushima; K. Kuroda; —Ordered Mesoporous Materials From Layered Polysilicate Journal Of The Chemical Society, C.C., 1993, 680-682.
- [8]- Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T.-W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; Mccullen, S. B.; Higgins, J. B. Et Schlenkert, J. L. "A New Family Of Mesoporous Molecular Sieves Prepared With Liquid Crystal Templates." Journal Of The American Chemical Society 1992, 114, 10834-10843
- [9]- Beck J.S., V.I., Roth W.I, Leonowicz M.E., Frege C.T., Schmitt K.D., Chu Tw.C., Oison D.H., Sheppard E.W., Mccullen S.B., Higgins J.B., Schlenker J.L.1992. Am. Chem. Soc., 114, 10834-10843.
- [10]- Øye G., Sjoblom J., Stoker M. 2001. Synthesis, Characterization And Potential Applications Of New Materials In The Mesoporous Range, Adv. Colloid Interf. Sci.,89, 439-466
- [12]- J.S.Beck, J.C.V., W.J.Roth, M.E.Leonowicz, C.T.Kresge, K.D.Schmitt, 114 (1992) 10834-10843.
- [13]- P.T.Tanev, T.J.P., Chemical Materials, 8 (1996) 2068-2079.
- [16]- Noiret N., B.T.A.P.D.S.F.R.R. And A.C. 11-12:70.
- [17]- Tadros.T.F « Applied Surfactants, P.A.A., Wiley-Vch, (2005).
- [18]- N.M « Surfactans And Interfacial Phenomena », T.E., Wiley- Interscience, And (2004).
- [19]- Porter.M.R « Handbook Of Surfactants », S.U., (1991).
- [20]- Abdelmounaïm Safer ; Introduction Sur Chimie De Surface ; 2016 ; Univ-Usto.Dz

- [21]- J. J. Ebelmen, A.C.P., 1957.
- [22]- C. T. Kresge, M.E.L., W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, Nature 1992, And 359.
- [23]- J. S. Beck, J.C.V., W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, 1992, 114, 10834.
- [24]- G. S. Attard, J.C.G., C. G. Goltner, Nature 1995, 378, 366.
- [25]- Daneshvar N., Salari, D., Khataee, A.R., J. Photochem. Photobiol A: Chemistry, 157 (2003) 111.
- [26]- M. Capon, V.C., C. Valette, Chimie Des Couleurs Et Des Odeurs, Nantes, Culture And Ettechnique.
- [27]- Belkacem B., A., Y.N., C. R. Chimie. 12 (2009) 762.
- [28]- S.J. Allen, G.M., J.F. Porter, J. Colloid Interf. Sci. 280 (2004) 322-333.
- [29]- K. Kadirvely, M.K., C. Karthika, M. Radhika, N. Vennilamani, S. And B.T.-. Pattabhi.
- [30]- M. Dogan, M.A., Chemosphere 50 (2003) 517-528.
- [31]- Desjardins R. Le Traitement Des Eaux 2èmeédition Revue. Edition De L'école Polytechnique De Montréal
- [32]- El Azzouzi M., P., Mobilité Et Photodégradation De L'imazapyr Dans Le Sol Et L'eau, Thèse D'état. (1999).
- [33]- Lemaire F. (2004). Adsorption Sélective Et Diffusion De Paraffines Linéaires Et Branchées En C6 Sur La Zéolithe Zsm-5. Thèse De Doctorat, Université De Bourgogne.
- [35]- Guechi El-Khamssa, Universite Badji , And Mokhtar-Annaba.(2007)
- [36]- Nouri, L., 2007.Elimination Des Ions Métalliques A Partir De Solution Aqueuse Par Le Son De And U.B.M.A. Blé : Influence De L'irradiation Ultrasonore.Mémoire De Magister.
- [37]- Lafrance, P., Mazet, M.,1986.Representation Graphique D'une Nouvelle Forme Linéarisée De L'équation De Langmuir,Wat.Res,20,123-129.
- [38]- H.Mesrouk, Analyse Quantitative Des Composés Phénoliques Dans Les Effluents Industriels De La Ville De Ouargla, Annales Des Sciences Et Technologie, Vol 4, N ° 2, 2012, P 95
- [39]- Errais E: Réactivité De Surface D'argiles Naturelles: Etude De L'adsorption De Colorants Anioniques, S., 2011.
- [40]- W.W.Echenfelder, T.D.D., 26-125,Paris,1982.

- [41]- B.Adams, H.C.T., Am.Chem.Soc., 8 ,79-86,1944.
- [42]- <https://www.sercalia.com/fr/gel-de-silice>.
- [44]- http://www.physique-et-matiere.com/gel_de_silice.php.
- [45]- <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751295/document>.
- [47]- Sedira N (2013). Etude De L'adsorption Des Métaux Lourds Sur Un Charbon Actif Issu De Noyaux De Dattes. Mémoire De Magister En Chimie Physique Et Analytique, Option Environnement Et Traitement Des Eaux, Université De Souk-Ahras,Pp : 37-39.
- [48]- C. H Giles, T.H.M., D.Smith, J. Chem. Soc. 1960, 3973-3993,).
- [49]- Dzombak Da, L.R.E.1995
- [50]- Chiou Ct, P.L., Freed Vh: A Physical Concept Of Soil-Water Equilibria For Nonionic Organic Compounds. Science 1979;206:831-832.).
- [52]- Travis, C.C.E., E.L, 'A Survey Of Sorption Relationships For Reactive Solutes'. Journal Of And Environmental Quality, 3-17.
- [53]- Weber J. Jr. Adsorption In Physicochemical Process For Water Quality Control, E.B.M1972.. And W.I. R L. Et Pitts J N, N Y, Chap. 5, 199-259,
- [54]- O.Karnitz Jr. , L.V.A.G., 2002, Adsorption Of Heavy Metal Ion From
- [55]- Boyd G.E., A.A.E., Meyers L.S. J. Am. Chem. Soc. 69, 2836-2848, 1947.
- [56]- : (I.Langmuir, M., J.Am.Chem.Soc.,40
- [57]- H.Freundlich, T.F.S., 28,195 (1932).
- [58]- Wang, X.Y., Z, Wang J. Guo W. Li, G., 2008.Degradation Of Reactive Brilliant Red And I.S.B.U.C.U. Sonochemistry.
- [59]- B.Wojtkowiak, M. Chabanel, "Spectrochimie Moléculaire", Technique Et Documentation (1977
- [60]- C. Nouveau, E. Jorand, C. D. Petit, C. Labidi, M.A. Djouadi, Wear 258 (1-4) (2005), 157-165
- [61]- F.Roussac Et A.Roussac, A.C., Méthodes Et Technique Instrumentales And Modernes Edition Masson, 253, 1981.
- [62]- Norman. Alligner, C.O., 668-987 ,1992.
- [63]- L. Adrien , Automobile : Procédés De Mise En Forme, Thèse De Doctorat , And U.D.T. , 2012. De La Société Leoni.
- [64]- L .J.S. Cerovic Et Al,Colloid And Surface A,Physicochem,Eng,Aspects,297,2007

