

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE AKLI MOHAND OULHADJ – BOUIRA -
FACULTE DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE ET DES SCIENCES DE LA TERRE
DEPARTEMENT DE BIOLOGIE



Réf :/UAMOB/F.SNV.ST/DEP.BIO/2017

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME MASTER

Domaine : SNV Filière : Sciences Biologiques
Spécialité : Eau, Santé et Environnement

Présenté par :

KARIM Amina

BOUGANDOURA Rafika

Thème

La capacité d'adsorption de la zéolithe naturelle de type mordenite de tineddar (Bejaia) d'un colorant basique (Bleu de méthylène)

Soutenu le : 02/07/2017

Devant le jury composé de :

<i>Nom et Prénom</i>	<i>Grade</i>		
<i>Mr KADRI Nabil</i>	<i>MCA</i>	<i>Univ. de Bouira</i>	<i>Président</i>
<i>Mr LEKBAL Farouk</i>	<i>MAA</i>	<i>Univ. de Bouira</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mr REMINE Hocine</i>	<i>MBA</i>	<i>Univ. de Bouira</i>	<i>Promoteur</i>
<i>Mr DAHMOUNE Farid</i>	<i>MCA</i>	<i>Univ. de Bouira</i>	<i>Co-promoteur</i>

Année Universitaire : 2016/2017

Remerciements

En présentant ce travail, nous exprimons notre profonde reconnaissance à ALLAH le tout Puissant, notre Créateur.

Nous tenons à exprimer notre grande gratitude à monsieur H.REMINI et monsieur F.DAHMOUNE pour avoir accepté de nous encadrer tout au long de ce travail, pour ses conseils et suggestions et pour toute l'aide morale et matérielle qu'ils n'ont cessé de nous prodiguer.

Nos remerciements sont également adressés à tous les travailleurs de laboratoire de faculté de biologie de l'université pour leurs aides.

Enfin nous disons merci à toute personne ayant contribué, de près ou de loin, à l'élaboration de ce travail.

Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail aux personnes qui me sont les plus chères
au monde, que j'aime et que j'adore,
À mes chers parents.*

*Mes remerciements sont adressés également à tous mes frères et
mes sœurs sans oublier le petit fils LOULOU.*

*À tous mes enseignants depuis le primaire jusqu'au aujourd'hui, je leur
dit, merci.*

*A mon binôme AMINA, ma cousine SARA, mes amies, en souvenir de
notre sincère et profonde amitié et des moments agréables que nous
avons passés ensemble, avec mes souhaits de bonheur de santé et de
succès.*

Enfin, à toutes les personnes que j'estime et que je respecte.

Rafika

Dédicace

A la mémoire de ma Mère

A mon Père

A mes adorables sœurs : Ikram et Hafsa

A mon cher frère

A ma binôme : Rafika

A tous ceux qui me sont chers....

Amina

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	05
Figure 2 : Classification des isothermes d'adsorption.....	07
Figure 3 : Enchaînement des tétraèdres SiO ₄ et AlO ₄	12
Figure 4 : Zéolithes naturelles.....	14
Figure 5 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène testé	20
Figure 6 : Spectrophotomètre UV Visible	21
Figure 7 : mordenite detinebder.....	22
Figure 8: différents granulométries de la mordenite... ..	23
Figure 9: schéma du procédé de préparation de la zéolithe	24
Figure 10 : série de bécher disposée sur une plaque d'agitation multipostes....	25
Figure 11 : la quantité de bleu de méthylène adsorbé sur la mordenite en fonction de temps de contact (2mm)	28
Figure 12 : la quantité de bleu de méthylène adsorbé sur la mordenite en fonction de temps de contact (1mm).....	28

Figure 13 : la quantité de bleu de méthylène adsorbé sur la mordenite en fonction de temps de contact (500mic).....	29
Figure 14 : la quantité de bleu de méthylène adsorbé sur la mordenite en fonction de temps de contact (200mic).....	30
Figure 15 : la quantité de bleu de méthylène adsorbé sur la mordenite en fonction de temps de contact (<200mic).....	31

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I: Quelques caractéristiques des principaux adsorbants.....	04
Tableau II: Classification des zéolithes selon leurs compositions chimiques.....	15
Tableau III: Les propriétés chimiques et physiques de bleu de méthylène.....	19
Tableau IV : évolution de l'absorbance en fonction de la concentration du bleu de méthylène	20
Tableau V : Adsorption de bleu de méthylène sur la mordenite activé 100mg de mordenite /50mlde solution de bleu de méthylène. (2mm).....	28
Tableau VI : adsorption du bleu de méthylène sur la mordenite (1mm).....	28
Tableau VII : adsorption du bleu de méthylène sur la mordenite (500mic).....	29
Tableau VIII : adsorption de bleu de méthylène sur la mordenite (200mic).....	29
TableauIX: adsorption de bleu de méthylène sur la mordenite.....	31
Tableau X : les résultats au temps d'équilibre	32

LISTE DES ABREVIATIONS

BM : bleu de méthylène

mm : millimètre

nm : nanomètre

µm : micromètre

Qt : La capacité d'adsorption

KJ : kilo joule

TABLE DES MATIERES

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

Partie bibliographique

CHAPITRE I : phénomène d'adsorption

I.1. Généralité sur l' adsorption.....	03
I.2. Classification des phénomènes d'absorption.....	03
I.2 .1.Adsorption physique (ou physisorption).....	03
I.2.2. Adsorption chimique (ou chimisorption).....	03
I.3. Différents types d'adsorbants.....	04
I.4 .Description du mécanisme d'adsorption.....	04
I.5. Les facteurs influençant l'adsorption.....	04
I.6. Isothermes d'adsorption	06
I.6.1.Classifications des isothermes d'adsorption.....	06
I.6.2. Modèles d'isothermes.....	07
I.7.Application de l'adsorption.....	09

CHAPITRE II : la zéolithe ; présentation, propriétés et application

II.1. Origine des zéolithes	10
II.2 Composition et structuration.....	11
II.3.Nomenclature.....	11

II.4 Les types de zéolithe	12
II.4. 1. Les zéolithes naturelles	14
II.4. 2. Les zéolithes synthétiques	14
II.5. Classification	14
II.6. Propriétés physique et chimique de la zéolithe	15
II.7. Application de zéolithe	16
II .7.1 L'adsorption	16
II.7.2 La catalyse.....	16
II.7. 3 Séparation et stockage.....	16
II.7. 4 Echange ionique	17

Partie expérimentale

CHAPITRE I : Matériels et méthodes

I .1. Colorant (adsorbat) étudié	18
I .2 .Préparation des solutions de colorant	19
I .3 .Le matériel adsorbant utilisé	21
I .4. Traitement préliminaire de l'adsorbant	22
I .5 .Expérience d'adsorption	24

CHAPIYRE II : Résultats et discussions

II.1. La capacité d'adsorption de la mordenite à différentes granulométries.....	27
--	----

II.1.1La capacité d'adsorption de la mordenite de 2mm	27
II.1.2. La capacité d'adsorption de la mordenite de 1mm.....	28
II.1.3.La capacité d'adsorption de la mordenite de 500mic.....	29
II.1.4La capacité d'adsorption de la mordenite de 200mic.....	29
II.1.5 La capacité d'adsorption de la mordenite de <200 mic	30
Conclusion générale	33

Références bibliographiques

Annexe

Introduction générale

L'économie de l'eau pour sauver la planète et pour faire l'avenir d'humanité est ce que nous avons besoin maintenant. Avec la croissance de l'humanité, de la science et de la technologie, notre monde atteint de nouveaux horizons mais le coût que nous payerons dans le futur proche va sûrement être trop haut. Parmi les conséquences de cette croissance rapide est le désordre environnemental avec un grand problème de pollution. Sans compter d'autres besoins, la demande de l'eau a augmenté énormément avec la consommation de l'agricole, de l'industriel et des secteurs domestiques qui consomment 70, 22 et 8% de l'eau douce disponible, respectivement et de ceci a eu comme conséquence la génération de grandes quantités d'eau usagées contenant un certain nombre de polluants. L'un des importants polluants, ce sont les colorants, une fois ils dissous dans l'eau, ils seront parfois difficile à traiter car les colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradés donc peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement, donc il est nécessaire de limiter la plus possible ces polluants en mettant en place une moyenne de traitement adaptée comme une unité de décoloration.

Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollués tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants. est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation. le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux.

Parmi ces matériaux poreux les plus utilisés aujourd'hui sont les zéolites .qui sont des solides microporeux cristallisés appartenant au groupe des tectosilicates. La présence de systèmes de canaux et de cavités de dimensions moléculaires, et de cations de compensation des charges négatives induites par l'aluminium de la charpente, confère aux zéolites des

Introduction générale

propriétés remarquables conduisant à de nombreuses applications .les zéolithes font l'objet d'une grande attention et intérêt d'coordination qui lui justifie par leur importance de surface développée, par la présence de charge sur leur surface, leur possibilité d'échanger les cations et par une large disponibilité dans la nature.

Au cours de cette mémoire nous somme intéressé à la zéolithe de type mordenite.

Ce mémoire est organisé en deux parties auxquels viennent s'ajouter une introduction générale et une conclusion.

Une partie de l'étude bibliographique qui comporte deux chapitre, la première s'intéresse à l'étude général du mécanisme d'adsorption et la deuxième ; vue générale sur la zéolithe (structure et propriétés)

Une partie expérimentale de l'adsorption des colorants cationiques (bleu de méthylène) sur la mordenite.

L'objectif essentiel de notre travail consiste à expérimenter et voir la capacité d'adsorption de la zéolithe naturelle type de mordenite de la région de tinebdar wilaya de béjaia.

I.1. Généralité sur l'adsorption

Le phénomène d'adsorption fut découvert pour la première fois en 1711 par Fanta et Scheele[1]. C'est un phénomène physico-chimique inter facial et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide ou solide-gaz. L'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Elle implique l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions [2].

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement [3].

I.2. Classification des phénomènes d'absorption :

Selon les forces d'interaction intervenant entre les molécules de l'adsorbat et la surface d'adsorption (l'adsorbant), on distingue les types d'adsorption suivants :

I.2.1. Adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Van Der Waals ne détruisant pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques KJ par mole[11,3].

Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température [3]. Ce type d'adsorption se caractérise par [4] :

- la rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- la diminution de la capacité de l'adsorption avec l'élévation de la température.
- une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.
- l'énergie d'interaction est faible (jusqu'à 50 kJ), il n'y a pas de formation de liaison chimique.

I.2.2. Adsorption chimique (ou chimisorption) :

Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté. Ces forces attractives de nature chimique provoquent un transfert ou mise en commun d'électrons et en conséquence, destruction de l'individualité des molécules et formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant [11 ,3].

Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie élevée [3]. La chimisorption se caractérise par [4] :

- un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.
- l'augmentation de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température.
- la non réversibilité.
- l'énergie d'interaction est forte (40 à 400 KJ), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique, donc il y'a formation de liaisons chimiques.

I.3. Différents types d'adsorbants

Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité [3]. Les adsorbants les plus utilisés sont : les charbons actifs, les argiles, les zéolites, les gels de silice, les alumines activées...etc.

Tableau I : Quelques caractéristiques des principaux adsorbants [10].

Adsorbant	porosité interne	Surface spécifique (m².g⁻¹)	Tailles des pores (nm)
Charbon actif	(0,4 à 0,8)	400 à 2000	1,0 à 4,0
Zéolites	(0,3 à 0,4)	50 à 800	0,3 à 0,8
Gels de silice	(0,4 à 0,5)	600 à 800	2,0 à 5,0
Alumines activées	(0,5 à 0,6)	200 à 400	1,0 à 6,0

I.4. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure 1 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [5].

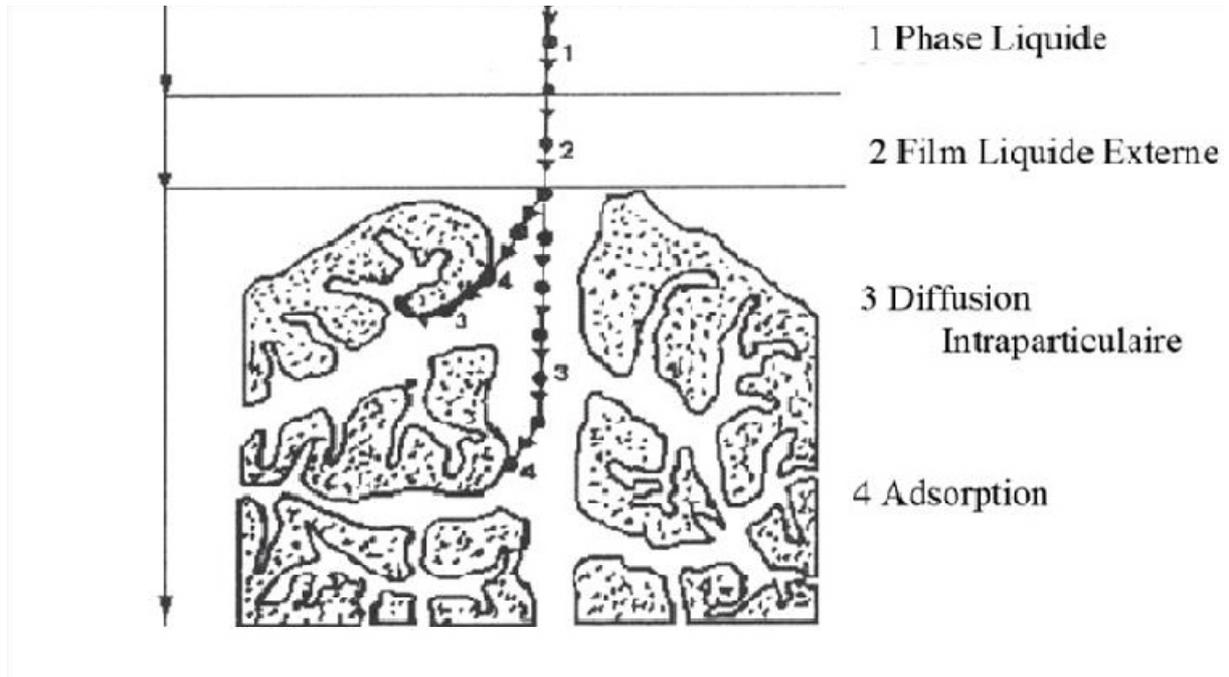


Figure 1. Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [5]

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes [2] :

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

I.5. Les facteurs influençant l'adsorption :

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat dépend de plusieurs facteurs, dont les principaux sont cités ci-dessous :

a) **La température** : L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé à basse température [5].

b) **Le pH** : Le pH a parfois des effets non négligeables sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux valeurs de pH les plus faibles. Cette propriété s'applique à l'adsorption des substances acides [2].

c) **La 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 [5].

d) **La surface spécifique** : La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux [5]. Plus la surface spécifique est grande plus l'adsorption est meilleure [6].

e) **La masse de l'adsorbant** : La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante. A cause du coût élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide-solide optimal est recommandé [6].

f) **La polarité** : Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbat soient de polarité voisine [6].

I.6. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes représentant la quantité d'adsorbat retenue par unité de masse ou de volume d'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbat à l'équilibre [6].

I.6.1. Classification des isothermes d'adsorption

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées en quatre principales classes représentées dans la figure 2[2].

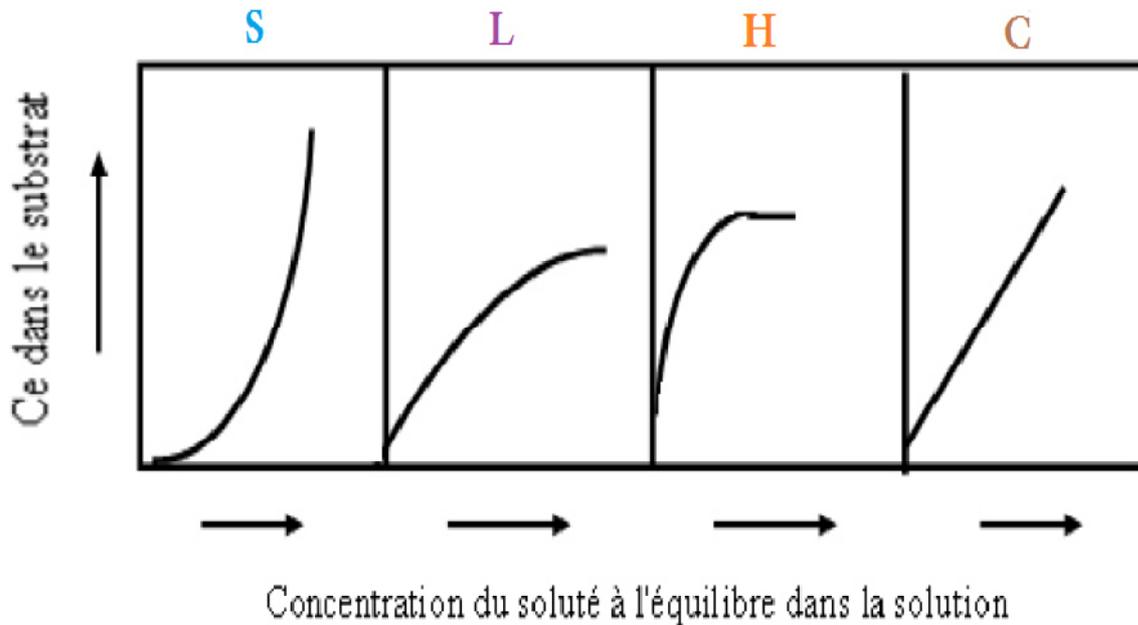


Figure2 : Classification des isothermes d'adsorption [6]. **S** : Sigmoïde ; **L** : Langmuir ; **H** : Haute affinité ; **C** : partition Constante.

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

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption [8].

- Classe L : Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.
- Classe S : Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut.
- Classe H : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution.
- Classe C : Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier [2].

1.6.2. Modèles d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée [8]. Les modèles les plus utilisés sont les suivants :

➤ **Le modèle de Langmuir :**

L'équation de Langmuir a été proposée en 1916, elle est l'une des plus anciennes et des plus classiques [9]. Les concentrations adsorbées en solution sont liées par la relation [7,12] :

$$Q = \frac{Q_m \cdot b \cdot C_e}{(1 + b) \cdot C_e}$$

Avec :

b : constante d'équilibre (1/mg).

Q_m : capacité maximale d'adsorption (mg/g).

Q : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg /g).

C_e : concentration d'adsorbant du soluté dans la solution à l'équilibre (mg /l). Cette formulation est obtenue à partir de la constante d'équilibre d'adsorption et d'une équation de conservation du nombre total de sites. Cette approche est conceptuellement satisfaisante mais requiert les hypothèses suivantes :

- un seul type de sites de surface.
- un seul type d'adsorbant.
- réaction instantanée et réversible.
- pas d'interaction entre les espèces adsorbées.

➤ **Le modèle de Freundlich :**

Les concentrations adsorbées et en solution sont liées par la relation [7 ,13] :

$$Q = K_f \cdot C_e^{1/n}$$

Avec : K_f : capacité d'adsorption.

n : intensité d'adsorption.

Q : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbat à l'équilibre (mg/g).

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

Ce modèle a été très utilisé pour décrire l'adsorption des traces de métaux et des pesticides. Les coefficients K_f et n sont déterminés expérimentalement à partir de la forme linéarisée de l'isotherme

$$\text{Log } Q = \text{Log } K_f + (1/n) \cdot \text{Log } C_e$$

I.7. Application de l'adsorption :

Les principales utilisations de l'adsorption sont [6, 3, 9] :

- Les purifications des divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales.
- La récupération de solvants et d'alcool dans le processus de fermentation.
- La décoloration des liquides.
- La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné).
- La dessiccation de produits organiques industriels.
- Traitement des eaux issues de différentes industries (agroalimentaires, textiles ...).

Introduction

Les zéolithes sont connues depuis longtemps en tant que minéraux solide microporeux (diamètre inférieure à 20Å) bien cristallisés avec une structure fondée sur une charpente rigide anionique comportant des canaux et des cavités bien définie. La structure microporeuse de ces matériaux leur confère des propriétés sont mises à profit dans des domaines nombreux et variés. Elles sont largement employées comme catalyseurs dans les industries du pétrole, adoucisseurs d'eau dans le domaine des détergents, tamis moléculaire dans la purification et la préparation des gaz ; sans oublier leur application dans les traitements anti-pollution et dans les industries alimentaires, et peuvent être très différents les uns des autres du point de vue de leur composition chimique.

Afin d'établir les relations entre leurs structures et leur composition chimique d'un côté et leur propriétés catalytiques et d'adsorption d'un autre côté, une caractérisation complète de la surface des zéolithes s'avère cruciale. Plusieurs méthodes de caractérisation existent, qui permettent soit de caractériser la surface du matériau telle qu'elle (diffraction des rayons X ou neutrons, spectroscopie RMN...etc.), soit d'utiliser des molécules sondes qui interagissent avec la surface des zéolithes provoquant des modifications de leur propriétés, et permettent en analysant ces perturbations d'en tirer des informations intéressantes.

Il existe de nombreuses structures de zéolithes qui se différencient par l'agencement des tétrades SiO_4 et AlO_4 . L'internationale zéolithe association (2007), référence à ce jour 176 structures cristallines identifiées par un code à trois lettres.

II.1.Origine des zéolithes

L'histoire des zéolithes a véritablement commencé avec la découverte, il y a 250 ans par le minéralogiste suédois Cronstedt en 1750, d'un minéral qui a la capacité de libérer de l'eau quand il se chauffe. Il a nommé ce minéral « zéolithe » nom qui dérive de deux mots grec : *Zoe* qui signifie « bouille » et *lithos* qui signifient pierre. Le mot zéolithe signifie donc pierre qui bouille. Ce minéral a été appelé par la suite « stiblite ».

Malgré cette importante découverte, cette nouvelle classe de minéral n'a présenté d'intérêt que quelques décennies plus tard. Ainsi en 1840, Damour découvre que les cristaux de zéolithes pouvaient être déshydratés par un processus réversible et que cette déshydratation n'induisait aucun changement dans la morphologie de ces matériaux. En

Chapitre II : la zéolithe ; présentation, propriétés et application

1858, Eichhorn mit en évidence la réversibilité du phénomène d'échange d'ions dans les minéraux.

En 1860, st. Clair Deville établit la première synthèse hydrothermale de la zéolithe en 1930 ; les premières structures de la zéolithe furent déterminées par Taylor et Pauling. Au milieu des années 1930, on commença à trouver des ouvrages qui décrivent les procédures d'échanges d'ions, les propriétés d'adsorption, de tamisage moléculaire, et les propriétés structurales des zéolithes minérales naturelles et synthétiques. Pendant cette période et jusqu' aux années quarante, Barrer commença un travail innovant sur l'adsorption et la synthèse de zéolithe. Il établit en 1945 la première classification fondée sur la taille moléculaire des zéolithes connues à l'époque et présenta en 1948 la première synthèse de zéolithe y compris la synthèse d'une mordenite analogue de la naturelle [1-14].

II.2. Composition et structuration

Les zéolithes sont des minéraux aluminosilicates hydratés de type tectosilicates, contenant des éléments alcalins et alcalino-terreux qui constituent une importante famille de minéraux : une cinquantaine d'espèces ont été identifiés dans la nature et plus de cent zéolithes sont synthétique à ce jour.

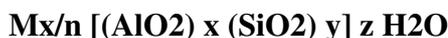
Un cristal de zéolithe est composé d'une charpente tridimensionnelle de tétraèdres (Si, Al) O₄. Les atomes d'oxygènes occupent les sommets des tétraèdres et sont fortement liés à un atome de silicium ou d'aluminium présent au centre des tétraèdres.

Ces atomes centraux sont liés à leurs homologues des quatre cages voisines par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène qui est donc commun à deux tétraèdres. Un tel arrangement atomique induit la présence de deux types d'espaces dans la structure, les pores et les canaux, dont le diamètre qui est légèrement supérieure pour les premiers par rapport aux seconds, varie communément de 3 à 8 Å.

Deux atomes d'aluminium ne peuvent jamais être liés entre eux par un même atome d'oxygène. Le nombre d'atomes d'aluminium est toujours inférieure ou égal au nombre d'atomes de silicium dans une maille cristalline, une zéolithe peut être caractérisée par le rapport Si /Al dans sa charpente, ou par sa maille cristalline c'est-à-dire le plus petit groupe d'atomes déterminant toutes les propriétés chimique et physique du cristal. La présence des atomes d'aluminium qui ne peuvent accepter que l'électron donné par trois atomes d'oxygène [15].

Chapitre II : la zéolithe ; présentation, propriétés et application

La neutralité électrique est atteinte grâce à l'incorporation dans les cavités de cation appartenant aux groupes des métaux alcalins et alcalino-terreux. Il s'agit principalement du strontium et du baryum. Ces cations compensateurs de charge qui occupent avec des molécules d'eau les pores et les canaux jouent un rôle majeur dans les propriétés des zéolithes dans laquelle la formule chimique d'une maille de zéolithe est la suivante :



Où (M) est le cation compensateur de charge et (n) sa valence. (x) et (y) sont le nombre total de tétraèdres AlO_4 et SiO_4 par maille, et w est le nombre de molécule d'eau par maille [16,22].

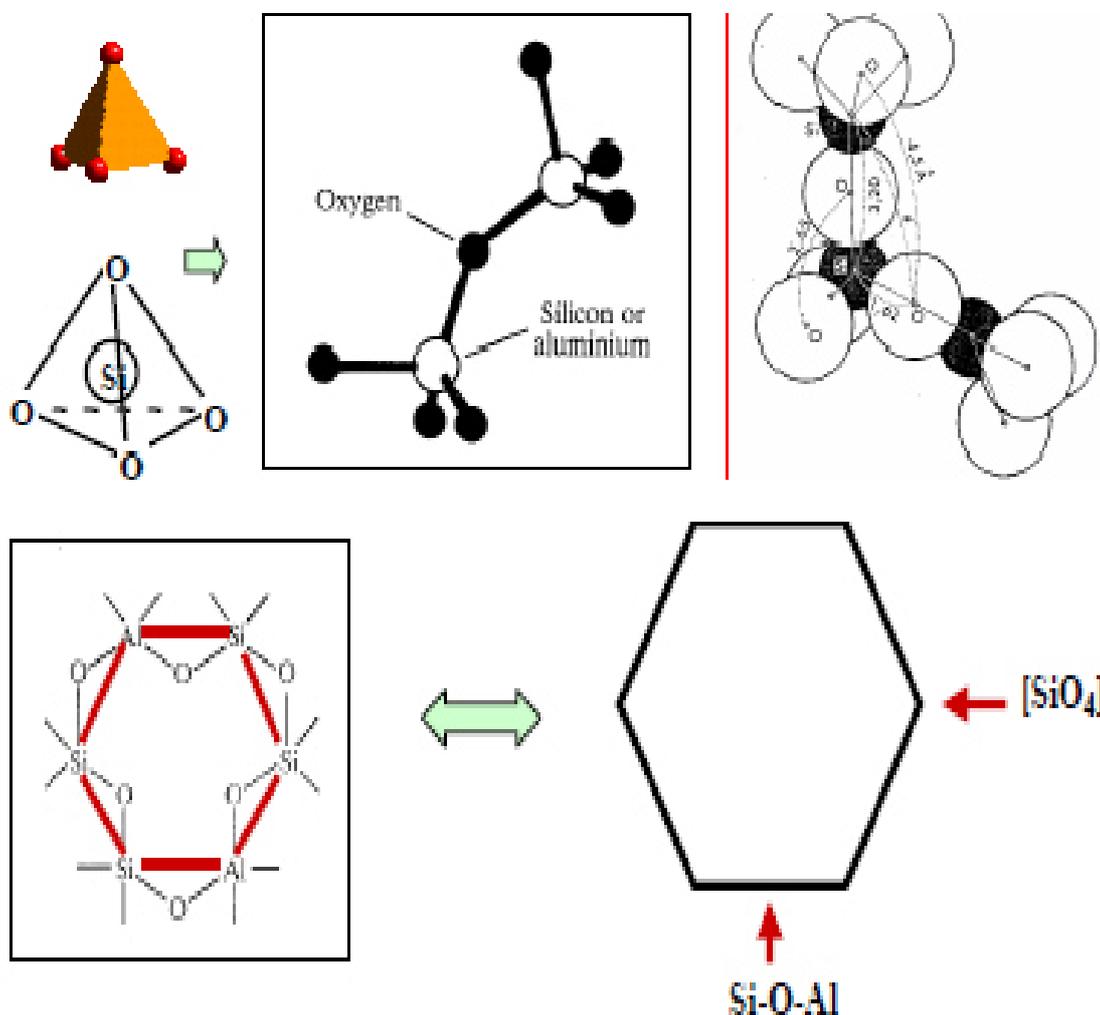


Figure 2 : Enchaînement des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 [17].

II.3. Nomenclature

Il n'y a pas eu de développement de méthode de nomenclature systématique pour les zéolithes. Ainsi, les premiers matériaux synthétiques sont été découverts par Milton et

Chapitre II : la zéolithe ; présentation, propriétés et application

Brechainsi que leurs collaborateurs de l'entreprise union carbi sont indexés par des lettres de l'alphabet latin. Les zéolithes A, B, X, Y, L.

L'atlas des zéolithes établie par l'AZ (international zéolithe association) attribue un code de trois lettres pour désigner chaque « type de réseau » ou « topologie » connue pour ces matériaux on définit sous le terme de « topologie » la façon avec laquelle sont connectés les atomes des tétraèdres du réseau les uns avec les autres dans la symétrie la plus élevée possible indépendamment de la composition chimique. En d'autres termes, le terme topologie définit la taille et la forme des pores, la dimension des canaux dans le système, le volume et l'arrangement des cages et le type des sites cationique disponibles.

Les codes les plus attribués connus sont : FAU pour les matériaux ayant la topologie de la faujasite, les zéolithes Xet Y, MOR pour la topologie de la mordenite, MFI pour les topologies de la ZSM-5 et les silicates, LTA pour la zéolithe A, et AFI pour la topologie des alumino-phosphate $AlPO_4$. L'ajout de nouvelles structures dans l'atlas des zéolithes doit être examiné et accepté par IZA.

II.4. Les type de zéolithe

Selon l'origine on peut distinguer deux types de zéolithes :

- **Les zéolithes naturelles**

Les zéolithes d'origine naturelle sont composées de Mordonite, chabazite, erionte, clipyilotite...etc.

Les zéolithes naturelles se sont formées après plusieurs millions d'années et dites sédimentaires se forment dans des contextes géologiques et dans des conditions physico-chimique variés, le plus souvent par altération du verre volcanique contenu dans les roches pyroclastiques et volcan sédimentaires. (Voir **Tableau**.annexe.)[15].

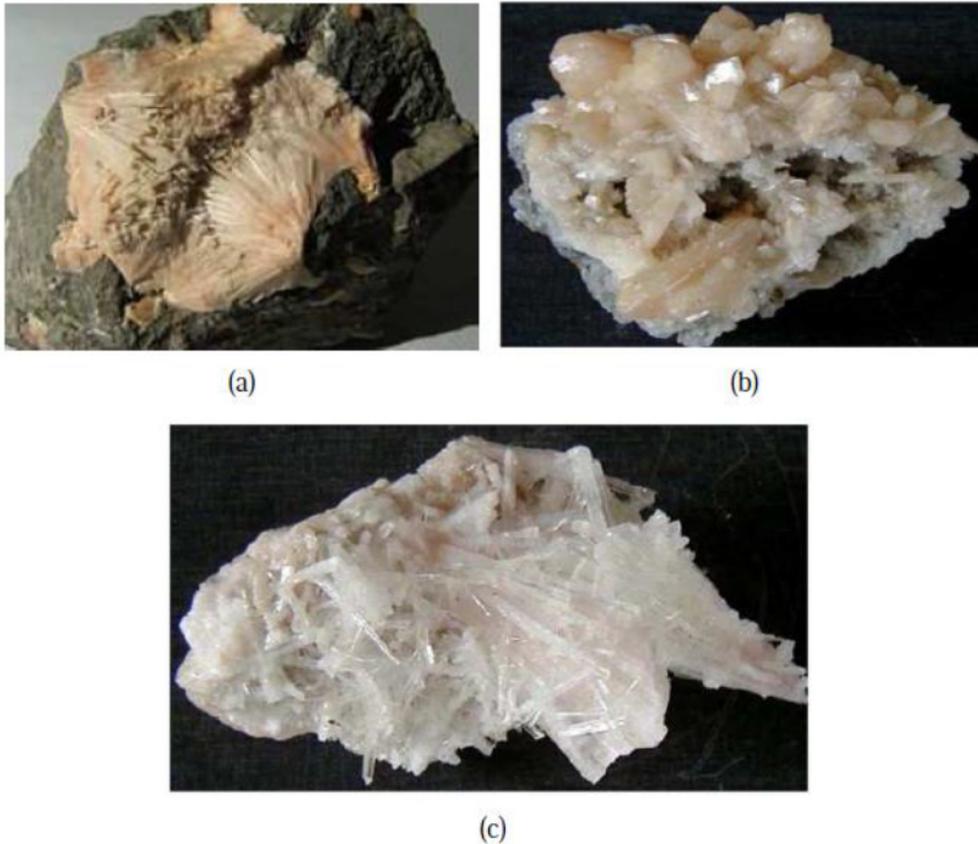


Figure 3 : Zéolithes naturelles : (a) Natrolite, (b) Stibillite, (c) Scolecite[19].

- **Les zéolithes synthétiques**

Les zéolithes d'origine synthétiques de types X, Y, ZSM5, MCM41 ...etc. [20].

La première zéolite synthétique fut obtenue par Deville en 1862 [16]. Les zéolithes synthétiques très pures et de structure uniforme, elles conviennent à diverses applications, dont la catalyse hétérogène en lit fluidisé (pour l'industrie pétrolière en particulier), (voir **Tableau. annexe**).

II.5. Classification

Les zéolithes sont classées selon leur morphologie, structure cristalline, composition chimique et diamètre des pores.

II.5.1. Classification des zéolithes selon leurs morphologies

Smith Fischer et Breck ont classé les zéolithes selon leurs différents SBU. Ces SBU sont des aluminosilicates qui forment la composition de base de charpentes zéolitique.

Du point de vue structurel les zéolithes sont formées par des unités de construction primaire. A partir de ces unités premières. Plusieurs unités secondaires de construction

Chapitre II : la zéolithe ; présentation, propriétés et application

peuvent être formées par la construction covalente d'atome d'oxygène, appelé un pont d'oxygène. Les SBU sont caractérisés par une forme géométrique simple. La structure des zéolithes est finalement constituée par des SBU [23, 24].

II.5.2. Classification des zéolithes à la base du diamètre effectif des pores

II.5.3. Classification des zéolithes selon leur composition chimique

Tableau II : Classification des zéolithes selon leurs compositions chimiques

Type de zéolithe	Rapport Si /Al	Exemple
Zéolithes faiblement siliciques	Si /Al=1-1 ,5	A, X ; Sodalité, etc.
Zéolithes moyennement siliciques	Si/ Al=2,0-5,0	Erionte, chabazite, mordenite, X, Y, L, Ω , etc.
Zéolithes fortement siliciques	Si/ Al=5-500	MFI, FER, BEA, etc.
Zéolithes purement siliciques	Si/ Al= ∞	Si-MFI (Silicalite-1), Si-MEL (silicalite-2, Si-ZSM-48, Si-UTD, etc.

II.6. Propriétés physique et chimique de la zéolithe

Les propriétés physicochimiques des zéolithes dépendent du type structural et de leur composition chimique qui permettent leur utilisation dans divers secteurs industriels [26] :

- a. **La structure poreuse** : permet la séparation par adsorption mais aussi les réactions catalytique (la très grande majorité des sites actifs situés dans les micropores) nécessitent la diffusion des molécules dans les micropores des zéolithes [23].

- b. **Echange ionique** : Les cations échangeable ne sont que faiblement retenus dans les tétraèdres et peuvent être facilement déplacées ou échangés par lavage avec une solution concentré d'un autre cation ; ou une capacité d'échange cationique(CEC) importante de 2à 3meq/g.

La capacité d'échange est en fonction du degré de substitution d'Al à Si dans les tétraèdres. Plus le déficit de charge est élevé, plus il faut d'ions pour le neutraliser, en effet la capacité d'échange dépend aussi d'autre factures [18].

- c. **La solubilité** : Les zéolites sont solubles dans les bases fortes (surtout si elles sont pauvres en aluminium) et solubles dans les acides lorsqu'elles sont riches en aluminium.
- d. **La stabilité thermique** : elle dépend du type de zéolite ; en principe, les zéolithes perdent leur cristallinité à des températures fonctions de leur teneur en aluminium et de leur taille de cristaux.
- e. **La stabilité hydrothermale** : est, par contre, beaucoup plus limitée que la stabilité purement thermique. Les zéolithes fortement aluminiques subissent des dégradations hydrothermales de leurs propriétés d'adsorption à des températures nettement inférieures à leur température d'amorphisation.

Les zéolithes aluminiques présentent des réactions exothermiques avec les composés polaires adsorbables, en particulier l'eau ou les oléfines et sont reconnus non toxique [23].

II.7.Application de zéolithe

Les zéolithes sont des matériaux présents aujourd'hui dans de nombreux secteurs d'activités, autant dans les domaines innovants tels que l'agriculture, l'aquaculture, les travaux publics, le traitement des déchets, que les domaines comme la pétrochimie et l'industrie des tensioactifs qui utilisent la grande partie de la production annuelle [19].

1. L'adsorption

Les zéolithes font partie de la classe des adsorbants microporeux, elles présentent des caractéristiques qui leur sont propres telles que : des fenêtres d'accès à la microporosité de dimension constante et uniforme, la possibilité de modifier l'hydrophobicité en fonction du rapport Si/Al. De plus elles possèdent un grand volume poreux [27].

2. La catalyse

L'utilisation des zéolithes en catalyse est liée à la présence de sites acides dans leur microporosité (zéolithes protonées), à la sélectivité supplémentaire que leur donnent la taille et la forme de leurs cages, canaux et ouvertures de pores (sélectivité de forme) et à la possibilité de modifier aisément leur morphologie, leur composition, leur porosité, etc. Les propriétés chimiques qui peuvent être modulées en jouant sur la quantité et la nature de l'élément de substitution du silicium. Ainsi, la substitution partielle du silicium par du titane confère aux zéolithes des propriétés d'oxydo-réduction particulièrement recherchées.

En chimie fine, les ions des métaux de transition possèdent des propriétés catalytiques, qui peuvent être combinées à celles des zéolithes et créer ainsi des catalyseurs plus actifs. De nombreux métaux, comme V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zr et Sn ont été incorporés dans les silicalites, zéolithes, AlPO et SAPO[23 ,25].

3. Séparation et stockage

Les similitudes d'affinité chimique, de taille ou de forme entre une molécule et la porosité des différentes zéolithes permettent à ces dernières d'être utilisées comme tamis moléculaires (un terme utilisé pour désigner les zéolithes) dans la séparation et le stockage de molécules. A titre d'exemple, la séparation de gaz comme l'oxygène, l'azote et le dioxyde de carbone d'une membrane liquide est réalisée à travers la zéolithe Y (échangée au sodium).

Les faujasites sont utilisées dans la séparation. Enfin, Le stockage des molécules de gaz, l'hydrogène par exemple est réalisé par la zéolithe ZSM-5 dans l'atmosphère ambiante [18].

4. Echange ionique

C'est une méthode essentiellement appliquée aux zéolites, dans laquelle les protons ou d'autres cations ou anions à la surface ou dans la structure du support sont remplacés par ceux de la phase active. Les zéolites peuvent échanger leurs cations libres (Na^+ , K^+ , Mg^{2+}) contre des métaux lourds, des ions d'ammonium, des radio-isotopes ou d'autres cations (Cd^{2+} , NH_4^+ , Hg^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cs^+ , Sr^{2+} , Au^{3+}) pour lesquels la sélectivité est plus élevée . L'échange de cations dépend de plusieurs facteurs [27].

Introduction :

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

Pour remédier à cette situation, des techniques biologiques (élimination sur des plantes) ont été utilisées pour l'élimination de ces colorants des rejets. Mais ces méthodes n'ont pas donné de bons résultats. Par contre les techniques d'adsorption ont donné de bons rendements d'élimination des molécules organiques. Le charbon actif a été largement utilisé à cause de sa grande capacité d'adsorption des espèces organiques, mais son utilisation présente un coût très cher, c'est pour cela, plusieurs auteurs ont préféré l'utilisation des argiles ou la zéolithe pour l'élimination des colorants organiques suite à leurs coût moins cher que celui du charbon actif[28 ,29].

Ce partie consiste à étudier l'adsorption du bleu de méthylène, choisi comme colorant et en même temps comme une molécule organique polluante sur la zéolithe de type mordenite de Bejaiaqui est un adsorbant naturel et disponible afin de permettre de calculer sa capacité d'adsorption à différentes granulométries.

I .1.Colorant (adsorbat) étudié

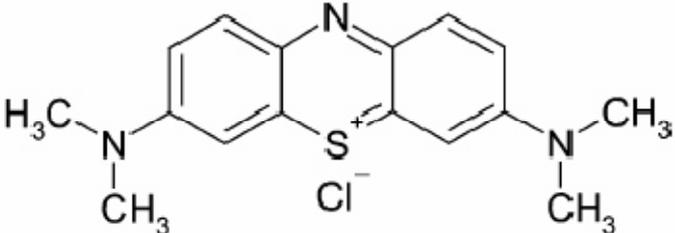
Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique d'indice CI 52015,C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne.

Le choix étudié répond aux critères suivants :

- Solubilité élevée dans l'eau.
- Tension de vapeur faible.
- Analyse simple par spectrophotométrie UV/Visible.

Les propriétés chimiques et physiques de bleu de méthylène sont présentées dans le tableau 03 suivant[30 ,31] :

Tableau III : Les propriétés chimiques et physiques de bleu de méthylène.

Nom	Bleu de méthylène (BM)
Famille	Colorants Basiques
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl
Appellation chimique	3,7-bis-(diméthylamino) phenazathionium
Masse molaire (g/mol)	320 g/mol
Dimensions (A°)	15 (diamètre)
λ max	665 nm
Structure	

I.2 .Préparation des solutions de colorant :

La solution mère du bleu de méthylène est préparée à raison de 14 mg/l dans l'eau distillée. La solution fille devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Des courbes d'étalonnage du colorant ont été établies pour déterminer les concentrations résiduelles.

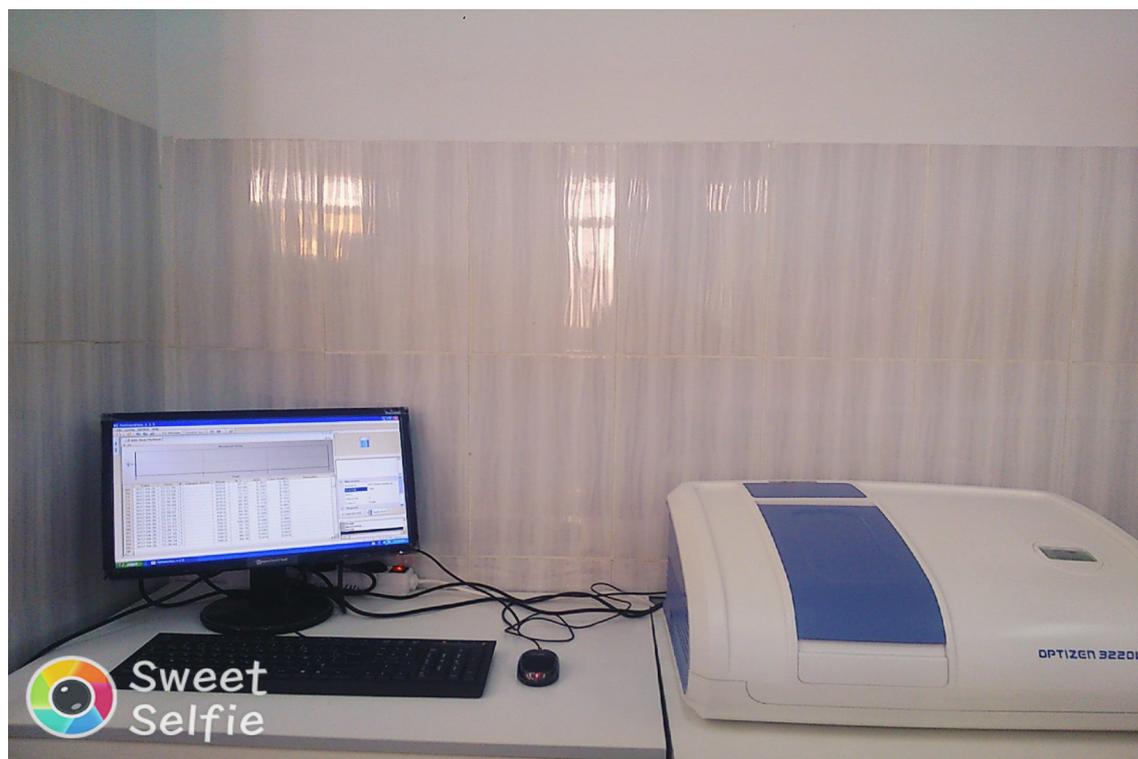
Les valeurs de l'absorbance en fonction de la concentration C de bleu de méthylène sont représentées dans le tableau ci-dessus :

Tableau IV : évolution de l'absorbance en fonction de la concentration du bleu deméthylène

C (mg/l)	7	4,66	3,5	2,8	1,4	0,7
Absorbances	0,465	0,381	0,273	0,199	0,136	0,069

La courbe d'étalonnage représentant la variation de l'absorbance en fonction de la concentration C est donnée par l'**annexe III**.

La concentration résiduelle du bleu de méthylène est également déterminée à partir de l'absorbance sur un spectrophotomètre UV Visible à $\lambda=670$ nm. L'étalonnage est répété avant chaque série d'essai, nous présentons sur la figure 6 un exemple d'étalonnage pour le composé organique testé

**Figure 2** : Spectrophotomètre UV Visible

I.3 .Le matériel adsorbant utilisé :

Nous avons travaillé au cours de cette étude avec la zéolithe naturel de type mordenite de Bejaia, commune de Tinebdar, extraite du gisement de Tuf.

Notre choix s'est fixé sur ce minerai de fait de ses propriétés particulières à fixer de nombreuses substances et sa disponibilité en Algérie.



Figure 3 :mordenite de tinebdar

I.4.Traitement préliminaire de l'adsorbant :

avant que la matière être prêt à utiliser on fait les traitements préliminaires suivants :

- ✓ **Broyage** :la première chose qu'on fait c'est le fait passé de la mordenite brute dans un broyeur
- ✓ **Tamisage** : faite passer le résultat de broyage dans un tamiseur pour obtenir des portions de la mordenite à différent granulométries. (2 mm.1mm.500mic. 200mic. <200mic.)



Figure 4 : différents granulométries de la mordenite

✓ **Activation de la mordenite :**

❖ Préparation de la solution de NaOH

Pour préparer une solution de NaOH 0.2Mol, on a la masse molaire de l'hydroxyde de sodium est de 40.00 g/mol ce qui veut dire que pour préparer un litre de solution de NaOH 0.2M il fallait dissoudre 8g de NaOH dans 100ml d'eau distillée.

❖ L'activation de la mordenite se fait en prenant une quantité de la mordenite de la granulométrie cible avec la solution de NaOH en excès que vous laissez pendant 24 h (50mg pour 100 ml de la mordenite).

✓ **Lavage :** à l'aide de l'eau distillé on lave la mordenite activé

✓ **Séchage :** le séchage se fait dans l'étuve pendant 24h à 40

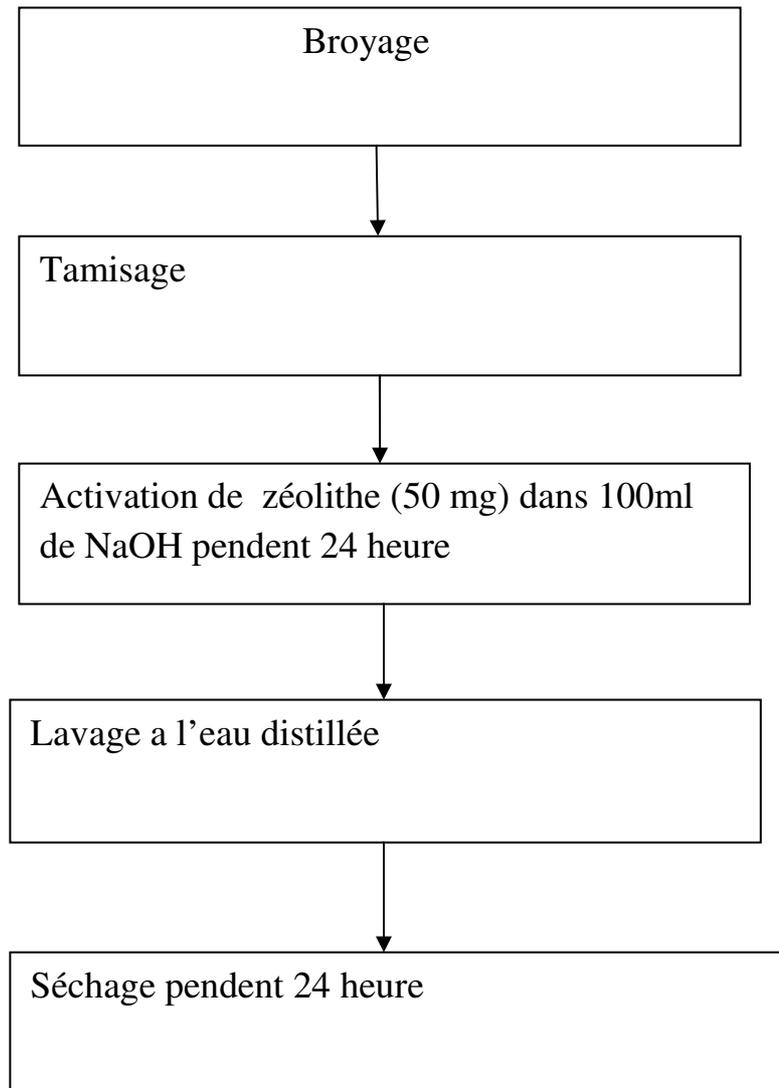


Figure5 : schéma du procédé de préparation de la zéolithe

I .5 .Expérience d'adsorption :

Les essais d'adsorption ont été réalisés en réacteur statique .dans une série de béchers en verre de 50 ml ; 100 mg de chaque granule de la mordenite (2 mm -1 mm -500 mc – 200 mc - < 200 mc) sont mis en suspension dans des solutions de 50 ml de bleu de méthylène de concentration initiale constante $C_0= 2,8$ mg/l

La série de bécher fermes et disposée sur une plaque d'agitation multipostes à température ambiante .l'agitateur magnétique permet d'assurer un bon contact des mélanges obtenus et

une grande homogénéisation de la solution, la vitesse d'agitation est fixée à 500 tours/minutes.

Le temps d'agitation nécessaire pour obtenir l'équilibre est inférieur ou égal à 4 heures.

Les concentrations des solutés sont déterminées sur des échantillons décantés pendant 15 min par Spectrophotomètre UV Visible à 670 nm.



Figure 6 : série de béccher disposée sur une plaque d'agitation multipostes.

La quantité d'adsorption, exprimée en (mg/g) peut être calculée par la relation suivante [33, 34] :

$$Q_t = (C_0 - C_t) \cdot V / m.$$

Où :

Q_t : La quantité fixée de métal en mg/g d'adsorbant.

C_0 : concentration initiale du métal [mg/g].

C_t : concentration instantanée du métal [mg/g].

V : le volume de la solution [L].

m : la masse de l'adsorbant utilisé [g].

I. Introduction

Dans le présent chapitre, nous nous sommes proposés d'examiner le pouvoir de la d'adsorption de la mordenite vis -à -vis du bleu de méthylène en vue de son élimination.

II. Résultat et discussion

Les expériences d'adsorption ont été réalisées dans les conditions opératoires suivantes :

- Concentration du la solution de bleu de méthylène 2.8mg.L-1.
- Volume de solution 50mL.
- Masse d'adsorbant 100mg.
- Température ambiante.
- pH non fixé.
- Les mesures de concentrations sont réalisées par spectrophotométrie U.V. –Visible.

II.1.La capacité d'adsorption de la mordenite à différente granulométries

II.1.1La capacité d'adsorption de la mordenite de 2mm

Les résultats obtenus sont reportés ci-dessous :

Tableau1 : Adsorption de bleu de méthylène sur la mordenite activé 100mgde mordenite /50mlde solution de bleu de méthylène. (2mm).

Temps (min)	5	30	45	60	90	120	150	180	210	240
Qt	1,131	1,168	1,243	1,285	1,324	1,426	1,472	1,485	1,498	1,503

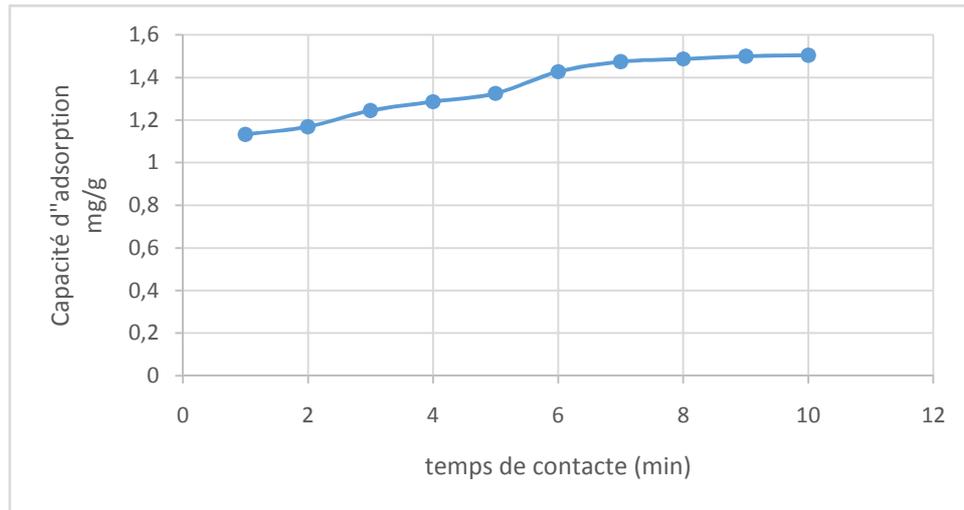


Figure 1 : la quantité de bleu de méthylène adsorbé sur la mordenite en fonction de temps de contacte (2mm).

II.1.2. La capacité d'adsorption de la mordenite de 1mm

Tableau2 : adsorption du bleu de méthylène sur la mordenite (1mm).

Temps (min)	5	30	45	60	90	120	150	180	210	240
Qt	0,22	0,735	1,123	1,191	1,248	1,28	1,298	1,316	1,332	1,332

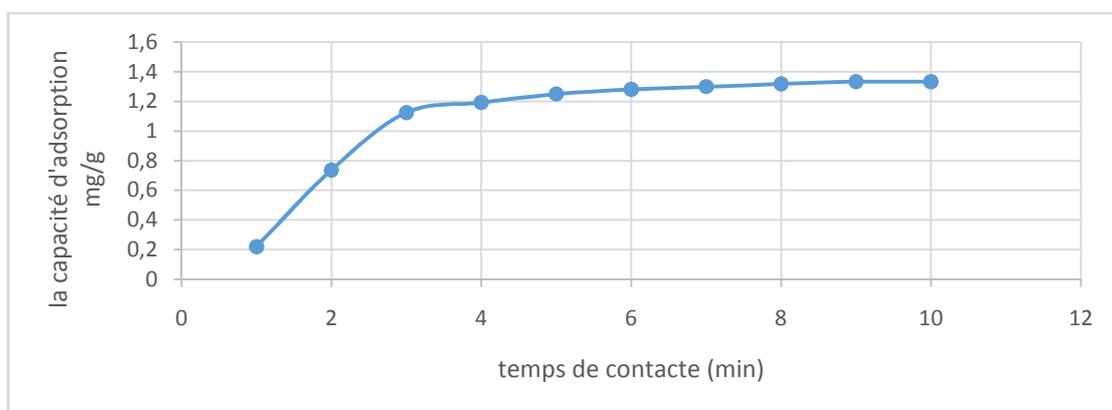


Figure 2 : la quantité de bleu de méthylène adsorbé sur la mordenite en fonction de temps de contacte (1mm).

II.1.3.La capacité d’adsorption de la mordenite de 500mic

Tableau3 : adsorption du bleu de méthylène sur la mordenite activé. (500mic).

Temps (min)	5	30	45	60	90	120	150	180	210	240
Qt	0,307	0,636	0,954	1,022	1,057	1,092	1,092	1,149	1,163	1,168

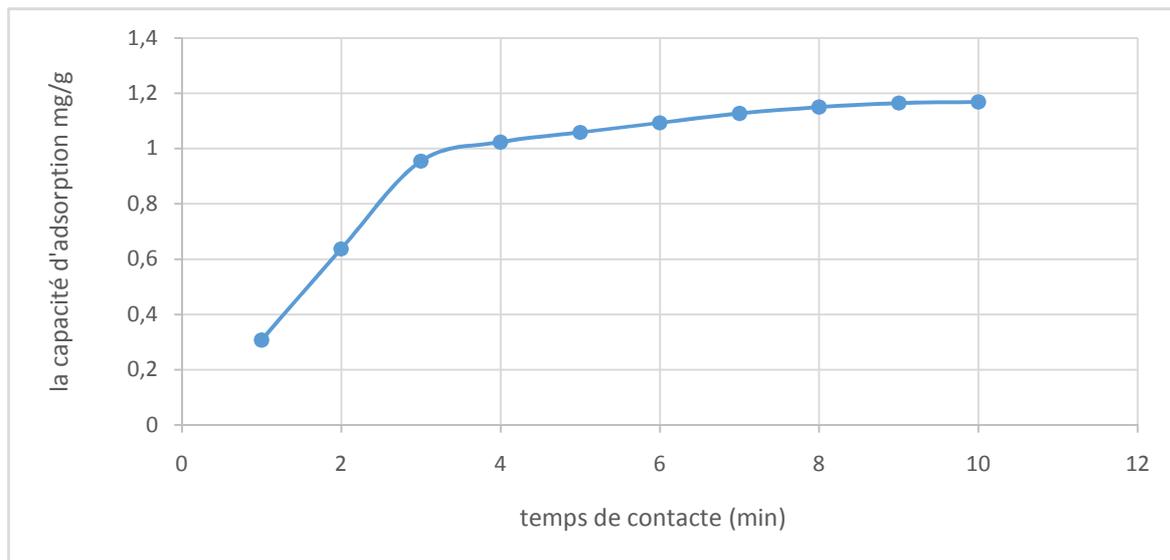


Figure3 : la quantité de bleu de méthylène adsorbé sur la mordenite en fonction de temps de contact (500mm).

II.1.4La capacité d’adsorption de la mordenite de 200mic

Tableau4 : adsorption de bleu de méthylène sur la mordeniteactivé (200mic).

Temps (min)	5	30	45	60	90	120	150	180	210	240
Qt	0,0447	0,0562	0,642	0,746	0,892	1,004	1,04	1,061	1,061	1,087

(

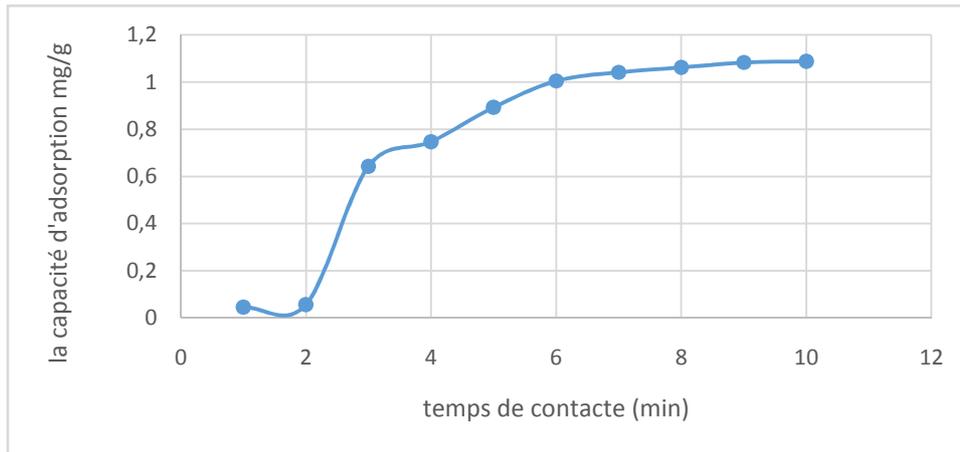


Figure4 : la quantité de bleu de méthylène adsorbé sur la mordenite en fonction de temps de contacte (200mic).

II.1.5 La capacité d’adsorption de la mordenite de <200 mic

Tableau5 : adsorption de bleu de méthylène sur la mordenite :

Temps (min)	5	30	45	60	90	120	150	180	210	240
Qt	0,058	0,077	0,139	0,212	0,267	0,564	0,777	0,847	0,863	0,881

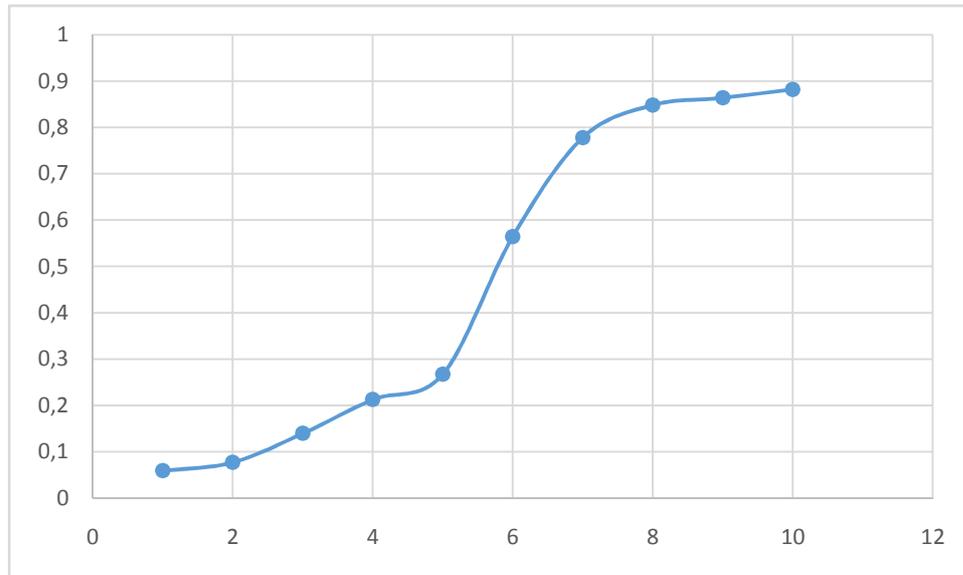


Figure5 : la quantité de bleu de méthylène adsorbé sur la mordenite en fonction de temps de contact (<200mic).

- ✓ A partir des essais qu'on a fait on remarque que : le phénomène d'adsorption de la mordenite prend deux étapes dont :
 - **1ère partie** : Il y a une augmentation rapide de la quantité adsorbée du bleu de Méthylène durant 2 heures environ. Cela signifie qu'il y a une fixation de ce composé à la surface de l'adsorbant et correspondant au transfert de masse externe qui est rapide (mécanisme de diffusion externe dans la porosité des adsorbant).
 - **2ème partie** : On observe qu'il y a une augmentation lente de la quantité adsorbée du bleu de méthylène jusqu'au temps d'équilibre qui est environ 3 heures et 30 minutes. Cela signifie qu'il y a un transfert de masse interne de l'adsorbant, ceci correspond généralement à un phénomène de diffusion dans la porosité interne de l'adsorbant et que la mordenite devient stable.
- ✓ D'après les résultats obtenus on remarque que la capacité d'adsorption varie selon le diamètre des pores, sachant qu'elle augmente suivant l'augmentation de ce dernier, le tableau ci-dessous (**tableau 6**) montre les résultats au temps d'équilibre :

diamètre	2mm	1mm	500mc	200mc	<200mc
Qt (mg/g)	1.503	1.332	1.168	1.087	0.881

Conclusion

Au vu des résultats obtenus lors de l'adsorption du colorant (bleu de méthylène) en solution sur la mordenite à différent granule (2mm, 1mm, 500mic ,200mic et inférieure de 200mic) on peut conclure que :

La mordenite à 2mm donne des meilleurs résultats d'adsorption avec une capacité égale à 1.503 mg/g, ceci peut être attribué à une surface spécifique importante, une porosité et des fonctions de surface permettant l'adsorption des colorants.

Conclusion générale

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques. Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader. Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie.

Dans cette étude, nous avons opté pour le procédé d'adsorption qui est considéré comme l'une des techniques de traitement les plus utilisées pour extraire de l'eau les composés organiques et ions métalliques en général.

Cette présente étude avait pour objectif, l'application des zéolithes naturelles dans l'adsorption des colorants cationique (bleu de méthylène) présents dans les eaux.

A travers les résultats obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

Les efficacités du traitement d'adsorption du bleu de méthylène sont variables selon les granulométries de l'adsorbant testé.

La capacité d'adsorption de la mordenite croit avec l'augmentation de la granulométrie de l'adsorbant.

La mordenite de 2 mm s'est avérée la meilleure par rapport aux autres, présentant une capacité de 1.503 ml /g. Ceci peut être attribuable notamment à sa grande surface spécifique et à sa porosité appréciable.

Cependant, d'une façon générale, la mordenite de 1 mm aboutit à une capacité importante et proche de celle obtenue avec la mordenite de 2 mm.

Le suivi des réactions jusqu'au temps d'équilibre, soit d'une heure a montré des cinétiques assez rapides jusqu'à 120 minutes (environ 2h) puis un ralentissement des réactions. Ce dernier aspect est caractéristique du phénomène de diffusion à travers la porosité du matériau.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1]Zalfa N(2011).*Modélisation de l'adsorption des molécules à fort impact sur l'environnement et la santé dans des matériaux nanoporeux en couplant des approches quantiques et classiques*. Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure de chimie de Montpellier, 236 P.
- [2]Zahaf F(2017).*Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants*. Thèse de doctorat en sciences, université Mustapha Stambouli de Mascara ,243 P.
- [3]TizaouiK(2013). *Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles algériennes*.Mémoire de magister, université Abou Bekr Blkaidde Tlemcen ,84 P.
- [4]Terchi S(2009). *Adsorption du bore en solution aqueuse essais de dépollution*. Mémoire de magistère, universitéMentouride Constantine ,83 P.
- [5] MadanimedA (2014).*Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite)*. Mémoire de master en : Génie des procédés, Université Mohamed Khaiderde Biskra,75 P.
- [6]Yahiaoui (2012) .*Etud de calcuime de l'adsorption des composes phenoliques des margines d'olives sur carbonate calcuim, hydroxyapatite et charbon actif*. Mémoirede magistère,université Mouloud Mammeri de Tizi ousou ,106 P.
- [7]Amirouche L(2011) .*Etude du pouvoir de sorption du cuivre(II) .du zinc (II) et des polyphenoles par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes*.Mémoirede magistère,université Mouloud Mammeri de Tizi ousou ,130 P.
- [8]Lamri N(2010). *Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption*.Mémoire de magistère, Université Mentouri de Constantine ,104 P.
- [9]Bendou S(2009) .*Utilisation des argiles traitees pour la decoloration des bains de teinture*. Mémoire de magistère, université M'hemed Bougara de Boumerdes ,82 P.
- [10]Benamraoui F(2014). *Elimination des colorants cationiques par descharbons actifs synthétisés à partir des résidus del'agriculture*.Mémoire de magistère,Universite Ferhat Abbas de Setif-1UFAS, 93P.
- [11]Ouffad Z (2011). *Etude de la sorption des composes phénoliques sur des bentonites modifiées*. Mémoirede magistère,université Mouloud Mammeri de Tizi ousou ,107 P.

Références bibliographiques

- [12] Baliti J, Asnaoui A, Abouarnadasse S (2014). L'élimination du bleu de méthylène par une argile naturelle de Taza en milieu aqueux. *International Journal of Innovative Research in Advanced Engineering (IJIRAE)*, 1,6, 313-321.
- [13] Bouchemal N, Merzougui Z, Addoun F (2011). Adsorption en milieux aqueux de deux colorants sur charbons actifs à base de noyaux de datte. *Journal de la Société Algérienne de Chimie*, 21, 1, 1-14.
- [14] Kulasekaran R, Dendi Damodar R (2011). Zeolites and their potential uses in agriculture. *Advances in Agronomy*, 113, 219-240.
- [15] Roche PH (1995). Mémento roches et minéraux industriels. Zéolithes naturelles. Rapport BRGM R 38759, 72P.
- [16] Bourassa C (2000). *Etude de l'influence de la technologie des microparticules avec les zéolithes sur le traitement d'une eau usée de désencrage*. Mémoire de master, Université du Québec A Trois-Rivières, 80P.
- [17] Jeffroy M (2010). *Simulation moléculaire des propriétés des zéolithes cationiques : Propriétés thermodynamiques et propriétés structurales*. Thèse de doctorat, Université PARIS-SUD 11, 270P.
- [18] Lallemand-barres A (1992). Possibilités d'utilisation des zeolites dans le domaine de l'environnement. Rapport BRGM R 3628792 4S ENV, 27P.
- [19] Hamidouche F (2013). *Elaboration et caractérisations des nanocomposites conducteurs à base de (ppy (cl)/zeolithe/hy/tio2)*. Mémoire de magister, Université M'hemed Bougara de Boumerdes, 110P.
- [20] Hamdoun A (2012). *Valorisation des fractions lourdes par craquage catalytique sur des catalyseurs naturels (bentonite) et zeolithiques (HY)*. Mémoire de magistère, université M'hemed Bougarade Boumerdes, 139 P.
- [21] Etilili N (2008). *Procède d'adsorption avec régénération électronique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion*. Thèse de doctorat, L'institut national polytechnique de Lorraine, 214P.
- [22] Gres M (1979). Mémento substances utiles (matériaux de carrières) .les zéolithes. *Bureau de recherches géologique et Minières*, 9 P.
- [23] Toumi N (2006). *Synthèse de matériaux composites micro-mesoporeux à partir de la zéolithe ZSM-5*. Mémoire de magistère, université d'Oran, 126P.
- [24] Smith JV (1963). Structural classification of zéolithes. *Mineralogical society of america*, 1, 281-289.

Références bibliographiques

- [25] Gaétan L (2013). Comparison of different types of zeolites used as solid acid catalysts in the transesterification reaction of jatropha-type oil for biodiesel production. *Worcester polytechnic institute*, 183P.
- [26] Bouizi Y (2005). *Micro-composites formés d'une couche continue de zéolithe recouvrant un cœur de zéolithe – Etude des processus de formation*. Thèse de doctorat, université de Haute Alsace, 206P.
- [27] Harbuzaru B (2003). *Préparation de structurants organiques et leur engagement en synthèse hydrothermale de*. Thèse de doctorat, université de Haut Alsace, 305P.
- [28] Talidi A (2006). *Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée*. Thèse de doctorat, Université Mohammed – AGDAL, 142P.
- [29] Mustapha D (2014). *Argile de Maghnia : purification et adsorption de polluants*. Thèse de doctorat, Université d'Oran, 192P.
- [30] Nait merzoug N (2014). *Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques*. Mémoire de magister, Université Mohamed Cherif Massaadi Souk-Ahras, 72P.
- [31] Aarfane A, Salhi A, El Krati M, Tahiri S, Monkade M, Lhadi K, Bensitel M (2014). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on flyash and bottom ash in aqueous medium). *J. Mater. Environ. Sci*, 5, 6, 1927-1939.
- [32] Panaceo M. *Résumé d'études scientifiques sur le mode d'action de la zéolite (Clinoptilolite)*. Distribué en France par : ecoidées - lieu dit hinterwald - 67250 hunsbach, 13P.
- [33] Dbik A, El Messaoudi N, Lacherai A (2014). Valorisation du bois des noyaux des dattes d'une variété de palmier de la région de Tinghir (Maroc) : Application à l'élimination de bleu de méthylène (Valorisation of wood dates stones of a variety of palm tree of Tinghir region (Morocco) : Application to eliminate methylene blue). *J. Mater. Environ. Sci*, 5, 2510-2514.
- [34] Pavolová H, Khouri S, Cehlár M, Domaracká L, Puzder M (2016). Modelling of copper and zinc adsorption onto zeolite. *METALURGIJA*, 55, 712-714.
- [35] Khemaissia S, Benturki A, Bendjeriou F, Benyounes H, Berrached A (2016). Traitement des effluents uranifères par procédé d'adsorption sur le matériau zéolithe kltl. *Third international conference on energy, materials, applied energetics and pollution*, 32, 85-90.

Références bibliographiques

Annexes

Annexe I: principales caractéristiques physico-chimique de zéolithes naturelles.

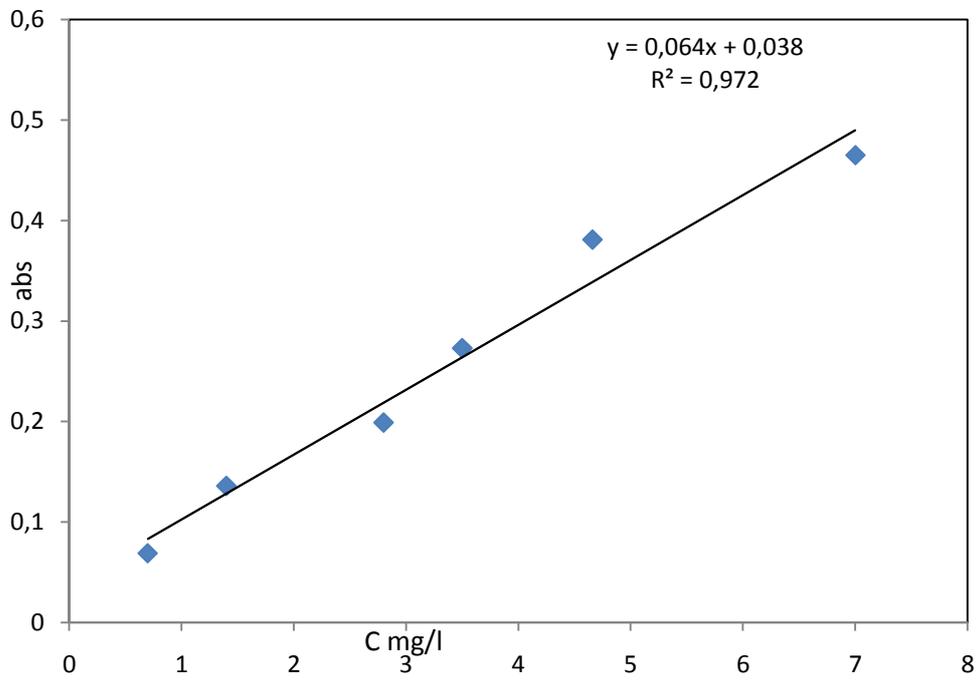
Zéolithe	Formule type	Système cristallin	Rapport Si /Al	Principaux cation échangeables	Porosité (%)	Dimension canaux	CEC (meq/g)
Chabazite	$(\text{Na}_2, \text{Ca})_6 \cdot (\text{Al}_6\text{Si}_{24}\text{O}_{27}) \cdot 40 \text{H}_2\text{O}$	Hexagonal	1,4-2,8	Ca, Na	47	2,4*3,7	3,81
Clinoptilolite	$(\text{Na}_4, \text{Ca})_6 (\text{Al}_8 \text{Si}_{40} \text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	monoclinique	2,7-5,3	Na, K	39	7,2*3,5 4,4*3,0	2,54
Heulandite	$\text{Ca}(\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) \cdot 27\text{H}_2 \text{O}$	monoclinique	3,3	Ca.Na	39	7,2*4,4 5,5*4,0	2,91
Erionite	$(\text{Na}, \text{Ca}_{1/2}, \text{K})_9 \cdot (\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 27\text{H}_2 \text{O}$	Hexagonal	3-4	Na, K	35	5,2*3,6 4,2*3,6	3,12
Mordenite	$\text{Na}_8 (\text{Al}_8\text{Si}_{22}\text{O}_{62}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	Orthorhombique	4,4-5,5	Na,Ca	28	7,0*6,7 5,7*2,9	2,29
Phillipsite	$(\text{Na}, \text{K})_{10}(\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{62}) \cdot 20\text{H}_2 \text{O}$	monoclinique	1,3-2,9	k	31	4,8*2,8 4,4*4,2	3,87
Analcime	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	Cubique	2	Na	18	2,6*2,8	4,54

Annexes

Annexe II: Comparaison entre zéolithes naturelles et synthétiques

Propriétés	Zéolithes naturelles	Zéolithes synthétiques
Variété	Seulement 8- 9 espèces	Nombreux, fabriques à partir de matière premières bon marche
Pureté	En général impurs, minerais cations complexes Fe indésirable, fréquent	Purs formes cationique désirées obtenues par échange d'ions
Dimensions des pores	Limitées .les plus grandes (cas de la chabazite) permettent au maxi d'adsorber les n. paraffines (5 A)	3 a 8 A Adsorbent de grosses molécules en catalyse et adsorption ou rejettent les petites molécules en séparation adsorbant
Porosité	Limitée Seule chabazie et erionite ont une bonne porosité	≥ 50
Activité catalytique	Limitée à cause des petits pores et des impuretés	Nombreuses applications

Annexe III : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène testé.



Résumé :

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la recherche d'adsorbant efficace, moins coûteux et moins polluant. Nous nous sommes intéressés à la zéolithe de type mordenite (MOR) à différentes granulométries de tenebdar (2mm, 1mm, 500 µm, 200 µm, <200 µm), l'efficacité de ce matériau est testée en utilisant le Bleu de Méthylène (BM).

Les essais d'adsorption ont montré que l'équilibre s'établit au bout de 3 heures et 30 minutes, les résultats obtenus montrent que la mordenite à 2mm de diamètre est plus efficace que les autres avec une valeur de 1.503 ml/g.

Mots clés : adsorption, la zéolithe, la mordenite, bleu de méthylène.

Abstract:

This work is part of the search for adsorbent, effective, less expensive and less polluting. We have investigated the Mordenite zeolite (MOR) with different particle sizes of tenebdar (2mm, 1mm, 500 µm, 200 µm, <200 µm, the effectiveness of this material is tested using Methylene Blue (BM).

The adsorption tests showed that the equilibrium was established after 3 hours and 30 minutes, the results obtained showed that the mordenite of 2 mm diameter was more effective than the others with a value of 1.503 ml / g.

Key words: adsorption, zeolite, mordenite, methylene blue.

ملخص:

هذا العمل يندرج ضمن مجال البحث عن مازة فعالة و أقل تكلفة و تلويث, نحن مهتمون بزيوليت نوع موردونيت بمختلف الأحجام من تنبدار (2 مم, 1 مم, 500 ميكروميتر, 200 ميكروميتر, أقل من 200 ميكروميتر).

تم اختبار فعالية هذه المادة باستعمال أزرق الميثيلين, تجارب المازة بينت أن التوازن يحدث بعد حوالي 3 ساعات ونصف, وأن الزيوليت ذو حجم 2 مم هو الأكثر فعالية بقيمة 1.503 مل/غ.

كلمات البحث: المازة, الزيوليت, الموردونيت, أزرق الميثيلين.