

THESE

En vue de l'obtention du DOCTORAT

Centre de Recherche: Sciences des Matériaux

Structure de Recherche: Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Inorganiques et Organiques

Discipline: Chimie

Spécialité: Chimie des Matériaux et Environnement

Présentée et soutenue le : 22/02/2020 par :

Marouane EL ALOUANI

Synthèse et caractérisation des matériaux inorganiques de type géopolymères à base de cendres volantes et de métakaolin: Application en génie de l'environnement et génie civil

JURY

Mr. Abdallah GUENBOUR	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Président
Mme. Saliha ALEHYEN	PES	Ecole Normale Supérieure, Université Mohammed V de Rabat	Directrice de Thèse
Mr. Mohammed EL ACHOURI	PES	Ecole Normale Supérieure, Université Mohammed V de Rabat	Co-Directeur
Mr. M'hamed TAIBI	PES	Ecole Normale Supérieure, Université Mohammed V de Rabat	Rapporteur/ Examineur
Mr. Taoufiq GUEDIRA	PES	Faculté des Sciences, Université Ibn Tofail de Kénitra	Rapporteur/ Examineur
Mr. Abdelaziz LAGHZIZIL	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Rapporteur/ Examineur
Mr. Abderrahman NOUNAH	PES	Ecole Supérieure de Technologie, Université Mohammed V de Rabat	Examineur

Année Universitaire : 2019/2020

DÉDICACE

Je dédie ce modeste travail

A la mémoire de ma feuè mère Malika LABBAY

A mon adorable et agréable grand-mère, mon guide dans ma vie, le
symbole de tendresse ma chère mère.

A toute ma famille, mes amis et mes collègues le long de mes études

AVANT-PROPOS

Les travaux de recherche abordés dans cette thèse ont des applications potentielles dans le domaine de l'environnement et de la construction. Ils ont pour objet l'élaboration, la caractérisation et l'application des nouveaux liants alumino-silicatés synthétisés dans la dépollution des eaux colorées et dans le domaine de la construction et du génie civil.

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de la Physico-Chimie des Matériaux Inorganiques et Organiques (LPCMIO), Centres des Sciences des Matériaux (CSM), Département de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure (ENS) de l'Université Mohammed V de Rabat, Maroc, sous la direction du Professeur **Salih ALEHYEN** et du Professeur **Mohammed EL ACHOURI**.

Je souhaite tout d'abord remercier mon directeur de thèse, Madame **Salih ALEHYEN**, Professeur à l'Ecole Normale Supérieure de Rabat pour m'avoir accordé sa confiance et m'avoir permis de découvrir le monde de la recherche scientifique. Je lui suis également reconnaissant non seulement pour son degré d'implication dans mes travaux, la qualité de son encadrement et la pertinence de ses remarques mais également pour sa rigueur scientifique, sa patience, sa disponibilité et son regard opérationnel critique qui ont guidé ce travail jusqu'au bout.

Je remercie Monsieur **Mohammed EL ACHOURI**, Professeur de l'Ecole Normale Supérieure de Rabat, qui a assuré la co-direction de ce travail et qui m'a accompagné dans mes débuts de recherche. Je remercie également pour ses conseils qui m'ont été d'un grand soutien pour mener à bien ce travail.

Je remercie très sincèrement Monsieur **Abdallah GUENBOUR**, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Ensuite je tiens à remercier Monsieur **M'hamed TAIBI**, Professeur à l'Ecole Normale Supérieure de Rabat de m'avoir permis d'intégrer le laboratoire LPCMIO et d'avoir contribué à la direction et à la réalisation de cette thèse et d'avoir accepté d'être le rapporteur de cette thèse.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur **Taoufiq GUEDIRA**, Professeur à la Faculté des Sciences de Kénitra, d'avoir accepté d'être mon rapporteur de thèse, ainsi que de m'avoir honorée par sa présence parmi les membres de jury.

Je tiens à remercier vivement Monsieur **Abdelaziz LAGHZIZIL**, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour votre participation à mon jury de thèse en qualité de rapporteur, ainsi que de m'avoir honorée par sa présence parmi les membres de jury.

J'apprécie beaucoup l'honneur que m'accorde Monsieur **Abderrahman NOUNAH**, Professeur à l'Ecole Supérieure de Technologie de Rabat, en acceptant d'examiner et de participer au jury de cette thèse, je lui présente mes remerciements les plus respectueux.

Mes remerciements sont adressés également à ma grand-mère, mes parents, mon frère et mes sœurs pour leur soutien et leurs encouragements.

Mes remerciements vont également à tous les membres du personnel du département de chimie pour leur gentillesse et l'esprit d'entraide dont ils ont toujours fait preuve.

RÉSUMÉ

Ce travail a pour objectif la valorisation du kaolin et des cendres volantes dans l'élaboration de liants alumino-silicatés de type géopolymère. Les matières premières ainsi que les géopolymères élaborés ont été caractérisés par spectrométrie de fluorescence X (FX), diffraction des rayons X (XRD), spectroscopie infrarouge (IR) et microscopie électronique à balayage (MEB). Les géopolymères synthétisés ont été appliqués dans le domaine de l'environnement pour l'adsorption du Bleu de Méthylène (BM) en modes statique (batch) et dynamique (colonne). Dans la méthode batch, différents paramètres expérimentaux ont été analysés tels que le temps de contact, la masse de l'adsorbant, le pH de la solution, la concentration initiale du BM et la température. L'étude cinétique a révélé que le modèle cinétique de pseudo-second-ordre est plus adapté pour décrire la cinétique d'adsorption du BM. L'étude des isothermes d'adsorption a montré que le modèle de Langmuir décrit mieux l'adsorption du BM sur les deux géopolymères. En mode dynamique, l'adsorption du BM en lit fixe garni par chacune des deux matrices géopolymères est effectuée en faisant varier la hauteur du lit afin de déterminer l'influence de ce paramètre sur le temps de percée.

Par ailleurs, les nouveaux matériaux à base de cendres volantes et différents activateurs alcalins (NaOH et KOH) ont été valorisés en génie civil, les nouveaux matériaux présentent une bonne résistance à la compression, une propriété diélectrique contrôlée par la nature de l'activateur utilisé et une bonne résistance au feu.

Mots Clés: Géopolymère; Cendres Volantes; Métakaolin; Adsorption; Bleu de Méthylène; Caractérisation.

ABSTRACT

The aim of this work is the valorization of kaolin and fly ash for the elaboration of aluminosilicate binders called geopolymer. The raw materials and the synthesized geopolymers were characterized by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR) and scanning electron microscopy (SEM). The prepared geopolymers were applied in the environmental field for the adsorption of Methylene Blue (MB) in static (batch) and dynamic (column) modes. For the batch method, various experimental parameters were analyzed such as contact time, adsorbent mass, solution pH, initial MB concentration and temperature. The kinetic study revealed that the pseudo-second-order kinetic model is more suitable to describe the adsorption kinetics of the MB. The study of adsorption isotherms showed that the Langmuir model better describes the adsorption of MB on both geopolymers. In dynamic mode, the adsorption of MB into a fixed bed filled by each of the two geopolymer matrices is carried out by varying the bed height in order, to determine the influence of this parameter on the breakthrough time.

In addition, the new fly ash-based materials and various alkaline activators (NaOH and KOH) have been used in civil engineering, the new materials have a good compressive strength, a dielectric property controlled by the nature of the activator used and a good fire resistance.

Keywords: Geopolymer; Fly Ash; Metakaolin; Adsorption; Methylene Blue; Characterization.

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont fait l'objet des publications et communications présentées ci-dessous:

PUBLICATIONS NATIONALES ET INTERNATIONALES DANS LE CADRE DE CETTE THESE

1. **El Alouani, M.**, Alehyen, S., El Achouri, M., Taibi, Comparative study of the adsorption of micropollutant Contained in aqueous phase using coal fly ash and activated coal fly ash: Kinetic and isotherm studies. *Chemical Data Collections*. Vol 23 (2019), 100265.
2. **El Alouani, M.**, Alehyen, S., El Achouri, M., Taibi. Preparation, Characterization and Application of Metakaolin based Geopolymer for Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution. *Journal of Chemistry*. Vol 2019.
3. **El Alouani, M.**, Alehyen, S., El Achouri, M., Taibi, M. Elaboration of Inorganic Polymer for Removal of Organic Compound by Dynamic Column Test. *Moroccan Journal of Chemistry*. Vol 7, No 1 (2019).
4. **El Alouani, M.**, Alehyen, S., El Achouri, M., Taibi, M. Comparative Studies on Removal of Textile Dye onto Geopolymeric Adsorbents. *EnvironmentAsia*. Vol 12(1) (2019) 143-153.
5. **El Alouani, M.**, Alehyen, S., El Achouri, M., Taibi, M. Adsorption of cationic dye onto fly ash-based geopolymer: Batch and fixed bed column studies. *MATEC Web Conferences*. Vol 149, 2018.
6. **El Alouani, M.**, Alehyen, S., El Achouri, M., Taibi, Removal of Cationic Dye- Methylene Blue- from Aqueous Solution by Adsorption on Fly Ash-based Geopolymer. *Journal of Materials and Environmental Sciences*. 2018, Vol 9, Issue 1, Page 32-46.
7. **El Alouani, M.**, Alehyen, S., El Achouri, M., Taibi, M. Influence of the nature and rate alkaline activator on the physico-chemical properties of fly ash based geopolymers. *The Journal of Building Engineering*. **Under review**

AUTRES PUBLICATIONS NATIONALES ET INTERNATIONALES

1. **El Alouani, M.**, Alehyen, S., El Achouri, M., Taibi, M. Potential use of moroccan fly ash as low cost adsorbent for the removal of two anionic dyes (indigo carmine and acid orange). *Journal of Materials and Environmental Sciences*. 2017, Vol 8, Issue 7, Page 3397-3409.
2. Alehyen, S., Zerzouri Lakhssassi M., **El Alouani, M.**, El Achouri, M., Taibi, M. Porosity and fire resistance of fly ash based geopolymer. *Journal of Materials and Environmental Sciences*. 2017, Vol 8, Issue 10, Page 3676-3689.
3. Zerzouri Lakhssassi M., Alehyen, S., **El Alouani, M.**, Taibi, M. The effect of aggressive environments on the properties of a low calcium fly ash based geopolymer and the ordinary Portland cement pastes. *Materials Today: Proceedings*. 2019, Vol 13, Page 1169–1177.
4. Saufi, H., **El Alouani, M.**, Alehyen, S., El Achouri, M., Aride, J., Taibi, M. Photocatalytic degradation of methylene blue from aqueous medium onto perlite-based geopolymer. *International Journal of Chemical Engineering*. Vol 2020.
5. Saufi, H., **El Alouani, M.**, Aride, J., Taibi, M. Rhodamine B biosorption from aqueous solution using Eichhornia crassipes powders: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Data Collections*. 2020, Vol 25. 100330.

COMMUNICATIONS DANS LE CADRE DE CETTE THESE

1. **El Alouani, M.**, Alehyen, S., El Achouri, M., Taibi, M. Synthesis, Characterization and microstructural of Moroccan fly ash based geopolymer. *5^{ème} édition des Doctorales FSR 2016*. 09-11 Mars 2016. Rabat, Maroc.
2. **El Alouani, M.**, Alehyen, S., El Achouri, M., Taibi, M. Sorption of Anionic Dyes from Aqueous Solution by Moroccan fly ash. (*JEIPPRC-Edition 03*). 23-24 Mai 2016. Kénitra, Maroc.
3. **El Alouani, M.**, Alehyen, S., El Achouri, M., Taibi, M. Adsorption of textile dye onto fly ash based geopolymer: fixed column and batch. *The International Congress on Materials and Structural Stability*. November 21-24, 2017. Rabat. Morocco.
4. Alehyen, S., Zerzouri, M., **El Alouani, M.**, El Achouri, M., Taibi, M. Microstructural, Textural and Thermal Properties of Green Geopolymer Binder derived from Moroccan Fly Ash. *The International Congress on Materials and Structural Stability*. November 21-24, 2017. Rabat. Morocco.

LISTE DES ABREVIATIONS ET DES ACRONYMES

A_T	Constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale (L.mg ⁻¹)
B_T	Constante liée à la chaleur d'adsorption
C₀	Concentration initiale de soluté (mg/L)
C_e	Concentration résiduelle en (mg/L)
C_i	Concentration initiale de soluté en (mg/L)
C_t	Concentration de soluté dans l'effluent au temps t (mg/L)
CPO	Ciment Portland Ordinaire
CV	Cendres Volantes
DRX	Diffraction des Rayons X
DL50	La mort de 50 d'espèces animales
F	Débit (mL/min)
FRX	Fluorescence des Rayons X
G-CV	Géopolymère à base de Cendres Volantes
G-MK	Géopolymère à base de Métakaolin
H	Profondeur du lit (cm)
IRTF	Infrarouge à Transformée de Fourier
K	Kaolin
k₁	Constante de vitesse de premier ordre (min ⁻¹)
k₂	Constante de pseudo second ordre (l/mg. min)
k_{AB}	Constante de vitesse d'Adams-Bohart (min ⁻¹)
K_f	Constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption
K_I	Constante de vitesse intra-particulaire (mg / g min ^{1/2});
K_{th}	Constante de vitesse du modèle de Thomas (ml/min.g)
k_{YN}	Constante de vitesse de Yoon et Nelson (min ⁻¹)
MPa	Méga Pascal
M	Métakaolin
m	Quantité d'adsorbant en gramme (g)
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
m_I	Quantité d'adsorbant dans la colonne (g)
N₀	Capacité de sorption volumétrique (mg/L);
Q	Débit (ml min ⁻¹)
q_e	Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)
Q_{max}	Quantité adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme d'adsorbant (mg/g)
q_t	Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)
P (%)	Pourcentage d'élimination
pH_{pzc}	pH de point de charge nulle
R	Constante des gaz parfaits (8.31J mol ⁻¹ K ⁻¹)
T	Température absolue de la solution (K)
t₅₀	Temps nécessaire au passage à 50 % de la concentration initiale d'adsorbat (min).
V	Volume de la solution (L)
v	Vitesse linéaire (cm /min).
ΔH°	Variation d'enthalpie (Joule/mole)
ΔG°	Variation d'enthalpie libre (Joule/mole K)
ΔS°	Variation d'entropie (Joule/mole K)
1/n	Constante de Freundlich qui traduit l'intensité d'adsorption.

LISTE DES FIGURES

Figure I.A.1. Nomenclature des géopolymères en fonction du rapport Si/Al

Figure I.A.2. Diffractogrammes aux rayons X pour des géopolymères poly (sialate-siloxo) avec des rapports molaires de Si/Al (a) 4.02; (b) 3.98; (c) 3.39 and (d) 4.11

Figure I.A.3. Spectres MAS-RMN ^{27}Al de (a) métakaolin typique, (b) Na-géopolymère à base de métakaolin avec un rapport Si / Al de 2,15, (c) cendres volantes typiques et (d) Na-géopolymère à base de cendres volantes (20 h, 85°C)

Figure I.A.4. Schéma du mécanisme d'une réaction de géopolymérisation

Figure I.A.5. Dissolution d'aluminosilicate en milieu basique

Figure I.A.6. Réaction de substitution nucléophile

Figure I.A.7. Micrographie MEB des cendres volantes

Figure I.A.8. Utilisation des cendres volantes

Figure I.A.9. Structure chimique de kaolin

Figure I.A.10. Micrographie MEB du kaolin

Figure I.A.11. Applications des géopolymères en fonction du ratio Si/Al dans la structure poly(sialate)

Figure I.A.12. Variation du temps de prise finale et de la résistance à la compression à 24 h en fonction du rapport molaire $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$

Figure I.A.13. Influence de la températures sur les résistances à la compression et à la flexion des géopolymères à 1,3 7 et 28 jours

Figure I.I.14. Résistances à la compression en fonction du temps de durcissement (en jours) pour différents activateurs et températures de durcissement

Figure I.A.15. Propriétés électriques du FAGP pour diverses concentrations de NaOH. (a) constante diélectrique, (c) conductivité

Figure I.A.16. Les géopolymères (éprouvette $4 \times 4 \times 16$ cm) après 600 jours d'immersion dans les solutions de NaCl (a), Na_2SO_4 (b) et MgSO_4 (c)

Figure I.A.17. Effet de l'alcalinité sur les résistances à la compression des géopolymères à base des cendres volantes et du métakaolin

Figure I.A.18. EDS de géopolymère après adsorption de Pb^{2+}

Figure I.B.1. Mécanisme de l'adsorption sur les solides poreux

Figure I.B.2. Adsorption multicouche

Figure I.B.3. Adsorption monocouche

Figure I.B.4. Courbe de percée de la colonne

Figure II.1. Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier type Bruker Alpha Platinum-ATR

Figure II.2. Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X

Figure II.3. Photographie du Diffractomètre à rayons X de type SIEMENS D5000

Figure II.4. Spectrophotomètre électronique à balayage MEB Type JEOL JSM-IT 100

Figure II.5. Appareillage d'essai de résistance à la compression

Figure II.6. Schéma du dispositif des mesures électriques LCR de type HP 4284A

Figure II.7. Structure moléculaire du bleu de méthylène

Figure II.8. Spectre d'absorption de colorant dans le visible ($C_0 = 20$ mg/l, pH initial).

Figure II.9. Droite d'étalonnage du colorant au maximum d'absorption

Figure III.1. Protocole d'élaboration et de caractérisation des matériaux géopolymères

Figure III.2. Diffractogrammes des Rayons X des CV et G-CV (Q: Quartz; M: Mullite; NASH: gel d'aluminosilicate hydraté de sodium)

Figure III.3. Diffractogrammes des Rayons X de K, MK et G-MK (Q: Quartz ; K: kaolinite)

Figure III.4. Spectres IR de CV et G-CV

Figure III.5. Spectres IR de K, MK et G-MK

Figure III.6. Micrographies des cendres volantes

Figure III.7. Micrographies du géopolymère à base de cendres volantes

Figure III.8. Micrographies du métakaolin (a) et du géopolymère à base de métakaolin (b)

Figure IV.A.1. Effet de la masse des adsorbants G-CV et G-MK sur le pourcentage d'élimination du bleu de méthylène

Figure IV.A.2. Effet du pH sur la rétention du bleu de méthylène par les géopolymères G-CV et G-MK

Figure IV.A.3. Détermination du pH de charge zéro pH_{PCN} des adsorbants G-CV (a) et de G-MK (b)

Figure IV.A.4. Influence du temps de contact sur le pourcentage d'élimination pour différentes concentrations en bleu de méthylène par l'adsorbant G-CV

Figure IV.A.5. Influence du temps de contact sur le pourcentage d'élimination pour différentes concentrations en bleu de méthylène par l'adsorbant G-MK

Figure IV.A.6. Variation de la quantité d'adsorption en fonction de la concentration initiale du BM

Figure IV.A.7. Représentation du modèle de pseudo première ordre d'élimination du BM par G-CV (a) et G-MK (b)

Figure IV.A.8. Représentation du modèle de pseudo second ordre d'élimination du BM par G-CV (a) et G-MK (b)

Figure IV.A.9. Représentation du modèle de diffusion intra-particulaire d'élimination du BM par G-CV (a) et G-MK (b)

Figure IV.A.10. Mécanisme proposé pour l'adsorption du bleu de méthylène par les géopolymères synthétisés

Figure IV.A.11. Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du BM sur G-CV et G-MK

Figure IV.A.12. Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du BM sur G-CV et G-MK

Figure IV.A.13. Isothermes de Temkin pour l'adsorption du BM sur G-CV et G-MK

Figure IV.A.14. Variation de la quantité d'adsorbée du BM sur G-CV et G-MK en fonction de la température

Figure IV.A.15. Représentation de la variation du $\text{Ln}(K_d)$ en fonction de $(1/T)$

Figure IV.A.16. Courbe de percée pour élimination du bleu de méthylène sur le géopolymère à base des cendres volantes

Figure IV.A.17. Courbe de percée pour élimination du bleu de méthylène sur le géopolymère à base de métakaolin

Figure IV.B.1. Diffractogramme X des cendres volantes (CV) et des géopolymères (Q: Quartz, M: Mullite, NASH/KASH: gel d'aluminosilicate hydraté de sodium ou de potassium

Figure IV.B.2. Spectres infrarouge des cendres volantes (CV) et des géopolymères

Figure IV.B.3. Photos MEB des poudres de cendres volantes et des géopolymères G_0 (100 % KOH), G_1 (75 % KOH; 25 % NaOH), G_2 (50 % KOH; 50 % NaOH), G_3 (25 % KOH; 75 % NaOH) and G_4 (100% NaOH).

Figure IV.B.4. Permittivité diélectrique des géopolymères à base de cendres volantes en fonction de la fréquence

Figure IV.B.5. Échantillons de géopolymères après démoulage

Figure IV.B.6. Influence du rapport KOH/NaOH sur la résistance à la compression des mortiers de géopolymères

Figure IV.B.7. Modèle de Davidovits de la structure de géopolymère

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.B.1. Les principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante

Tableau I.B.2. Classification des colorants synthétiques

Tableau I.B.3. Techniques de traitement : avantages et inconvénients

Tableau I.B.4. Comparaison entre les deux types d'adsorption

Tableau II.1. Caractéristiques des produits chimiques utilisés dans cette étude

Tableau II.2. Principales propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène

Tableau II.3. Conditions expérimentales pour étudier l'adsorption du colorant par les matériaux synthétisés

Tableau III.1. Proportions du mélange utilisées pour la synthèse de géopolymères

Tableau III.2. Composition chimique des CV et de G-CV en %

Tableau III.3. Composition chimique du MK et du G-MK en %

Tableau III.4. Bandes IR importantes de CV et G-CV et leurs assignements

Tableau III.5. Bandes IR importantes de K, MK et G-MK et leurs assignements

Tableau IV.A.1. Paramètres cinétiques d'élimination de BM par G-CV

Tableau IV.A.2. Paramètres cinétiques de d'élimination de BM par G-MK

Tableau IV.A.3. Paramètres isothermes d'adsorption de BM par G-CV et G-MK

Tableau IV.A.4. Comparaison des capacités d'adsorption $Q_{\max}$ de géopolymères G-MK et G-CV avec d'autres adsorbants pour l'adsorption du bleu méthylène

Tableau IV.A.5. Les grandeurs thermodynamiques relatives à l'adsorption du BM sur G-CV et G-MK

Tableau IV.A.6. Temps de percée et temps de saturation déterminées à partir des courbes de percée des deux lits adsorbants G-CV et G-CV

Tableau IV.A.7. Paramètres dérivés des trois modèles pour la rétention de BM sur différents hauteurs de lit adsorbant G-CV

Tableau IV.A.8. Paramètres dérivés des trois modèles pour la rétention de BM sur hauteurs de lit adsorbant de G-MK

Tableau IV.B.1. Désignation des géopolymères et proportions de mélanges

Tableau IV.B.2. Comparaison de la résistance à la compression des mortiers géopolymères à base de différentes matières premières

Tableau IV.B.3. Effet des températures sur la structure des géopolymères formés

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
-----------------------------------	----------

CHAPITRE -I- Etude bibliographique

A- Généralités sur les géopolymères

I. Historique des géopolymères.....	5
II. Chimie des géopolymères.....	5
II.1. La structure des géopolymères.....	5
II.2. Mécanisme de formation des géopolymères.....	8
II.3. Matières Premières.....	9
III. Matières premières d'élaboration des géopolymères.....	10
III.1. Cendres volantes.....	10
III.1.1. Définition des cendres volantes.....	10
III.1.2.Caractéristiques des cendres volantes	10
III.1.3. Utilisation des cendres volantes	11
III.2. Kaolin.....	12
III.3. Métakaolin.....	13
III.3.1. Généralités sur le métakaolin.....	13
III.4. Solution activatrice alcaline.....	14
IV. Application des géopolymères	14
IV.1. Application des géopolymères en génie civil.....	16
IV.2. Application des géopolymères en génie de l'environnement.....	21

B- Généralités sur les colorants synthétiques et sur l'adsorption en système statique «Batch» et dynamique «Colonne»

I. Généralités sur les colorants synthétiques.....	24
I.1. Définitions et aperçu historique.....	24
I.2. Classification des colorants synthétiques	25
I.3. Impacts sur l'environnement et la santé humaine.....	26
I.3.1. Impact sur la santé humaine.....	26
I.3.2. Impact sur l'environnement.....	26
I.4. Procédés de traitement pour l'élimination des colorants.....	26

II. Adsorption en système statique (Batch).....	28
II.1. Généralité.....	28
II.2. Mécanisme d'adsorption.....	29
II.3. Facteurs influençant le processus d'adsorption.....	30
II.4. Isothermes d'adsorption.....	31
II.4.1. Modèle de Freundlich.....	32
II.4.2. Modèle de Langmuir.....	33
II.4.3. Modèle de Temkin.....	34
II.5. Modélisation des cinétiques d'adsorption	35
II.5.1. Modèle de pseudo premier ordre.....	35
II.5.2. Modèle de pseudo second ordre.....	35
II.5.3. Modèle de diffusion intra-particule.....	36
II.6. Etude thermodynamique.....	36
III. Adsorption en système continu (Colonne).....	37
III.1. Adsorption sur lit fixe.....	37
III.2. Courbe de percée.....	38
III.3. Modèles d'adsorption en mode dynamique.....	39
III.3.1. Modèle de Bohart et Adams.....	39
III.3.2. Modèle de Thomas.....	39
III.3.3. Modèle de Yoon-Nelson.....	40

CHAPITRE -II- Matériels et techniques de caractérisation

I. Introduction.....	42
II. Matières premières.....	42
III. Techniques d'analyses.....	43
III.1. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	43
III.1.1. Principe.....	43
III.1.2. Appareillage et mesure.....	43
III.2. Diffraction des Rayons X (DRX).....	44
III.2.1. Principe.....	44
III.2.2. Appareillage et mesure.....	45
III.3. Spectrométrie de fluorescence X.....	45
III.3.1. Principe.....	45

III.3.2. Appareillage.....	46
III.4. Microscopie électronique à balayage (MEB/ EDS).....	46
III.4.1. Principe.....	46
III.4.2. Appareillage et mesure.....	46
III.5. Mesure de la résistance à la compression.....	47
III.5.1. Principe.....	47
III.5.2. Appareillage et mesure.....	47
III.6. Mesure diélectrique.....	48
III.6.1. Principe.....	48
III.6.2. Appareillage et mesure.....	49
III.7. Evaluation de la résistance au feu.....	49
III.7.1. Principe.....	49
III.7.2. Appareillage.....	49
IV. Protocole expérimental d'adsorption du bleu de méthylène.....	50
IV.1. Propriétés physico - chimiques du colorant étudié.....	50
IV.2. Réacteur en système discontinu.....	50
IV.3. Réacteur en système continu.....	51
IV.4. Méthode d'analyse.....	52
V. Conclusion.....	53

CHAPITRE -III-Élaboration et caractérisation physico-chimiques des matériaux géopolymères à base de cendres volantes et de métakaolin

I. Introduction.....	55
II. Protocole de synthèse des géopolymères.....	55
II. Caractérisation des géopolymères élaborés.....	57
II.1. Spectrométrie de fluorescence X (FX)	57
II.1.1. FX du géopolymère à base de cendres volantes.....	57
II.1.2. FX du géopolymère à base de métakaolin.....	58
II.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	59
II.2.1. DRX du géopolymère à base des cendres volantes.....	59
II.2.2. DRX du géopolymère à base de métakaolin.....	60
II.3. Spectroscopie Infrarouge a Transformée de Fourier (IRTF).....	61

II.3.1. IRTF du géopolymère à base de cendres volantes.....	61
II.3.2. IRTF du géopolymère à base de métakaolin.....	66
II.4. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	67
II.4.1. MEB du géopolymère à base de cendres volantes.....	67
II.4.2. MEB du géopolymère à base de métakaolin.....	68
III. Conclusion.....	69

CHAPITRE -IV- APPLICATIONS

A- Application en génie de l'environnement: Etude de la rétention du bleu de méthylène par les géopolymères à base de cendres volantes et de métakaolin en modes statique (Batch) et dynamique (Colonne)

I. Introduction.....	71
II. Etude en batch de la rétention du bleu de méthylène par les géopolymères.....	71
II.1. Effet de la masse de l'adsorbant.....	71
II.2. Effet du pH de la solution.....	72
II.3. Effet du temps de contact.....	75
II.4. Effet de la concentration initiale du soluté BM.....	77
II.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	78
II.6. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	83
II.7. Effet de la température.....	86
II.8. Paramètres thermodynamiques.....	86
III. Etude dynamique de la rétention du bleu de méthylène par les géopolymères.....	88
III.1. Effet de la hauteur de lit.....	88
III.2. Modélisation	91
III.2.1. Modélisation des courbes de percée pour élimination du BM sur G-CV et G-MK	92
IV. Conclusion.....	93

B- Application en génie civil: Influence de la nature et le taux de l'activateur alcalin sur les propriétés physico-chimiques des géopolymères à base de cendres volantes

I. Introduction.....	96
II. Synthèse des géopolymères à base de cendres volantes.....	97

III. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	97
IV. Etude par spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (IRTF)	99
V. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	100
VI. Etude diélectrique.....	103
VII. Etude de la résistance à la compression.....	104
VIII. Evaluation de la résistance au feu.....	107
IX. Conclusion.....	109
 CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES.....	 111
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	 116

INTRODUCTION GENERALE

La valorisation des matières premières naturelles et des déchets industriels sont d'une importance considérable. Le traitement de ces matières est un problème posé depuis l'antiquité. Cela devient une nécessité pour l'industrie moderne, afin de protéger l'écosystème et de respecter les normes de l'environnement. Deux contextes sont envisagés:

Contexte environnemental

Il existe aujourd'hui plus de 100 000 colorants disponibles dans le commerce avec une production annuelle estimée de plus à 70 000 tonnes [1]. Les colorants sont largement utilisés dans le textile, le papier, le caoutchouc, le plastique, le cuir, la cosmétique, la pharmacie et l'alimentaire. Les rejets des effluents colorés dans la nature ne sont pas seulement néfastes pour l'environnement, mais affectent beaucoup de cycles biologiques. Ils présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et leur faible biodégradabilité [2]. Les effluents chargés en polluants organiques, générés par les installations industrielles sont directement rejetés dans le milieu récepteur sans aucun traitement préalable. La décharge d'eaux usées contenant des colorants dans des rivières et des lacs, même à des concentrations très faibles, est une source de pollution esthétique qui augmente la toxicité et la demande chimique en oxygène. Les colorants réduisent également la pénétration de la lumière, qui a effet dérogatoire sur les phénomènes photosynthétiques [3]. Cette pratique porte gravement atteinte à la qualité des eaux de surface et des eaux souterraines. Par conséquent, L'eau polluée par les substances toxiques nécessite un traitement approprié pour la préservation de l'environnement. Parmi ces polluants, on trouve le bleu de méthylène qui est un colorant cationique largement utilisé dans diverses industries. Néanmoins, une quantité excessive de bleu de méthylène risque de causer certains problèmes de santé tels que les irritations de la peau, les vomissements, les crampes d'estomac, l'anémie, etc... Son élimination constitue un grand défi. Suite à ces effets négatifs sur la santé d'humaine, l'environnement et l'écosystème, de nombreux travaux ont été réalisés sur la dépollution des eaux usées au cours de ces dernières années [4].

Plusieurs méthodes de traitement sont développées pour éliminer ce colorant, telles que la coagulation, l'oxydation chimique, la séparation par les membranes, les processus électrochimiques et d'adsorption. Parmi ces processus, l'adsorption est une méthode efficace et

peu coûteuse pour la dépollution des eaux contaminées par des polluants organiques et inorganiques.

Plusieurs études sont dédiées à l'utilisation de matériaux peu coûteux pour éliminer les colorants, tels que les déchets agricoles [5], le chitosan [6], le charbon actif [7], l'argile naturelle [8], la perlite [9] et d'autres adsorbants. Parmi les adsorbants les plus utilisés actuellement à l'échelle du laboratoire, les géopolymères, ils sont une classe en grande partie des matériaux d'aluminosilicate amorphe, généralement synthétisés à température ambiante ou légèrement élevée par réaction chimique du matériau riche en aluminosilicate avec une solution concentrée de silicate ou d'hydroxyde de métal alcalin. Des études ont prouvé que les géopolymères sont des adsorbants efficaces pour le traitement des eaux usées. Nous citons à titre d'exemple les géopolymères à base de cendres volantes pour l'élimination des ions de cuivre et de cobalt [10], les géopolymères à base de metakaolin pour l'élimination des ions d'ammonium [11], les géopolymères à base de déchets industriels pour l'adoucissement de l'eau [12], les géopolymères à base de perlite pour la dépollution des eaux contaminé par un tensioactif cationique [13].

C

Contexte en génie civil

Toujours dans le souci environnemental, la nécessité de construire de manière durable, rationnelle et écologique incite à l'innovation et la recherche d'alternatives, telles que la géopolymérisation qui suscite un intérêt croissant. Dans ce sens, cette technologie permet de valoriser des matières premières à plus grand impact environnemental pour le développement d'une nouvelle famille de matériaux qui peuvent remplacer totalement ou partiellement le ciment Portland. En effet, le ciment Portland ordinaire (CPO) est le matériau de construction le plus utilisé. Cependant, une tonne de ciment produite génère près d'une tonne de CO₂, l'un des principaux gaz à effet de serre responsable du réchauffement climatique [14].

La pollution de l'environnement par divers gaz à effet de serre a été une importante préoccupation dans le monde et ces polluants deviennent dangereux pour la santé humaine, les animaux et l'environnement écologique au fur et à mesure qu'ils s'accumulent sur une période.

Afin de créer un monde plus écologique, les ingénieurs et les scientifiques doivent développer des matériaux de construction plus écologiques en sélectionnant des matériaux de construction appropriés pour réduire l'impact négatif de la pollution atmosphérique. De nos jours, les géopolymères sont ainsi proposés comme matériaux de construction alternatifs aux ciments

Portland CPO en raison de leurs caractéristiques principales, à savoir la faible émission de gaz à effet de serre et la faible consommation d'énergie accompagnant leur production. Comparés aux CPO, les géopolymères sont aujourd'hui des matériaux intéressants du fait de leurs excellentes propriétés telles que la haute résistance précoce, haute durabilité, résistance au gel-dégel, faible taux de diffusion de chlorure, résistance à l'abrasion, stabilité thermique, résistance au feu, propriétés mécaniques élevées, excellent en capsulage de déchets radioactifs, une solidification des déchets dangereux et une résistance accrue [15–17].

C'est dans ces contextes que nous nous proposons de valoriser les déchets industriels générés par la combustion du charbon dans la centrale thermique de Jorf Lasfar, El Jadida-Maroc, et de kaolin naturel extrait d'un gisement argileux de la région de Séfrou, Maroc.

Des géopolymères à base de cendres volantes et du métakaolin sont élaborés et caractérisés par différentes techniques d'analyses. Ils sont par la suite utilisés pour la dépollution des eaux colorées par le bleu de méthylène moyennant des techniques d'adsorption en batch et colonne.

Des géopolymères à base de cendres volantes sont formulés en utilisant des solutions alcalines sous forme d'un mélange d'hydroxyde de sodium, d'hydroxyde de potassium et de silicate de sodium. Les propriétés structurales, mécaniques, électriques et thermiques des géopolymères élaborés sont déterminées afin de comprendre le rôle du cation alcalin sur la formation de la matrice géopolymère et sur ses propriétés.

Développement méthodologiques

Ce manuscrit comporte quatre chapitres:

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique relative aux matériaux aluminosilicates: Géopolymères, Cendres volantes, kaolin et métakaolin. En plus, ce chapitre est focalisé sur les généralités des colorants et le phénomène d'adsorption en milieu aqueux ainsi que les différents facteurs influençant sur le processus d'adsorption et les techniques utilisées dans le domaine d'adsorption.

Le deuxième chapitre est une description des matières premières utilisées et les techniques de caractérisation pour étudier les propriétés physico-chimiques des matières premières et des matériaux obtenus.

Le troisième chapitre est dédié à la description de la méthode de formulation des géopolymères à base de cendres volantes et de métakaolin, il traite également la caractérisation des matières premières et des matériaux élaborés par les différentes techniques d'analyses.

Le quatrième chapitre de ce travail s'articule autour de deux axes:

Application des géopolymères à base de cendres volantes et de métakaolin en génie de l'environnement: Cet axe rapporte les résultats de l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène en milieu aqueux par des géopolymères à bases du métakaolin et des cendres volantes en modes discontinu (batch) et continu (colonne). L'influence de plusieurs paramètres en mode discontinu, tel que la masse de l'adsorbant, le pH du milieu, le temps de contact, la concentration initiale de la solution et la température est étudiée afin de déterminer les conditions optimales. L'étude de rétention de colorant sur les deux matériaux synthétisés en mode continu a été effectuée pour évaluer l'influence de la hauteur de lit sur la capacité d'adsorption.

Application des géopolymères à base de cendres volantes en génie de civil: Cet axe de ce chapitre aborde la formulation de cinq types de géopolymères en utilisant des solutions alcalines avec différents rapports KOH/NaOH. Les propriétés structurales, mécaniques, électriques et thermiques de ces géopolymères élaborés sont déterminées.

Ce manuscrit est couronné par des conclusions spécifiques à chaque chapitre, une conclusion générale ainsi que les perspectives de ces deux thématiques.

CHAPITRE -I- Etude bibliographique

Dans ce chapitre, nous allons présenter des généralités sur les géopolymères, leur terminologie, les matières premières utilisées pour leur élaboration ainsi que les structures et leur mécanisme de géopolymérisation. Ce chapitre permet également d'élucider leurs applications dans différents domaines tels que l'environnement et génie civil.

A- Généralités sur les géopolymères

I. Historique des géopolymères

Dans les années 1950, Glukhovsky [18] a proposé un mécanisme général pour l'activation alcaline des matériaux contenant principalement de la silice et de l'alumine réactives. Le modèle de Glukhovsky divise le processus d'activation en trois étapes:

- destruction – coagulation;
- coagulation – condensation;
- condensation – cristallisation.

Plus récemment, différents auteurs ont développé la théorie de Glukhovsky et ont appliqué les connaissances accumulées pour la synthèse de zéolite afin d'expliquer le processus de géopolymérisation dans son ensemble.

II. Chimie des géopolymères

II.1. La structure des géopolymères

Dans les années 1970, le terme «géopolymère» a été introduit par le chercheur français Joseph Davidovits. Le préfixe «geo» a été choisi car les matières premières étaient principalement des minéraux d'origine géologique, d'où le nom «géopolymère ». En général, le géopolymère est un polymère inorganique préparé par la réaction entre un précurseur aluminosilicaté (métakaolin, cendre volante, boues, verres, perlite, sable, cendres de riz, argile...) et une solution de silicate hautement alcaline, suivie d'un durcissement à une température égale ou légèrement supérieure à la température ambiante dans l'intervalle allant de 20 à 100°C [19]. D'après Davidovits, le terme géopolymère désigne une classe de polymères inorganiques constitués par l'enchaînement de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 liés par les atomes d'oxygène comme unités structurales de base [18]. La terminologie proposée classe les géopolymères en trois formes de base en fonction de leurs rapports Si/Al, à savoir le poly (sialate), le poly (sialate-siloxo) et le poly (sialate-disiloxo), comme le montre la Figure I.A.1. Le terme sialate est

l'abréviation de silico-oxo-aluminate.

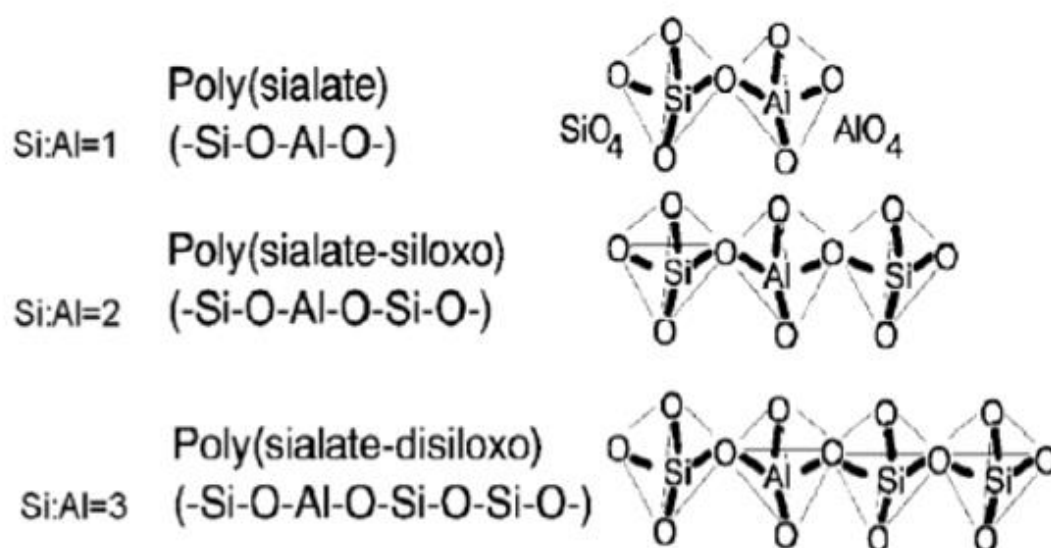


Figure I.A.1. Nomenclature des géopolymères en fonction du rapport Si/Al [18]

La structure des matériaux géopolymères est particulière et peut être décrite par une structure tridimensionnelle analogue à celle de polymères organiques, composée de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 (Cette nomenclature repose sur le caractère amorphe des géopolymères (caractérisé par diffraction des rayons X (Figure I.A.2)) et sur la coordinence des éléments silicium et aluminium (déterminée par RMN (Figure I.A.3)). Le caractère polymérique de ces matériaux inorganiques augmente avec le rapport Si/Al, les atomes d'aluminium réticulant les chaînes de tétraèdres SiO_4 . D'une manière générale, leur formulation chimique se présente sous la forme:



z est le rapport molaire Si/Al, M est le cation monovalent et n est le degré de polymérisation. M est un cation monovalent, typiquement alcalin (Na, K). Les ions positifs M (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ , H_3O^+) doivent être présents dans les cavités du réseau tridimensionnel aluminosilicaté pour équilibrer la charge négative résultant de la substitution des ions Si^{4+} par les ions Al^{3+} de coordination IV.

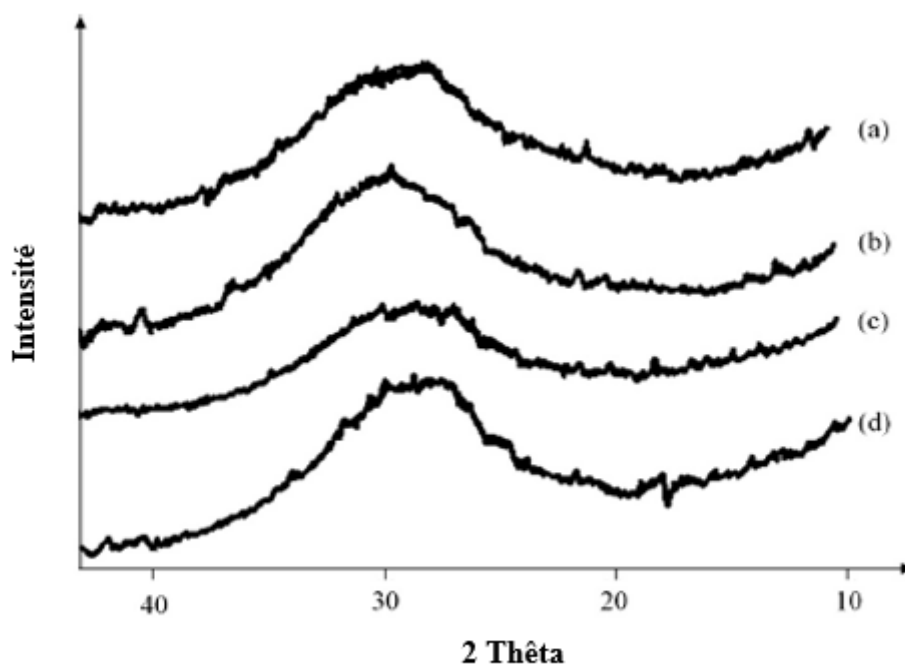


Figure I.A.2. Diffractogrammes aux rayons X pour des géopolymères poly (sialate-siloxo) avec des rapports molaires de Si/Al (a) 4.02; (b) 3.98; (c) 3.39 and (d) 4.11[20]

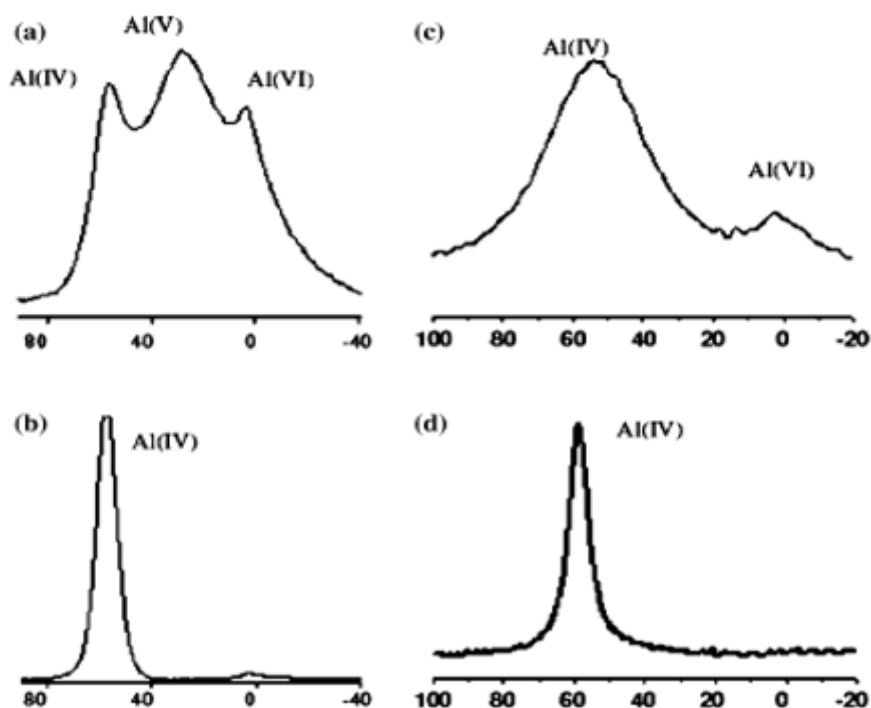


Figure I.A.3. Spectres MAS-RMN ^{27}Al de (a) métakaolin typique, (b) Na-géopolymère à base de métakaolin avec un rapport Si / Al de 2,15, (c) cendres volantes typiques et (d) Na-géopolymère à base de cendres volantes (20 h, 85°C) [18]

II.2. Mécanisme de formation des géopolymères

Le mécanisme de géopolymérisation n'est pas complètement élucidé et varie en fonction de la nature de précurseurs et de la solution d'activation. Le mécanisme exact de la géopolymérisation est encore mal connu en raison notamment de la grande vitesse de la réaction. Cependant, la réaction générale comporte trois étapes différentes avec des phases qui se chevauchent. Le processus d'activation a été étudié en détail par Davidovits [21] qui a développé et breveté un liant obtenu à partir de l'activation alcaline du métakaolin. (Provis et al) et (Yao et al) [22,23] ont étudié la formation de géopolymères à partir de cendres volantes et ont trouvé que la géopolymérisation se déroule en trois étapes.

- Dissolution d'aluminosilicates dans un réactif fortement alcalin;
- Réorganisation et diffusion des ions dissous avec formation de petites structures coagulées;
- Polycondensation pour former une phase sous forme de gel d'aluminosilicate et durcissement du gel pour former un solide dur.

La figure I.A.4 montre le mécanisme réactionnel simplifié pour la géopolymérisation selon Duxson et al. [18].

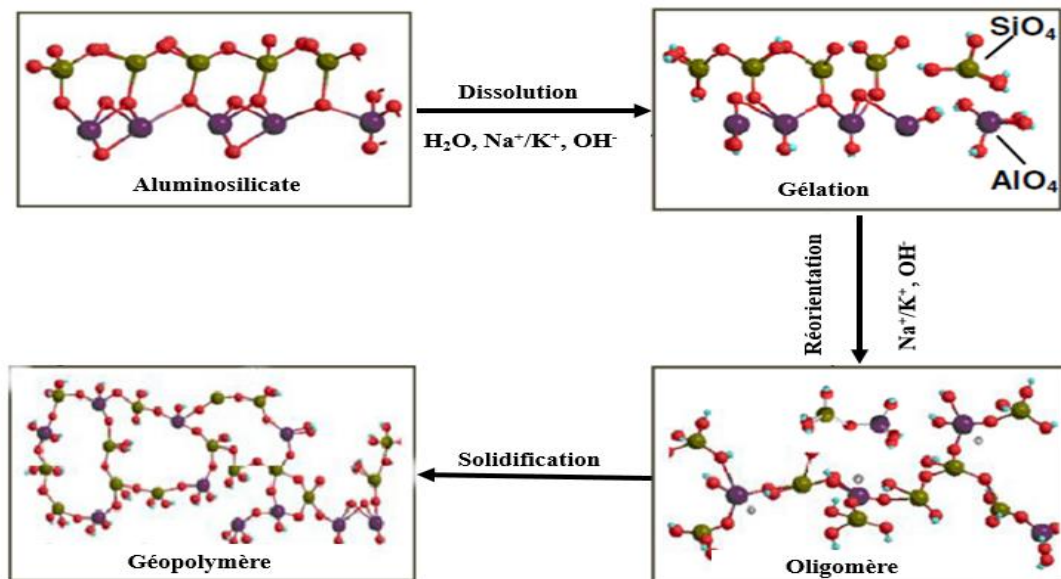


Figure I.A.4. Schéma du mécanisme d'une réaction de géopolymérisation [18]

Ce mécanisme de formation des géopolymères dans un milieu alcalin peut être expliqué par les étapes suivantes:

➤ Dissolution

Dans un milieu basique, l'oxyde d'aluminium et l'oxyde de silicium du précurseur solide sont dissous et forment de l'aluminate $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ et du silicate $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$. Les principales espèces silicatées sont les ions $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ et $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ dont le rapport de concentration $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-} / [\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ augmente avec le pH [24,25]. Cette réaction est illustrée dans la figure I.A.5.



Figure I.A.5. Dissolution d'aluminosilicate en milieu basique [19]

➤ Polymérisation

Après dissolution des espèces solides, des aluminates et des silicates sont formés. La réaction de condensation entre aluminate et silicate est une réaction de substitution nucléophile [26]. Un exemple de réaction entre $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ et $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ est présenté ci-dessous (Figure I.A.6).

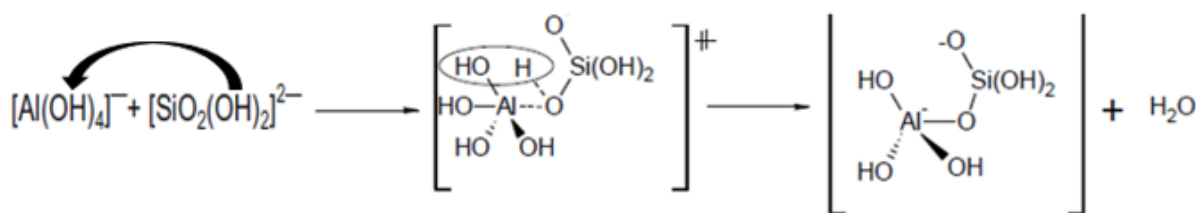


Figure I.A.6. Réaction de substitution nucléophile

Les monomères réagissent entre eux pour former des oligomères d'alumino-silicates. Ces oligomères forment un gel amorphe qui durcit par la suite [27].

➤ Polycondensation

Les oligomères subissent une réaction de condensation supplémentaire et libèrent l'eau qui a été consommée pendant l'hydrolyse. Avec cette gélification, le système commence à se réorganiser, donnant naissance à un réseau tridimensionnel d'aluminosilicates très dur [22,28].

II.3. Matières Premières

En général, tout matériau aluminosilicaté possédant une phase réactive peut être utilisé comme matières premières pour l'élaboration de géopolymères tels que les sous-produits industriels (cendres volantes et laitier du haut fourneau), les cendres volcaniques (pouzzolanes artificielles), les argiles calcinées ou non calcinées et les pouzzolanes naturelles.

Pour notre travail de recherche, nous avons élaboré les géopolymères à partir des cendres volantes et du métakaolin.

III. Matières premières d'élaboration des géopolymères

III.1. Cendres volantes

III.1.1. Définition des cendres volantes

Les cendres volantes, un sous-produit de la combustion du charbon dans les centrales thermiques pour la production d'énergie. Ils sont l'un des matériaux les plus complexes et les plus abondants sur le plan anthropique. Si elles ne sont pas correctement éliminées, elles peuvent engendrer une pollution de l'eau et du sol, perturber les cycles écologiques et présenter des risques majeurs pour l'environnement.

III.1.2. Caractéristiques des cendres volantes

- *Propriétés chimiques*

Les propriétés chimiques des cendres volantes sont fortement influencées par les propriétés du charbon brûlé et par les techniques de manipulation et de stockage. Il existe essentiellement deux types de cendres volantes, classés selon la composition chimique [29].

Les cendres de classe C sont généralement issues de charbons sous-bitumineux et se composent principalement de verre d'alumino-sulfate de calcium, de quartz, d'aluminate tricalcique et de chaux libre (CaO). Les cendres de classe C sont également appelées cendres volantes riches en calcium car elles contiennent généralement plus de 20% de CaO.

Les cendres de classe F proviennent généralement de charbons bitumineux et d'antracite et consistent principalement en un verre d'alumino-silicate, avec du quartz, de la mullite et de la magnétite. Les cendres volantes de classe F ou à faible teneur en calcium contiennent moins de 10% de CaO.

En Général, les cendres contenant plus de 70% en poids de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ et ayant une faible teneur en chaux sont définies comme appartenant à la classe F, tandis que celles ayant une teneur en $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ comprise entre 50% et 70% en poids et une teneur élevée en chaux appartiennent à la classe C [30].

- *Propriétés physiques*

Les cendres volantes sont constituées de fines particules poudreuses de forme principalement sphérique, pleines ou creuses, et principalement vitreuses (amorphe). La matière carbonée dans

les cendres volantes est composée de particules angulaires. La couleur des cendres volantes peut varier du brun crème au gris noir, en fonction de la quantité de carbone imbrûlé dans les cendres. Elles sont produites sous forme de fines particules d'une taille comprise entre 1-500 μm et présentent une distribution granulométrique trimodale [31], dont la majeure partie est inférieure à 75 μm . La densité des cendres volantes varie généralement entre 2,1 et 3,0, tandis que leur surface spécifique peut varier entre 170 et 1 000 m^2/kg [32]. La Figure I.A.7 présente une micrographie des cendres volantes.

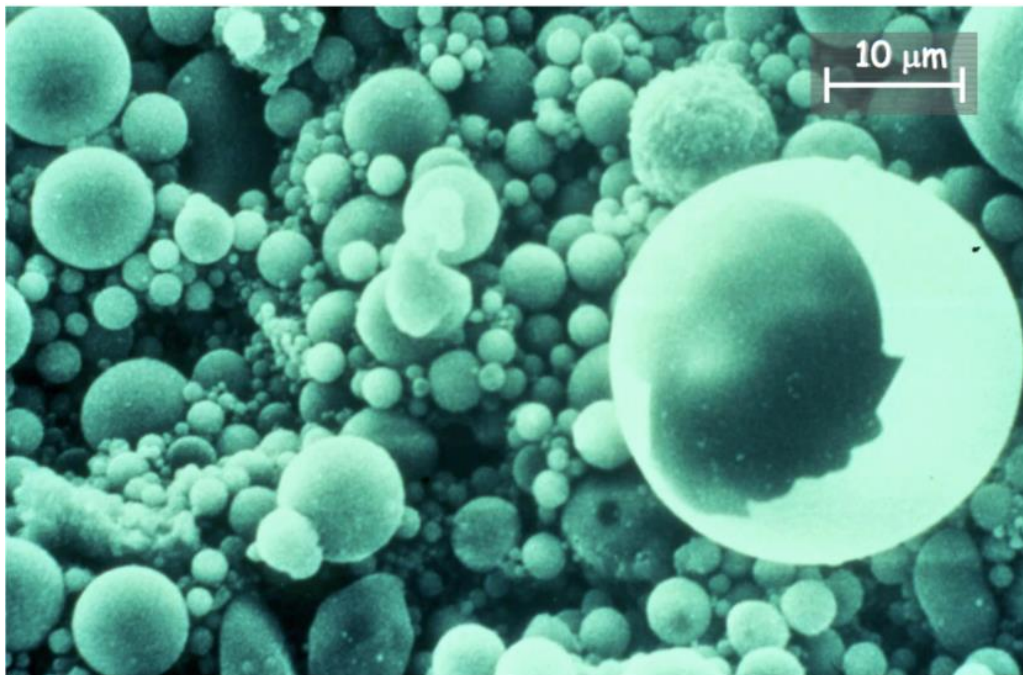


Figure I.A.7. Micrographie MEB des cendres volantes

III.1.3. Utilisation des cendres volantes

Les cendres volantes sont utilisées au niveau de la construction de bâtiments. En effet, les cendres volantes sont employées comme ajout cimentaire pour remplacer partiellement le ciment (jusqu'à 50% actuellement, 17% en moyenne au Canada) dans la fabrication du béton. Elles permettent d'augmenter la durabilité, l'imperméabilité et la résistance chimique du béton. Elles augmentent la plasticité du mélange et réduisent la quantité d'eau nécessaire pour assurer son ouvrabilité. Il est également possible de fabriquer des briques à base de cendres volantes. Le principal intérêt de l'utilisation des cendres volantes est de réduire l'empreinte environnementale du béton en diminuant la proportion de ciment utilisé. La production d'une tonne de ciment produit une tonne de CO_2 . Leur utilisation permet aussi de réduire la quantité

de déchets issue de la combustion du charbon. Les cendres volantes trouvent également différentes applications dans de nombreux domaines présentés dans la Figure I.A.8.

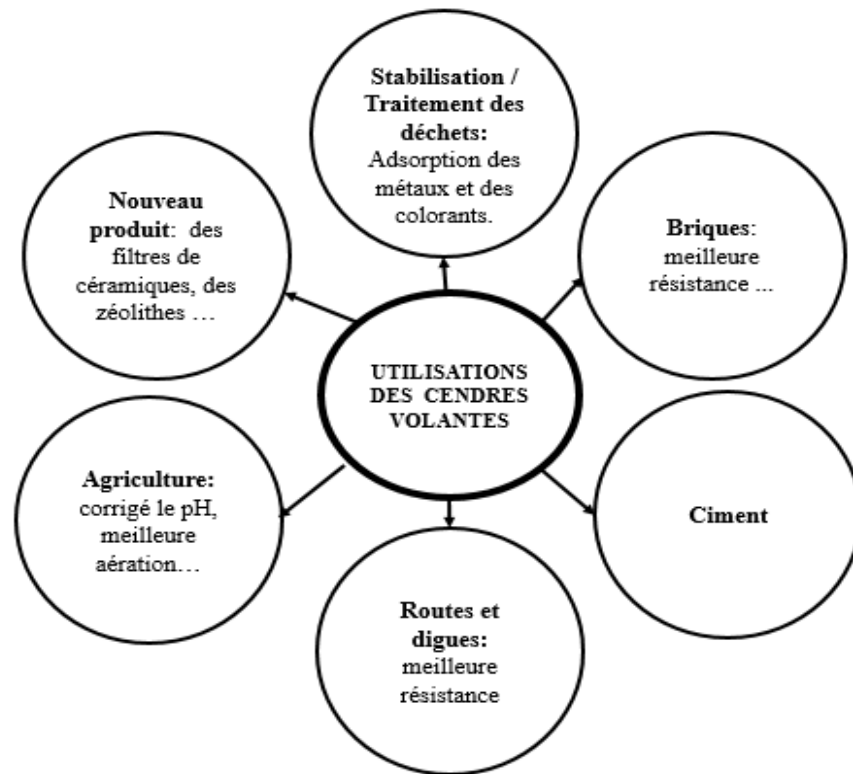


Figure I.A.8. Utilisation des cendres volantes [33]

III.2. Kaolin

Le nom kaolin est dérivé du terme chinois "Kauling" qui signifie haute crête, le nom d'une colline près de Jauchau Fu, en Chine, où ce matériau a été extrait il y a plusieurs siècles pour la fabrication des matériaux céramiques [34]. Le kaolin est une argile molle, de couleur blanche, terreuse et formée par la décomposition des minéraux silicatés par altération chimique. Ce matériau naturel est composé d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, c'est à dire un feuillet T et un feuillet O (T/O ou 1/1). Un modèle de kaolinite est illustré sur la figure I.A.9 [35]. Sur cette figure, la kaolinite est représentée par un aluminosilicate en couches 1:1. Chaque couche contient un feuillet de SiO_4 à coordination tétraédrique connecté à un feuillet de AlO_6 à coordination octaédrique. Ce matériau naturel présente un système cristallographique triclinique de groupe spatial P (C1). En conséquence, une structure lamellaire de kaolin peut être observée en microscopie électronique à balayage (MEB), comme illustré à la figure I.A.10.

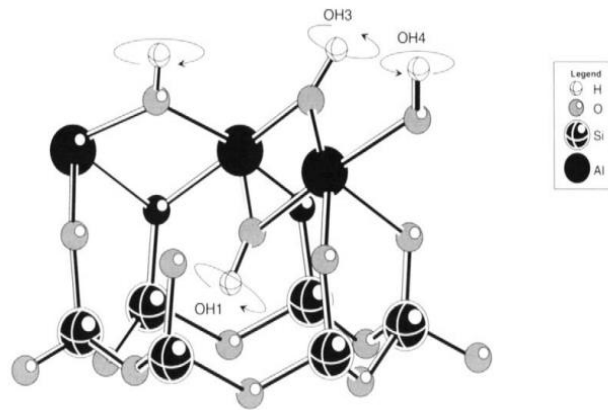


Figure I.A.9. Structure chimique de kaolin [35]

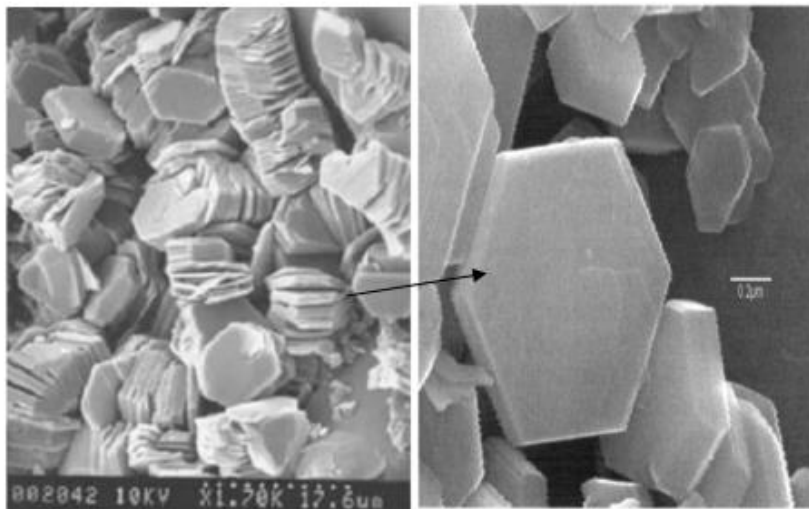


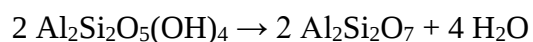
Figure I.A.10. Micrographie MEB du kaolin [35]

III.3. Métakaolin

III.3.1. Généralités sur le métakaolin

Le métakaolin est un matériau à base d'aluminosilicate activé thermiquement, il est obtenu par calcination d'une argile de type kaolinite à une température comprise entre 650 à 800 °C [15]. Cette argile naturelle contient de la kaolinite, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ et des traces de silice et d'autres minéraux. Les ions hydroxyles qui existent dans la structure de kaolin sont fortement liés à la structure de l'aluminosilicate, de sorte que seul un traitement thermique à des températures supérieures à 550 °C peut les éliminer. Lorsqu'un matériau structuré à grandes couches telle que la kaolinite est soumis à un traitement thermique intensif (850 °C), le matériau subit une série de transformations qui améliorent sa réactivité ultérieure avec des agents chimiques donnés. À environ 600 °C, la kaolinite perd la majeure partie de sa cristallinité. Sa structure

minérale d'origine se désorganise, formant le métakaolin. Ce dernier possède une structure partiellement ordonnée qui ne peut pas se réhydrater en présence d'eau. La réaction de déshydroxylation exothermique est représentée par l'équation [36]:



La grande réactivité du métakaolin est liée à l'état de désorganisation de sa structure cristalline (réseau) aux différentes températures [37].

Les propriétés de métakaolin dépendent aussi de plusieurs autres facteurs:

- La cristallinité: Une kaolinite bien cristallisée donne après amorphisation une métakaolinite moins réactive [38];
- La température de calcination: Une température de calcination autour de 700 °C conduit à un matériau très réactif [38,39];
- La granularité: Les particules de petite taille confèrent une grande surface spécifique et par conséquent une grande réactivité [40].

III.4. Solution activatrice alcaline

Les solutions alcalines (solution activatrice) utilisées pour la synthèse des géopolymères, sont des mélanges d'hydroxydes alcalins (NaOH ou KOH) avec le silicate de sodium ou de potassium (Na_2SiO_3 , K_2SiO_3). Des travaux ont montré que la réaction de géopolymérisation est plus rapide lorsque la solution alcaline contient le silicate de sodium ou de potassium comparée à celle ne contenant que l'hydroxyde alcalin [21]. De même l'utilisation d'une solution d'hydroxyde de sodium par rapport à celle d'hydroxyde de potassium favorise la géopolymérisation et améliore la résistance à la compression des géopolymères [41].

IV. Application des géopolymères

Actuellement, les géopolymères font l'objet de recherches prometteuses en raison de leur stabilité thermique et chimique exceptionnelles, leurs excellentes propriétés mécaniques, leurs grandes capacités de rétention et d'encapsulation des polluants organiques et inorganiques [15–17].

Les applications des géopolymères, ont été développées depuis 1972 en France, en Europe et aux Etats-Unis. Les domaines d'utilisation des matériaux géopolymères dépendent du rapport atomique Si/Al dans la structure du polysilicate. La figure I.A.11 résume les applications et

les domaines d'utilisation des géopolymères selon le rapport atomique Si/Al [21]. Les principales applications des géopolymères sont les suivantes :

1. Composites résistant au feu,
2. Panneaux et murs isolés,
3. Artéfacts en pierre,
4. Panneaux géopolymères expansés pour l'isolation thermique,
5. Matériaux de construction,
6. Carreaux de céramique à faible énergie,
7. Articles réfractaires,
8. Réfractaire aux chocs thermiques,
9. Application de fonderie d'aluminium,
10. Ciment et béton géopolymères,
11. Applications high-tech ignifuges, intérieur d'avion, automobile (Anti-feu),
12. Systèmes de résine de haute technologie,
13. Encapsulation des polluants organiques et inorganiques...

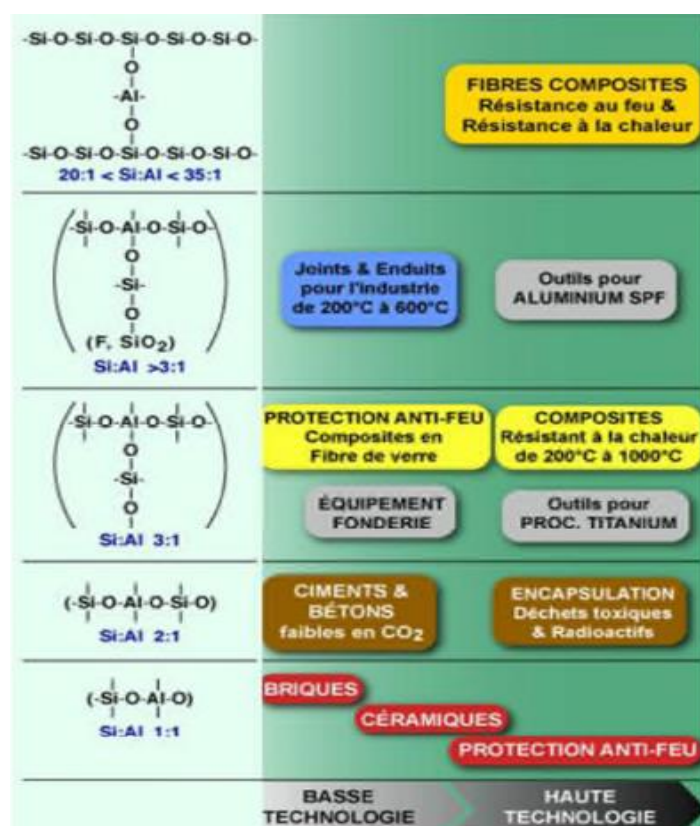


Figure I.A.11. Applications des géopolymères en fonction du ratio Si/Al dans la structure poly(sialate)

Nous allons par la suite procéder à une revue bibliographique relative aux deux applications étudiées dans le cadre de ce travail de recherche, à savoir l'application des géopolymères dans le génie civil pour l'élaboration de ciment, mortier et béton géopolymères, ainsi que dans le domaine environnemental pour l'adsorption et l'encapsulation de polluants [15–17].

IV.1. Application des géopolymères en génie civil

Les géopolymères sont des matériaux qui combinent les propriétés des polymères, des céramiques et des ciments. De nos jours, les études sur les géopolymères suscitent un intérêt croissant, car ils peuvent constituer des alternatives prometteurs aux polymères organiques et aux ciments portland dans diverses applications. Cet intérêt est dû à leurs excellentes propriétés mécaniques et thermiques. En effet, les géopolymères possèdent des résistances à la compression et à la flexion exceptionnellement élevées, ainsi que des hautes stabilités thermique et chimique leur conférant des résistances au feu et aux milieux agressifs.

➤ Propriétés mécaniques

Xu et Van Deventer [41] ont étudié la géopolymérisation de quinze minerais naturels de composition et de minéralogie différente. La solubilité des minéraux dans la solution alcaline de silicate semble avoir une influence directe sur la résistance à la compression du géopolymère, plus le solide est soluble, plus le géopolymère est résistant. De plus, tous les minéraux se dissolvent par un mécanisme de paires d'ions, la cinétique et l'avancement de la dissolution dépendent des espèces cationiques dans la solution alcaline et de leur concentration. Cette étude a également montré que la résistance à la compression des géopolymères est influencée par des facteurs tels que : le pourcentage de CaO et de K₂O, le rapport molaire Si/Al dans les minéraux, le type de solution alcaline (NaOH ou KOH) et de la solution activatrice.

Duxson [42] a étudié l'évolution des propriétés mécaniques et de la microstructure des géopolymères à base de métakaolin pour des rapports Si/Al compris entre 1,15 et 2,15. Il obtient la plus haute résistance à la compression pour un rapport Si/Al égal à 1,90. Les analyses microstructurales montrent que les matériaux présentent une porosité importante et sont peu structurés pour $\text{Si/Al} \leq 1,40$, tandis que pour $\text{Si/Al} \geq 1,65$, les matériaux ont des pores de l'ordre du micron et sont plus homogènes.

De Silva et al. [43], ont montré que le temps de prise augmente avec l'augmentation du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Cette étude a également montré que le ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a une grande influence sur la réaction de polycondensation et par conséquent sur la résistance mécanique. En effet, une

augmentation du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ conduit à une augmentation des résistances mécaniques des géopolymères (Figure I.A.12).

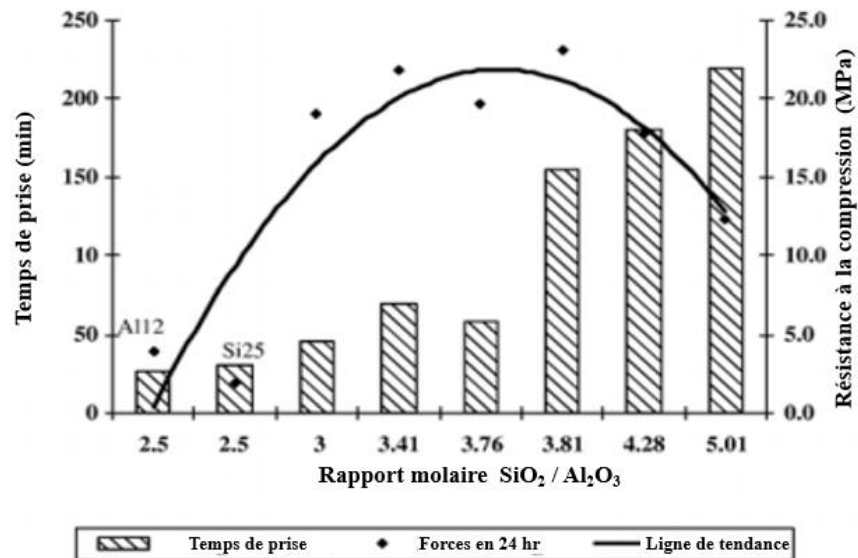


Figure I.A.12. Variation du temps de prise finale et de la résistance à la compression à 24 h en fonction du rapport molaire $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ [43]

Le travail de Rovnanik [19] a montré que l'augmentation de la température de durcissement améliore les résistances à la compression et à la flexion des géopolymères après 1, 3, 7 et 28 jours (Figure I.A.13).

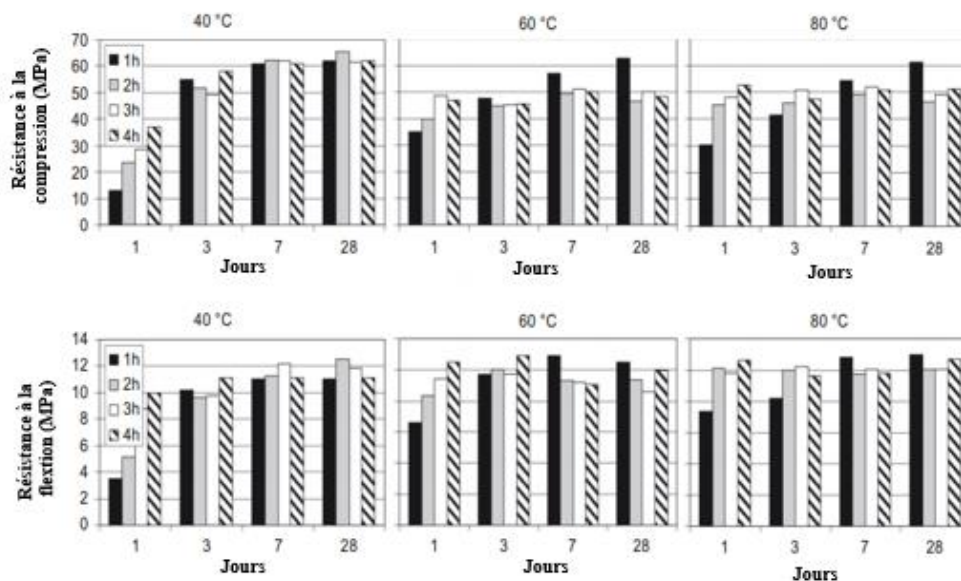


Figure I.A.13. Influence de la température sur les résistances à la compression et à la flexion des géopolymères à 1, 3, 7 et 28 jours [19]

Abdul Rahim et al [44] ont étudié l'effet de la nature de la solution alcaline (NaOH et KOH) sur les propriétés mécaniques des géopolymères à base de cendres volantes. La figure I.A.14 représente la résistance à la compression en fonction du temps de durcissement (en jours) pour différents activateurs et températures. Il ressort de ses travaux que les résistances maximales sont obtenues en utilisant l'hydroxide de sodium NaOH 12M comme solution alcaline.

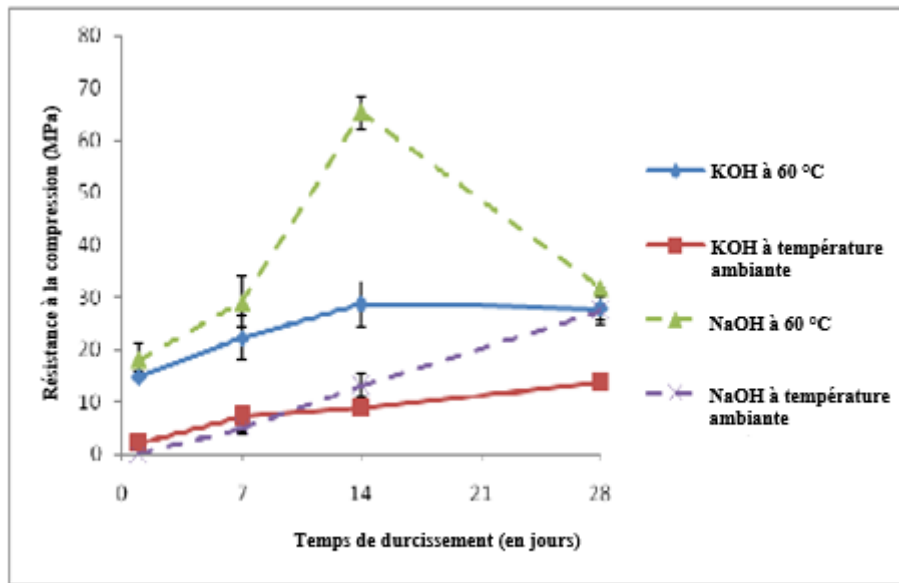


Figure I.A.14. Résistances à la compression en fonction du temps de durcissement (en jours) pour différents activateurs et températures de durcissement

➤ Propriétés électriques

Les propriétés électriques en fonction de la fréquence, illustrées à la figure I.A.15, ont été mesurées par Hanjitsuwan et al. [16] pour des pâtes géopolymères à base de cendres volantes élaborées avec des solutions alcalines de NaOH à différentes concentrations (8-18M). On remarque une diminution des constantes diélectriques (Figure I.A.15.a) et une augmentation des conductivités électriques (Figure I.A.15.b) avec l'augmentation de la fréquence. Les résultats montrent également que la concentration de NaOH a une influence significative sur les propriétés électriques de la pâte géopolymère.

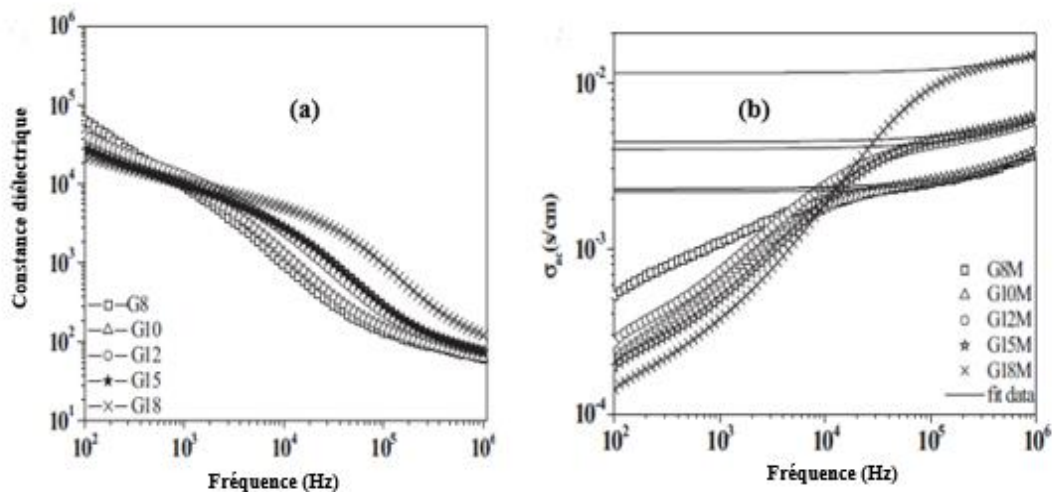


Figure I.A.15. Propriétés électriques du FAGP pour diverses concentrations de NaOH. (a) constante diélectrique, (c) conductivité [16]

➤ Propriétés thermiques

Les géopolymères ont une faible conductivité thermique et n'émettent pas de vapeurs toxiques lorsqu'ils sont chauffés. Les bétons géopolymères sont l'un des matériaux de construction les plus résistants aux températures élevées. En effet, le béton géopolymère possède un réseau poreux qui favorise l'évacuation de la vapeur interne produite pendant le chauffage [45]. En effet, l'emprisonnement de la vapeur à l'intérieur de la matrice cimentaire exerce une forte pression entraînant l'éclatement du béton ordinaire à base de ciment portland.

Fan et al [46] ont étudié les effets du rapport eau/cendres volantes et des modes de durcissement et de refroidissement sur les résistances à la compression et les propriétés thermiques des géopolymères préparés à base de cendres volantes de classe F, de KOH et de Na_2SiO_3 . Les résultats montrent que:

- les résistances à la compression des échantillons de géopolymères durcis dans des conditions appropriées avec des rapports eau / cendres compris entre 0,2 et 0,35 sont supérieurs à 80 MPa. La résistance la plus élevée (110 MPa) est atteinte pour un rapport eau / cendres égal à 0,2.
- Les résistances résiduelles des échantillons de géopolymère ayant un rapport eau / cendres égal à 0,2 est de 96 MPa après un traitement thermique à 500 °C et de 12 MPa après un traitement thermique à 800 °C.

➤ Durabilité des géopolymères

Plusieurs études ont montré que les géopolymères présentent une meilleure durabilité dans des milieux agressifs tels que les bases, les acides, les sulfates et l'eau de mer, par rapport aux matériaux à base de ciment.

Škvára et al [47] ont étudié la durabilité des matériaux géopolymères préparés à partir de cendres volantes et d'activateurs alcalins. Ces matériaux sont immergés dans des solutions de MgSO_4 , Na_2SO_4 et NaCl pendant 600 jours (Figure I.A.16). Les résultats de cette investigation montrent que les matériaux à base de cendres volantes activées par une solution alcaline possèdent une excellente durabilité dans les environnements agressifs.

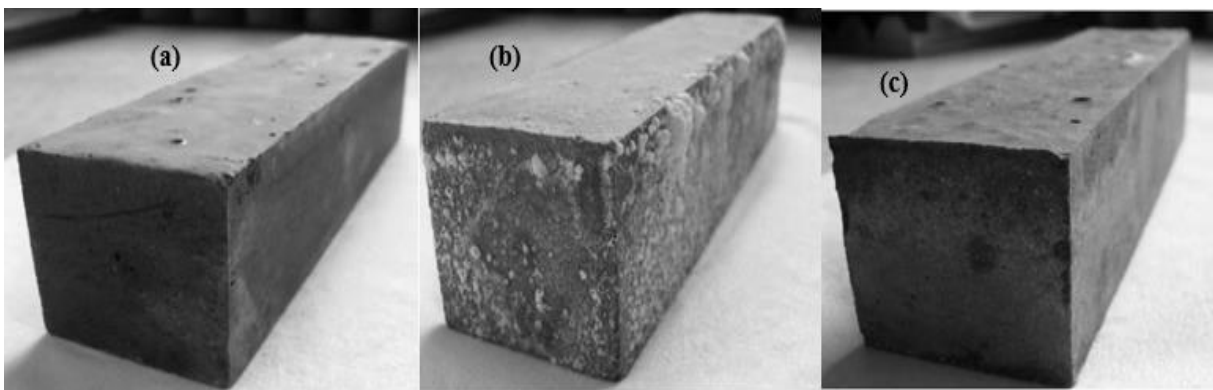


Figure I.A.16. Les géopolymères (éprouvette $4 \times 4 \times 16$ cm) après 600 jours d'immersion dans les solutions de NaCl (a), Na_2SO_4 (b) et MgSO_4 (c) [47]

Jin et al [48] ont étudié l'effet des pH élevés sur la résistance à la compression des géopolymères à base des cendres volantes et du métakaolin. La figure I.A.17. montre qu'après immersion dans des solutions alcalines de pH 9,0, 11,0 et 13,0 pendant 5, 10, 15, 20, 25 et 30 jours, les résistances à la compression des géopolymères à base de cendres volantes et du métakaolin présentent de légères fluctuations par rapport aux valeurs moyennes et sont comprises entre 37 et 45 MPa. Les résistances à la compression sont de l'ordre de 40 MPa après une immersion dans des solutions alcalines pendant 30 jours. On en déduit que l'alcalinité du milieu d'immersion a peu d'effet sur les résistances des géopolymères à base de cendre volante et du métakaolin.

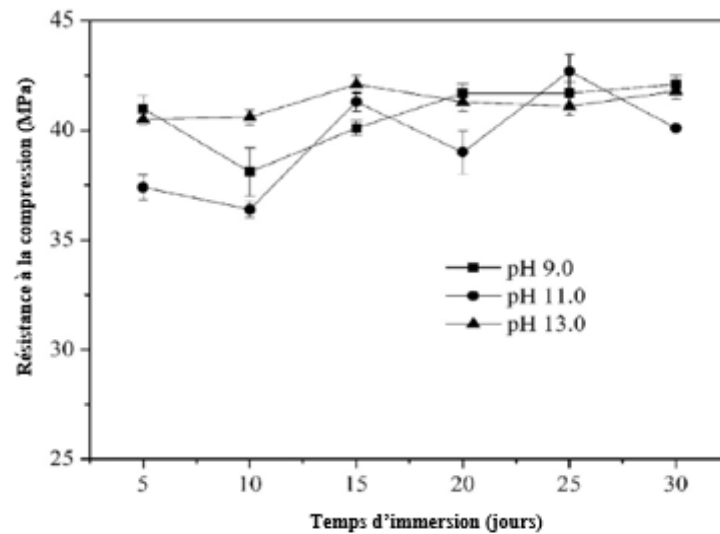


Figure I.A.17. Effet de l'alcalinité sur les résistances à la compression des géopolymères à base des cendres volantes et du métakaolin [48]

IV.2. Application des géopolymères en génie de l'environnement

Les géopolymères peuvent être utilisées dans le traitement des eaux usées en raison de la présence dans leur composition chimique des composés chimiques possédant des propriétés adsorbantes, à savoir l'alumine, la silice, l'oxyde ferrique, l'oxyde de calcium, l'oxyde de magnésium, ainsi que de ses propriétés physiques telles que la répartition granulométrique et la surface.

Aujourd'hui, les métaux lourds et les colorants sont les polluants les plus graves sur la santé humaine et l'écosystème. L'élimination des polluants inorganiques et organiques existant dans des solutions aqueuses est couramment effectuée par plusieurs procédés tels que la précipitation chimique, l'extraction au solvant, l'échange d'ions, l'osmose inverse et l'adsorption, etc... Parmi ces procédés, le procédé d'adsorption peut être une technique simple et efficace pour éliminer les polluants organiques et inorganiques. Parmi les adsorbants les plus utilisés dans le processus d'adsorption, les géopolymères, car ils ont été largement utilisés comme adsorbant à faible coût pour l'enlèvement des métaux lourds et des colorants synthétiques. Plusieurs chimistes ont rapporté l'utilisation des cendres volantes comme un matériau de base pour élaborer des géopolymères, pour éliminer les colorants dans des influents industriels. Li et al [49] ont rapporté l'utilisation des géopolymères à base cendres volantes pour traitement d'un milieu aqueux contaminé par un colorant organique.

Autre coté, Novais et al [50] ont signalé le potentiel de géopolymère à base de biomasse comme adsorbant pour éliminer le bleu de méthylène dans la solution aqueuse. Dans un autre travail, L'adsorption de colorant de textile à partir de solutions aqueuses utilisant des géopolymères à base des matériaux riches en aluminosilicates comme adsorbants a été examinée [12].

L'utilisation des géopolymères à base de métakaolin pour enlever les polluants a été signalée par plusieurs chercheurs. Fumba et al [51] ont étudié l'élimination d'un colorant anionique par plusieurs adsorbants, les résultats de ce travail montre que, les capacités d'adsorption de 1,247, 3,076 et 0,339 mg/g de colorant orange de méthylène (OM) ont été obtenues à l'aide d'adsorbants à faible coût tels que le kaolinite, métakaolinite et géopolymère à base de métakaolinite, respectivement.

Dans un autre travail, Al-Mashaqbeh et al [52], se sont intéressés particulièrement aux polluants organiques pour préparer des géopolymères à base de métakaolin.

Dans le domaine de traitement des déchets inorganiques, Vu et Gowripalan [53], ont effectué une synthèse bibliographique en présentant les différents travaux publiés en relation avec l'immobilisation des métaux lourds par les géopolymères. Onutai et al [54], de ses côté, ont orienté ses travaux essentiellement vers l'adsorption de quatre métaux lourds (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} et Ni^{2+}) sur des géopolymères. A travers les résultats publiés, ils ont montré que l'adsorption de Pb^{2+} est beaucoup plus importante par rapport aux autres polluants inorganiques selon l'ordre séquentiel suivant : $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$.

Dans un autre travail, Novais et al [55], ont formé des géopolymères par 2/3 de métakaolin et 1/3 des cendres volantes avec des rapports massiques de H_2O_2 pour adsorber le plomb dans des solutions aqueuses. Ils ont confirmé que l'adsorption de ce polluant sur la surface de ce matériau avec une capacité d'adsorption est 6,34 mg (Pb^{2+} /gramme). La figure I.A.18 montre l'adsorption de plomb à la surface de géopolymère.

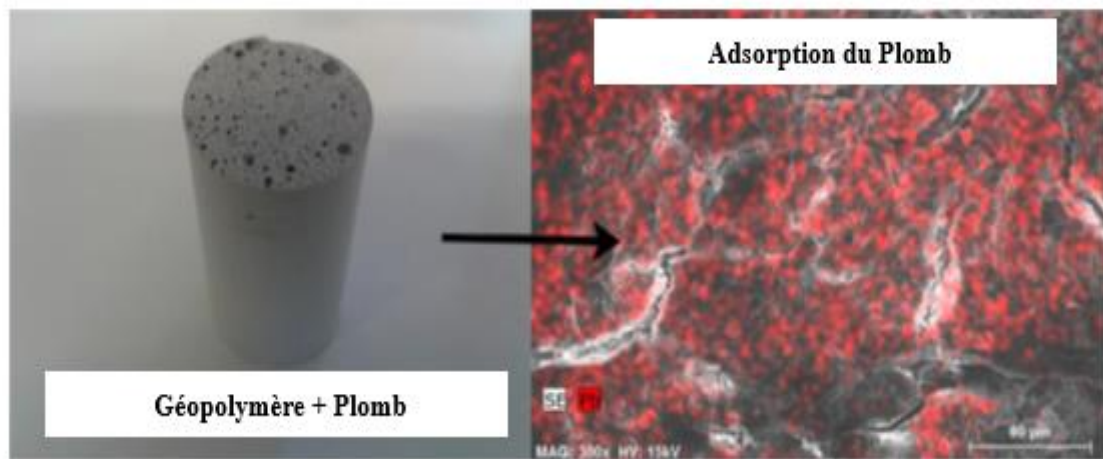


Figure I.A.18. EDS de géopolymère après adsorption de Pb^{2+} [55]

Après avoir rappelé des généralités sur les géopolymères, nous allons dans ce qui suit présenter un aperçu sur les colorants synthétiques et sur l'adsorption en système statique «Batch» et dynamique «Colonne».

B- Généralités sur les colorants synthétiques et sur l'adsorption en système statique «Batch» et dynamique «Colonne»

Une grande variété de polluants organiques (colorants résiduels) est rejetée dans l'environnement par différentes activités industrielles telles que les industries du papier, de la tannerie, de blanchiment, de textile, pharmaceutiques etc [56]. Il existe actuellement 100 000 colorants dans le commerce, les colorants azoïques représentent environ 70% du poids de ces colorants. Plus d'un million de tonnes de colorants sont fabriqués chaque année, dont 50% sont des colorants textiles [57]. Selon une estimation, 10% de colorants sont perdus lors du procédé de coloration et 20% sont rejetés dans les milieux récepteurs sans aucun traitement générant ainsi la pollution de l'environnement [58].

Parmi les colorants organiques les plus utilisés dans l'industrie, on trouve le bleu de méthylène (BM) ou le bleu de base 9. C'est un colorant cationique hydrosoluble qui peut avoir des effets très néfastes sur la santé des êtres vivants tels que des difficultés respiratoires, vomissements, diarrhée, nausée et également sur le milieu aquatique. De nos jours, différentes technologies sont disponibles pour la dépollution des eaux usées, telles que le traitement biologique, les méthodes biochimiques, la séparation par membrane, l'échange d'ions, l'ultrafiltration, l'adsorption et autres techniques.

Parmi les procédés physico-chimiques, l'adsorption est considérée comme l'une des techniques les plus efficaces et les plus économiques dans le traitement de l'eau et des eaux usées, du fait de sa flexibilité, sa simplicité de conception, son coût relativement faible, son insensibilité aux polluants toxiques et sa facilité d'utilisation [57].

Dans cet axe, nous allons présenter, des généralités sur les propriétés des colorants synthétiques, leurs impacts sur l'environnement ainsi que sur les techniques classiques de rétention des polluants organiques et particulièrement l'adsorption que nous avons utilisé dans ce travail de thèse pour la dépollution d'un milieu aqueux pollué par un colorant textile.

I. Généralités sur les colorants synthétiques

I.1. Définitions et aperçu historique

Les colorants sont des substances colorées conçues pour donner aux matériaux tels que les tissus, les papiers ou tous les matériaux colorables une teinte. Les colorants sont utilisés par l'homme depuis plus de mille ans pour diverses applications. A cette époque, les colorants étaient généralement produits à petite échelle à partir de substances naturelles tels que les insectes ou les plantes connus sous le nom de colorants naturels. Cependant, l'inconvénient majeur des colorants naturels est leur production limitée, leur coût élevé et leur faible résistance

au lavage et l'exposition au soleil. Les colorants synthétiques n'ont été découverts que récemment et leur production à grande échelle a commencé en raison de l'augmentation de la demande en colorants. En 1856, WH Perkins inventa une vaste gamme de colorants synthétiques avec une panoplie de couleurs et de tons pour de nombreuses applications [59]. Cette invention a résolu le problème de la disponibilité des colorants, cependant, l'utilisation massive des colorants a engendré la pollution des milieux récepteurs (lacs, rivières) par les eaux résiduaires colorées rejetées par les unités industrielles.

I.2. Classification des colorants synthétiques

La classification des colorants synthétiques peut être faite selon le domaine d'utilisation (classification tinctoriale) ou leur composition chimique (classification chimique).

Le classement par méthodes et domaines d'applications repose sur la nature du groupe d'auxochrome. Alors que, le classement des colorants d'après leur structure chimique, se base essentiellement sur la nature du groupe chromophore. Le tableau (I.B.1) présente une liste des principaux groupements chromophores classés par intensité croissante et le tableau (I.B.2) regroupe les colorants synthétiques selon les deux types de classification [60].

Tableau I.B.1. Les principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [61]

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

Tableau I.B.2. Classification des colorants synthétiques

CLASSIFICATION TINCTORIALE	CLASSIFICATION CHIMIQUE
Colorants à mordant	Colorants azoïques
Colorants acides	Colorants indigoïdes
Colorants basiques	Colorants anthraquinoniques
Colorant métallifères	Colorants xanthine
Colorants directs	Colorants nitrés et nitrosés
Colorants au soufre	Colorants phtalocyanines
Colorant de cuve	Colorants triphénylméthanés
Colorants réactifs	
Colorants azoïques insolubles	
Colorants dispersés	
Pigments	

I.3. Impacts sur l'environnement et la santé humaine

La production et l'utilisation industrielles en grandes quantités de colorants ont augmenté la quantité des eaux résiduelles colorées rejetées dans l'environnement. Ces rejets à la biodégradation et posent divers problèmes à l'écosystème et à la santé humaine.

I.3.1. Impact sur la santé humaine

Les effluents de l'industrie sont riches en colorants et en produits chimiques, dont certains sont non biodégradables, cancérogènes et représentent une menace majeure pour la santé et l'environnement.

Il est à noter que certains colorants sont mutagènes. Par exemple, Les colorants azoïques qui pénètrent dans l'organisme par ingestion peuvent être métabolisés en amines aromatiques par les azoréductases des micro-organismes intestinaux [62]. Les colorants nitrosés peuvent être métabolisés par les nitroredutases produites par les mêmes microorganismes. Les enzymes hépatiques des mammifères et d'autres organisations peuvent également catalyser le clivage réducteur de la liaison azoïque et la nitro réduction du groupe nitro. Dans les deux cas, si des N-hydroxylamines sont formées, ces composés sont capables de causer des dommages à l'ADN [62,63].

I.3.2. Impact sur l'environnement

Les émissions de colorants provenant d'activités industrielles sont une cause majeure de dégradation de la qualité de l'eau. Dans ce contexte, les pays en développement déversent la plus grande quantité des rejets textiles dans les lacs, les rivières et les mers.

Une étude effectuée sur le recoupement des DL50 (la mort de 50% d'espèces animales) avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques, les plus toxiques, sont les colorants azoïques et cationiques [64].

Ces colorants azoïques sont de nature complexe et se sont révélés cancérogènes en cas de clivage réducteur. Ces colorants sont capables d'altérer les propriétés physiques et chimiques du sol, de détériorer les milieux aquatiques et d'endommager la faune et la flore. Il a été observé que la nature toxique des colorants provoque la mort des microorganismes des sols, ce qui affecte leur productivité agricole [65,66].

I.4. Procédés de traitement pour l'élimination des colorants

La présence d'une infime quantité de colorants azoïques dans l'eau (<1 ppm) est très visible [65] et affecte l'aspect esthétique, la transparence de l'eau ainsi que la solubilité des gaz dans l'eau. La présence de colorants réduit la pénétration de la lumière dans l'eau induisant une diminution de l'activité photosynthétique et provoquant ainsi un déficit en oxygène et une déstabilisation

des cycles biologiques du biote aquatique. De nombreux colorants azoïques sont toxiques et mutagènes, ce qui signifie qu'ils peuvent avoir des effets aigus à chroniques sur les organismes, en fonction du temps d'exposition et de la concentration en colorant azoïque [67].

Pour ce faire, Plusieurs procédés de traitement primaire, secondaire et tertiaire classés en traitements chimiques, physiques et biologiques ont été utilisés pour traiter les effluents des industries.

En plus de ces traitements, des méthodes de prétraitement sont utilisées et sont classées également en trois classes principales: (i) méthode biologique, (ii) méthode chimique et (iii) méthode physico-chimiques. Ces divers procédés de prétraitement ont été développés et appliqués à l'échelle industrielle tels que la floculation, la coagulation chimique, la sédimentation, l'ozonation, l'adsorption, la biorestauration, etc. [68]. Le tableau I.B.3 résume les différentes techniques de traitement ainsi que leurs avantages et leurs inconvénients.

Tableau I.B.3. Techniques de traitement : avantages et inconvénients [69]

TECHNIQUES DE TRAITEMENT	AVANTAGES	INCONVENIENTS
METHODES CHIMIQUES		
Ozonation	Pas de production de boues. Bonne capacité de traitement Elimination d'une grande variété de polluants métalliques et de colorants	Coût opérationnel est très élevé, la Temps de demi-vie est court (20 min). Produit relativement cher
Photochimie	Coût opérationnel faible Procédé économiquement abordable	Investissement de base relativement élevé ; Formation de sous-produits
Réactif de fenton	Réactif à bas prix Procédure efficace	Forte production de boue
Précipitation	Mise en œuvre relativement Faible	Production de boue importante
Peroxyde d'hydrogène	Coût très abordable	Stabilité à l'eau pur, Nécessité d'utiliser un catalyseur
METHODES BIOLOGIQUES		
Dégradation anaérobie	Sous-produits utilisés comme ressources énergétiques.	Faible rendement en méthane et en sulfure d'hydrogène.

Dégradation aérobie	Coût opérationnel faible Procédé efficace pour éliminer les colorants azoïques.	Difficulté pour avoir un environnement approprié pour la croissance des micro-organismes Processus très lent.
METHODES PHYSICO-CHIMIQUES		
Adsorption	Haute capacité d'adsorption pour tous les colorants et les métaux lourds.	Faible surface pour certains adsorbants, coût élevé des adsorbants, Nécessité de régénérer l'adsorbant
Échange d'ions	Aucune perte d'absorbants, Bonne capacité d'élimination d'une grande variété de polluants métalliques et de colorants	Procédé non efficace pour les colorants dispersés Nécessité de régénérer la résine; Coût des solvants de régénération élevé
Coagulation électrocinétique	Économiquement faisable.	Besoin de traitements supplémentaires par floculation et filtration et production de boues.
Filtration membranaire	Efficace pour tous les colorants avec des effluents de haute qualité.	Convient au traitement de faibles volumes et à la production de boues.

Comme nous l'avons rappelé tout au long de cet axe, la contamination des eaux par des polluants organiques et inorganiques est devenue, de nos jours, un enjeu important. Parmi les techniques les plus utilisées et faciles à mettre en œuvre pour le traitement des eaux usées. L'adsorption apparaît comme une technique de choix pour ce type d'application. Cette opération présente l'avantage d'être moins coûteuse, de simplicité d'utilisation et plus facile à régénérer les matériaux utilisés après l'utilisation. Pour cela, nous allons choisir la technique d'adsorption en système batch et colonne.

II. Adsorption en système statique (Batch)

II.1. Généralité

Le terme adsorption désigne l'accumulation d'adsorbat (liquide ou gaz) à la surface d'adsorbant (solide).

Il existe deux types de processus d'adsorption: l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption.

Dans le cas de l'adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement grâce aux forces de Van der Waals et aux forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadrupole pour les adsorbants ayant une

structure ionique. 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).

Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible.

L'adsorption chimique se caractérise par la formation d'une couche monomoléculaire (monocouche) sur la surface de l'adsorbant, tandis que l'adsorption physique implique généralement la formation d'une multicouche épaisse à la surface [70]. Le tableau I.B.4 regroupe les principales différences entre la chimisorption et la physisorption.

Tableau I.B.4. Comparaison entre les deux types d'adsorption [70]

	Physisorption : Adsorption physique	Chimisorption : Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	Faible généralement comprise entre 20 et 40 kJ mol ⁻¹	Haute de l'ordre de 40-4000 kJ mol ⁻¹
Type de liaison	Van der Waal	liaison chimique ou ionique
Reversibilité	réversible	irréversible
Température	Faible	haute température
Type de couche	couches multimoléculaires	couches monomoléculaires

II.2. Mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption consiste à transférer l'adsorbat de la phase liquide vers les sites actifs de la phase solide appelé adsorbant. Il peut être décomposé principalement en quatre étapes (Figure I.B.1).

Etape 1: Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers la couche limite située au voisinage de la surface de l'adsorbant (Très rapide).

Etape 2: Diffusion du soluté à travers le film liquide vers la surface d'adsorbant (Rapide).

Etape 3: Transfert de l'adsorbat dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs (Lente).

Etape 4: Interaction d'adsorbat au contact des sites actifs (Très rapide).

- 1: Diffusion au sein de la phase liquide
- 2: Transfer à travers le film externe liquide
- 3: Diffusion intra-particulaire
- 4: adsorption sur les sites actifs

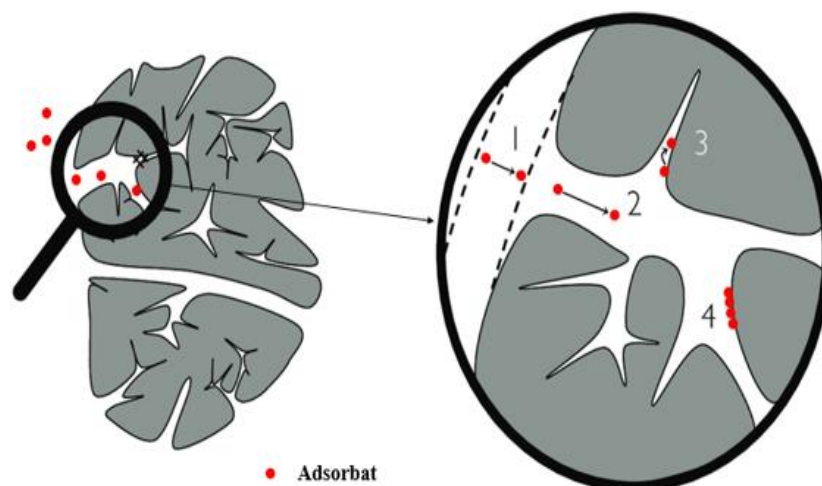


Figure I.B.1. Mécanisme de l'adsorption sur les solides poreux

II.3. Facteurs influençant le processus d'adsorption

Les facteurs qui influent sur l'efficacité de l'adsorption comprennent l'interaction adsorbant-adsorbant, le rapport adsorbant sur adsorbant, la granulométrie des particules de l'adsorbant, la température, le pH de la solution, la concentration initiale de l'adsorbant et le temps de contact adsorbant-adsorbant.

Effet de la taille des particules

Des études sur la diffusion intra-particulaire montrent que la taille des particules de l'adsorbant influence fortement le taux d'adsorption [71]. D'une part, L'augmentation de la taille des particules diminue la diffusion de l'adsorbant à la surface d'adsorbant, Par contre, la diminution de la taille de la particule de l'adsorbant implique une surface beaucoup plus grande avec une diffusion plus grande de l'adsorbant à l'intérieur de la surface d'adsorbant et une efficacité d'adsorption beaucoup plus grande par rapport à la même masse de particules plus grosses [72].

Effet du pH

L'un des facteurs les plus importants affectant la capacité d'adsorption dans le traitement des eaux usées est le pH de la solution. L'efficacité de l'adsorption dépend du pH de la solution, car la variation du pH entraîne une variation du degré d'ionisation de la molécule d'adsorbant et des propriétés de surface de l'adsorbant [73].

Effet de la concentration initiale de soluté

Le taux d'adsorption d'un soluté dépend fortement de la concentration initiale du soluté. L'effet de la concentration initiale de l'adsorbat dépend de la relation immédiate entre la concentration d'adsorbat et les sites disponibles sur la surface d'adsorbant. En général, le pourcentage d'élimination du soluté diminue avec l'augmentation de sa concentration initiale, dû probablement à la saturation des sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant [6]. D'autre part, l'augmentation de la concentration initiale d'adsorbat entraîne une augmentation de la capacité de l'adsorbant, dû à l'augmentation de la force motrice du transfert de masse [74].

Effet de la quantité d'adsorbant

Le dosage de l'adsorbant est un paramètre important de procédé pour la détermination de l'efficacité d'un adsorbant. En général, le pourcentage de fixation du soluté augmente avec la concentration d'adsorbant, du fait de l'augmentation du nombre de sites de sorption actifs disponibles à la surface de l'adsorbant. L'étude de l'effet du dosage d'adsorbant sur la capacité d'adsorption permet d'optimiser la quantité d'adsorbant à utiliser afin de minimiser le coût de l'adsorption [75].

Effet de la température

La température est un paramètre physico-chimique important du procédé d'adsorption, car la température modifie la capacité d'adsorption de l'adsorbant [76]. En effet, l'augmentation du rendement d'adsorption avec l'accroissement de la température signifie que l'adsorption est un processus endothermique. Ce fait peut être expliqué par une mobilité accrue des molécules de soluté et une augmentation du nombre de sites actifs pour l'adsorption. La diminution du rendement d'adsorption avec l'augmentation de la température montre que l'adsorption est exothermique. Cela peut être dû à l'augmentation de la température qui diminue les forces entre l'adsorbat et les sites de l'adsorbant. L'influence de la température est un indicateur pour évaluer la nature de l'adsorption, qu'il s'agisse d'un processus endothermique ou exothermique.

II.4. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est importante pour expliquer comment l'adsorbant va interagir avec l'adsorbat et donner une idée sur la capacité d'adsorption. Elle joue un rôle important dans la compréhension du mécanisme d'adsorption [77].

Les modèles des isothermes d'adsorption proposés par plusieurs chercheurs sont soit théoriques, soit numériques. Ce phénomène de fixation des solutés sur la surface d'un solide

est décrit par une représentation graphique de la quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre par unité de masse en fonction de la concentration d'adsorbat à l'équilibre à une température donnée. La quantité adsorbée par unité de masse peut être calculée à l'aide de l'équation suivante:

$$Q_{ads} = \frac{(C_i - C_e)}{m} V \quad (1)$$

Avec :

Q_{ads} : Quantité adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme d'adsorbant (mg/g);

C_i : Concentration initiale de soluté en (mg/L);

C_e : Concentration résiduelle en (mg/L);

V : Volume de la solution (L);

m : Quantité d'adsorbant en gramme (g).

Plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption sont donnés dans la littérature [78]. Les modèles les plus utilisés sont les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin.

II.4.1. Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est une équation empirique utilisée pour décrire des systèmes hétérogènes [79]. Ce modèle est valable pour l'adsorption multicouche (Figure I.B.2) sur une surface contenant un nombre infini de sites actifs.

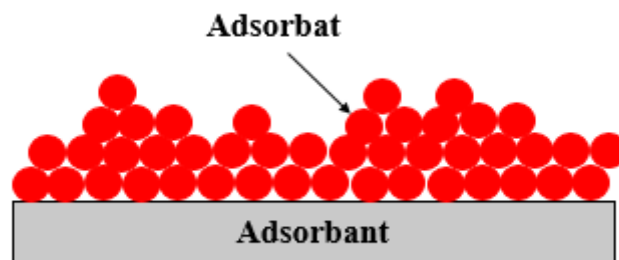


Figure I.B.2. Adsorption multicouche [70]

Ce modèle est défini une forme non linéaire et exprimé par l'équation suivante:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

Avec :

q_e : Quantité adsorbée sur la surface du solide en équilibre mg/g;

K_f : Constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption;

C_e : Concentration résiduelle à l'équilibre du soluté en mg/L;

$1/n$: Constante de Freundlich qui traduit l'intensité d'adsorption.

Les constantes K_f et $1/n$ peuvent être déterminées à partir de la forme linéaire suivante:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

Une valeur de K_f élevée signifie que le pouvoir adsorbant de la phase solide est important; tandis qu'une valeur de $1/n$ inférieure à 1 indique que le processus d'adsorption est favorable.

II.4.2. Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir décrit quantitativement la formation d'une monocouche d'adsorbat sur la surface extérieure de l'adsorbant (Figure I.B.3). Une fois la monocouche saturée, aucune molécule ne se fixe à la surface. Ainsi, Langmuir représente la distribution équilibrée de l'adsorbat entre les phases solide et liquide [80]. L'isotherme de Langmuir est valable pour l'adsorption monocouche sur une surface contenant un nombre fini de sites identiques.

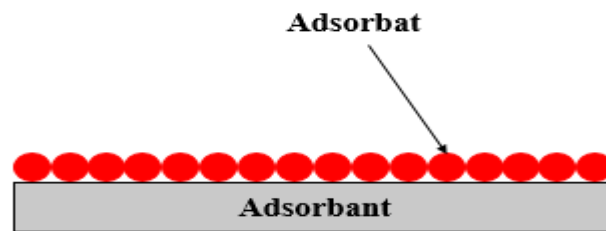


Figure I.B.3. Adsorption monocouche [70]

Le modèle suppose des énergies d'adsorption uniformes sur la surface et aucune transmigration d'adsorbat dans le plan de la surface. En résumé, ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes: (1) couverture monocouche, (2) homogénéité de surface et (3) absence d'interactions latérales entre les molécules adsorbées.

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

$$q_e = \frac{C_e K_L q_m}{1 + C_e K_L} \quad (4)$$

Avec:

K_L : Constant de Langmuir;

q_m : Quantité maximale de soluté adsorbée en monocouche sur la phase solide en (mg/g);

Les deux constantes K_L et q_m peuvent être déterminées à partir de la forme linéaire suivante :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e K_L q_m} + \frac{1}{q_m} \quad (5)$$

L'isotherme de Langmuir peut être analysé à l'aide d'un facteur de séparation sans dimension ou d'un paramètre d'équilibre, R_L [81], donné par l'équation suivante:

$$R_L = \frac{1}{1 + C_0 K_L} \quad (6)$$

Avec:

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbât (mg/L);

La valeur R_L indique que la forme de l'isotherme est soit défavorable ($R_L > 1$), linéaire ($R_L = 1$), favorable ($0 < R_L < 1$) ou irréversible ($R_L = 0$).

II.4.3. Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbât. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface [79].

L'isotherme de Temkin est exprimée sous la forme:

$$q_e = \frac{RT}{b} (\ln A_T C_e) \quad (7)$$

$$B_T = \frac{RT}{b} \quad (8)$$

Avec:

R : Constante des gaz parfaits ($8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

T : Température absolue (K);

A_T : Constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale (L.mg^{-1});

B_T : Constante liée à la chaleur d'adsorption.

L'expression de l'isotherme de Temkin est donnée par l'équation suivante:

$$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e \quad (9)$$

La représentation de q_e en fonction de $\ln C_e$ permet de calculer les constantes A_T et B_T .

II.5. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Différentes étapes contrôlent la cinétique d'adsorption d'adsorbat à la surface d'adsorbant.

Dans la première étape, une diffusion externe de masse moléculaire a lieu du fluide vers le film limite entourant de la surface solide l'adsorbant. Ensuite, la diffusion moléculaire interne aux sites des pores de l'adsorbant. Puis, diffusion la matière à l'intérieur de surface d'adsorbant. En fin, l'adsorption du soluté par chimisorption ou physisorption [70]. L'étude de la cinétique d'adsorption est très importante pour estimer le mécanisme d'adsorption. La cinétique d'adsorption sur divers matériaux a été analysée à l'aide de différents modèles cinétiques qui sont présentés ci-dessous.

II.5.1. Modèle de pseudo premier ordre

L'expression générale du modèle de pseudo-équation de premier ordre prend la forme suivante[82]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (10)$$

Avec:

q_t : Quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g);

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g) ;

k_1 : Constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}) ;

Après intégration, l'équation 10 devient:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (11)$$

II.5.2. Modèle de pseudo second ordre

La pseudo-équation du second ordre est l'équation de vitesse la plus utilisée pour l'adsorption d'un soluté d'une phase liquide.

Le modèle du pseudo-second ordre est exprimé selon l'équation suivante [83]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (12)$$

Avec:

k_2 : Constante de pseudo second ordre ($\text{l/mg} \cdot \text{min}$);

q_e : Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg/g);

q_t : Quantité de soluté adsorbée au temps t (mg/g);

Après intégration, l'équation de pseudo second ordre devient:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (13)$$

II.5.3. Le modèle de diffusion intra-particule

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

$$q_t = k_I t^{1/2} + C \quad (14)$$

Avec:

q_t : Quantité de soluté adsorbée sur la surface de l'adsorbant au temps t (mg/g);

K_I : Constante de vitesse intra-particulaire (mg/g min^{1/2});

t : Temps (min) ;

C : Constante qui donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

Le modèle de diffusion intra-particulaire a été utilisé pour déterminer l'étape limitante du processus d'adsorption [84]. Selon ce modèle, si la représentation de q_t en fonction de $t^{1/2}$ est linéaire et passe par l'origine, le processus d'adsorption sera alors contrôlé par la diffusion intra-particulaire uniquement.

II.6. Etude thermodynamique

Les données thermodynamiques reflètent la faisabilité et la spontanéité de l'adsorption. Les paramètres tels que l'énergie libre (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°) peuvent être estimés par l'étude de la variation de la constante d'équilibre avec la température. Les valeurs de ΔH° et ΔS° ont été calculées à l'aide de l'équation suivante [85]:

$$\ln k_d = \frac{q_e}{C_e} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (15)$$

Avec:

R : Constante du gaz parfait ($R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

T : Température absolue de la solution (K);

K_d : Coefficient de partage;

Q_e : Quantité adsorbée sur le solide (mg/g);

C_e : Concentration résiduelle (mg/L);

ΔH : Variation d'enthalpie (Joule/mole);

ΔS : Variation d'entropie (Joule/mole K);

ΔG : Variation d'enthalpie libre (Joule/mole K).

Les valeurs de ΔH° et ΔS° ont été calculées à partir de la pente et de l'interception du tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$. ΔG° peut être calculé ci-dessous en utilisant la relation:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (16)$$

III. Adsorption en système continu (Colonne)

III.1. Adsorption sur lit fixe

Les études d'adsorption en laboratoire par batch fournissent des données et des paramètres utiles sur l'application d'adsorbants solides pour éliminer les polluants organiques ou inorganiques existant dans les eaux usées.

La technique d'adsorption batch est sélectionnée en raison de sa simplicité et de la facilité avec laquelle il est facile d'évaluer les paramètres influant le processus d'adsorption. Par contre, l'usage pratique de l'adsorbant pour la rétention des polluants nocifs des eaux usées est étudié principalement sur colonne. L'étude sur colonne crée un gradient de concentration continu et l'adsorbant est constamment en contact avec une nouvelle solution. Il convient de noter que, la concentration de la solution aqueuse en contact avec la couche d'adsorbant est relativement constante dans le fonctionnement continu en colonne, tandis qu'elle diminue progressivement dans le procédé batch discontinu. Ainsi, l'adsorption batch s'est révélée moins efficace que l'adsorption sur colonne. Dans les études d'adsorption en mode colonne, la même solution reste en contact avec une quantité donnée d'adsorbant. Le processus d'adsorption se poursuit cependant jusqu'à ce que l'équilibre entre la concentration du soluté en solution et le soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant soit atteint. Cet équilibre établi est de nature statique, car il ne change pas avec le temps. Pour comprendre l'efficacité des opérations sur colonne, les courbes de rupture ou courbes de percée sont tracées. Une courbe de percée est un graphique représentant l'évolution de la concentration de soluté en fonction du temps de séjour dans la colonne.

III.2. Courbe de percée

A cause de la grande difficulté rencontrée dans la détermination de la concentration de l'adsorbat dans le lit fixe d'adsorption, on a généralement recours, pour étudier le mécanisme du transfert de matière en lit fixe, à la courbe de percée, lien entre le temps, concentration à l'entrée et la concentration de l'adsorbat à la sortie de la colonne [86].

Le processus d'adsorption en lit fixe peut être représenté par une courbe de percée [87], qui représente en abscisse le temps de séjour et en ordonnée le rapport entre la concentration à la sortie et la concentration à l'entrée du soluté. En référence à la figure I.B.4, au début tout le soluté est adsorbé par les couches supérieures d'adsorbant et tout ce qui s'échappe est totalement adsorbé par les couches inférieures, de sorte que la zone d'adsorption est concentrée à l'extrémité supérieure et au point 1, l'effluent est pratiquement exempt de soluté. Au point 2, lorsque les couches supérieures sont totalement épuisées et ont une très faible capacité d'adsorption, la zone d'adsorption se déplace vers le milieu de la colonne et au point 2, de plus en plus de soluté s'échappe dans l'effluent. Au point 3, la zone d'adsorption s'est déplacée vers le bas de la colonne en raison de l'incapacité des couches supérieures d'adsorber le soluté. La colonne est pratiquement en équilibre avec l'eau d'infiltration et au-delà de ce point, l'adsorption se produit très peu. Ce point est appelé «point de rupture». Au point 4, la zone d'adsorption tend à sortir de la colonne et la concentration de soluté dans l'effluent est pratiquement la même que la concentration de soluté influent et à ce stade, la colonne est totalement épuisée. Le point 4 s'appelle le «point d'épuisement».

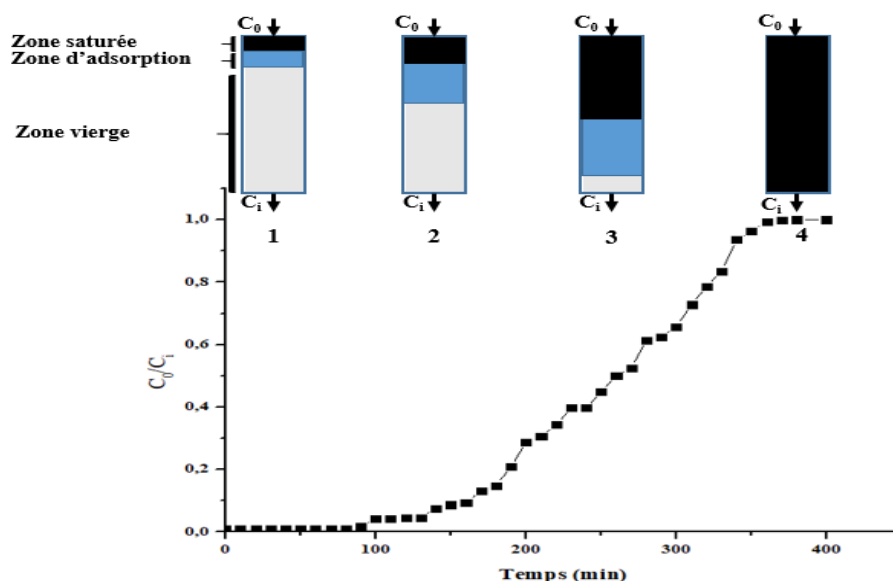


Figure I.B.4. Courbe de percée de la colonne

III.3. Modèles d'adsorption en mode dynamique

Pour comprendre le comportement de l'adsorption dynamique en lit fixe, les données expérimentales obtenues ont été analysées mathématiquement en utilisant des modèles de colonne largement utilisés. Plusieurs modèles mathématiques ont été développés pour décrire la sorption des polluants sur différents adsorbants. Les modèles de Bohart et Adams, de Thomas et de Yoon-Nelson sont les plus souvent utilisés pour décrire le phénomène d'adsorption sur colonne.

III.3.1. Modèle de Bohart et Adams

Le modèle d'Adams-Bohart suppose que la vitesse d'adsorption est proportionnelle aux concentrations résiduelle et initiale de soluté. Ce modèle est utilisé pour décrire la partie initiale de la courbe de rupture [88]. La forme linéaire du modèle d'Adams-Bohart est donnée par l'équation suivante:

$$\ln \frac{C}{C_0} = k_{AB} C_0 t - k_{AB} N_0 \frac{H}{v} \quad (17)$$

Avec:

C_0 : Concentration initiale de soluté (mg/L);

C : Concentration de soluté dans l'effluent au temps t (mg/L);

k_{AB} : Constante de vitesse d'Adams-Bohart (min^{-1});

H : Profondeur du lit (cm);

N_0 : Capacité de sorption volumétrique (mg/L);

v : Vitesse linéaire (cm/min).

III. 3.2. Modèle de Thomas

Le modèle de Thomas est basé sur le modèle de transfert de masse qui suppose que le soluté migre de la solution vers le film liquide entourant la particule et diffuse à travers ce film à la surface de l'adsorbant. Le soluté subit par la suite une diffusion intra-particulaire et une adsorption sur les sites actifs de l'adsorbant. La constante de vitesse pour un processus d'adsorption en mode continu et la capacité maximale d'adsorption sont données par l'expression de Thomas [89].

La forme linéaire du modèle de Thomas pour l'adsorption est exprimée par l'équation suivante:

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) = k_{th} q_0 \frac{m}{F} - k_{th} C_0 t \quad (18)$$

Où:

C_0 : Concentration initiale (mg/L);

C : Concentration dans l'effluent au moment t (mg / L);

m_I : Quantité d'adsorbant dans la colonne (g);

F : Débit (mL/min);

K_{th} : Constante de vitesse du modèle de Thomas (ml/min.g);

q_0 : Capacité maximale d'adsorption à l'équilibre (mg/g);

V : Volume de l'effluent (ml).

III.3.3. Modèle de Yoon-Nelson

L'objectif principal du modèle de Yoon-Nelson est de prédire la durée de fonctionnement de la colonne avant que la régénération ou le remplacement de l'adsorbant deviennent nécessaires. Le modèle est un moyen très simple de représenter la courbe de rupture. Le principal avantage de ce modèle est qu'il ne nécessite aucune donnée sur le type d'adsorbant, les caractéristiques de l'adsorbat et les propriétés physiques du lit d'adsorbant [89]. D'après ce modèle, la quantité de soluté adsorbé dans un lit fixe est la moitié de la quantité totale de soluté entrant dans le lit d'adsorbant pendant la période 2τ , où τ est le temps requis pour passer à 50% de la quantité initiale. La forme linéaire du modèle Yoon-Nelson est donnée par l'équation suivante [88]:

$$Ln \frac{C}{C_0 - C} = k_{YN} t - k_{YN} t_{50} \quad (19)$$

Où:

C_0 : Concentration initiale (mg/L);

C : Concentration dans l'effluent au temps t (mg/L);

k_{YN} : Constante de vitesse (min^{-1});

t_{50} : Temps nécessaire au passage à 50% de la concentration initiale d'adsorbat (min).

Après avoir donné un aperçu bibliographique sur les géopolymères et leurs applications, les différents types de colorants ainsi que leur impact sur l'environnement et sur la santé humaine, une fois rejetés dans les milieux récepteurs. Les divers procédés de traitement pour l'élimination

de ces colorants ont également été abordés brièvement dans ce chapitre. Nous avons par la suite détaillé la technique d'adsorption qui sera utilisée dans le cadre de ce travail de thèse pour l'élimination des colorants. Nous avons aussi décrit les différents modèles de la cinétique, l'isotherme et la thermodynamique d'adsorption ainsi les équations les plus utilisées pour analyser et étudier le mécanisme et la nature du processus d'adsorption. Le prochain chapitre sera dédié à la description du matériel utilisé et aux différentes techniques de caractérisation.

CHAPITRE -II- Matériels et techniques de caractérisation

I. Introduction

Ce chapitre sera consacré à la description des matières premières et aux différentes techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation des matières premières et des matériaux synthétisés. Les conditions expérimentales de l'adsorption du bleu de méthylène par les géopolymères synthétisés en deux techniques (continu et discontinu) seront également abordées.

II. Matières premières

➤ Cendres volantes

Les cendres volantes utilisées dans cette étude sont prélevées au niveau des dépoussiéreurs de la centrale thermique de Jorf Lasfar au Maroc. Ce sont des CV à basse teneur en calcium (ASTM Classe F). Les échantillons sont tamisés à travers un tamis d'ouverture 200 μm pour obtenir des particules de diamètres inférieurs à 200 μm . Les échantillons sont séchés à l'étuve pendant 24 heures à 105°C avant utilisation.

➤ Métakaolin

L'argile naturelle utilisée dans cette étude provient de la région de Séfrou (Maroc). Elle se présente sous forme d'une poudre de couleur blanche. La fraction de particules ayant une granulométrie inférieure à 200 μm est abondamment lavée avec de l'eau distillée puis séchée à l'étuve pendant 24 heures à 105°C. Elle est ensuite conservée dans le dessiccateur. Ce matériau a été choisi pour sa richesse en kaolinite. Dans cette étude, le kaolin est transformé en métakaolin après calcination à 800°C pendant 3 heures.

➤ Activateurs alcalins

L'activateur alcalin utilisé dans cette étude est un mélange de silicate de sodium et d'hydroxide de sodium et de potassium. Les produits chimiques utilisés au cours cette étude (Tableau II.1) sont de qualité analytique. Ils ont été utilisés sans purification préalable. Les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée de conductivité $R = 2.5 \mu\text{S/cm}$, obtenue à l'aide d'un système GFL.

Tableau II.1. Caractéristiques des produits chimiques utilisés dans cette étude

Produit	Formule brute	Provenance	Pureté (%)
Silicate de sodium	Na_2SiO_3	(Honeywell Riedel-de Haën®, Allemagne)	97%
Hydroxide de sodium	NaOH	ACS AR réactif de grade analytique sous forme de pastilles	97%
Hydroxide de potassium	KOH	ACS AR réactif de grade analytique sous forme de pastilles	99 %

III. Techniques d'analyses

Les techniques d'analyse ci-dessous ont été utilisées pour caractériser les phases cristallines, les morphologies de surface, les compositions, les structures moléculaires ainsi que les propriétés mécaniques et électrique des géopolymères élaborés.

III.1. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

III.1.1. Principe

La technique infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) repose sur l'excitation de vibrations moléculaires par absorption de lumière. Elle est principalement utilisée dans l'identification des groupes fonctionnels présents dans un échantillon donné. En spectroscopie infrarouge, le rayonnement infrarouge traverse l'échantillon, une partie de ce rayonnement est absorbée par l'échantillon et l'autre partie est transmise. Le spectre résultant représente l'absorption et la transmission moléculaires, créant une empreinte moléculaire de l'échantillon. À l'instar d'une empreinte digitale, aucune structure moléculaire unique ne produit le même spectre infrarouge. Cela rend la spectroscopie IRTF utile pour plusieurs types d'analyses, notamment l'identification d'un matériau inconnu et le contrôle de la qualité des échantillons. Elle mesure l'absorption des fréquences IR qui s'étalent de $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Cette technique permet de détecter les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques et d'analyser les fonctions chimiques présentes dans le matériau.

III.1.2. Appareillage et mesure

Le dispositif utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier type Bruker Alpha Platinum-ATR (Figure II.1) sur une gamme de longueur d'onde allant de $400\text{ à }4000\text{ cm}^{-1}$, avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les matériaux à analyser se présentent sous forme de poudres.



Figure II.1. Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier type Bruker Alpha Platinum-ATR

III.2. Diffraction des Rayons X (DRX)

III.2.1. Principe

Les rayons X sont efficaces pour analyser les structures cristallines car leurs longueurs d'onde d'environ $1 \text{ \AA}$ sont du même ordre que l'espacement des plans atomiques dans les matériaux cristallins. L'une des interprétations les plus couramment utilisées de la DRX est l'analogie de Bragg, qui décrit son caractère unique en termes de réflexion des rayons X par des plans d'atomes dans les minéraux. L'analyse DRX est basée sur les principes de la DRX par un réseau de diffraction. Les «réseaux» appropriés pour les faisceaux de rayons X sont les plans des atomes dans les structures cristallines. Sans aucun effet de diffraction, l'incidence d'un faisceau de rayons X primaire sur un volume d'échantillon produirait une diffusion dans toutes les directions. Les directions dans lesquelles les réflexions peuvent être observées dépendent des intervalles entre les plans de réseau diffusant des faisceaux de rayons X et des interférences de la diffusion par diffusion à partir de plans de réseau voisins (Figure II.2). L'expression la plus courante de la loi de Bragg est donnée par:

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (1)$$

Où :

d_{hkl} : Distance inter-réticulaire exprimé en $\text{\AA}$;

n : Nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion;

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé ($\text{\AA}$) lié à la nature de l'anticathode;

θ : Angle de diffraction ($^\circ$).

La valeur de d_{hkl} dépend du paramètre de la maille et de mode de réseau.

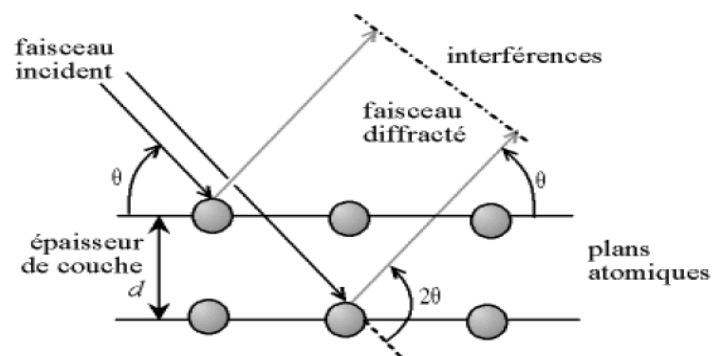


Figure II.2. Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X

III.2.2. Appareillage et mesure

L'analyse a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre type SIEMENS D5000 (Figure II.3), travaillant sur la radiation monochromatique $K\alpha_1$ du Cuivre ($1,5406 \text{ \AA}$). Les diffractogrammes de RX ont été collectés en mode pas à pas dans un domaine angulaire 2θ ($5-80^\circ$) avec un temps de comptage total de 20 minutes. Les mesures sont réalisées sur des échantillons broyés (poudre), dispersés sur un porte-échantillon en verre.



Figure II.3. Photographie du Diffractomètre à rayons X de type SIEMENS D5000

III.3. Spectrométrie de fluorescence X

III.3.1. Principe

La spectrométrie de fluorescence X (FRX) est une technique d'analyse chimique élémentaire qui permet la détermination des espèces chimiques contenues dans un échantillon. C'est une technique d'analyse non destructive, qui exploite la fluorescence des éléments dans le domaine des rayons X, pour déduire la composition élémentaire de l'échantillon, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments. Cette méthode peut être utilisée pour des matériaux très variés : céramiques, ciments, minéraux, verres, métaux...

III.3.2. Appareillage

L'analyse chimique élémentaire des matériaux a été effectuée à l'aide d'un Spectromètre à fluorescence X de type « Axion », à dispersion de longueur d'ondes 1 kW, ce type d'analyse chimique a été réalisée aux laboratoires de l' UATRS, CNRST. Rabat.

III.4. Microscopie électronique à balayage (MEB/ EDS)

III.4.1. Principe

Le microscope Electronique à Balayage (MEB/EDS) couplée à la Spectroscopie à rayons X à Dispersion d'Energie (MEB/ EDS) est une technique de caractérisation microstructurale et élémentaire permettant d'analyser la morphologie et la composition de surface en trois dimensions (3D) avec une très haute résolution (milliardième de mètre).

Le microscope électronique à balayage (SEM) utilise un faisceau d'électrons à haute énergie focalisé pour générer une variété de signaux à la surface des échantillons solides. C'est un type de microscopie électronique qui permet d'imprimer la surface de l'échantillon en l'analysant avec un faisceau d'électrons de haute énergie selon un motif de balayage «tramé». Les électrons interagissent avec les atomes constituant l'échantillon, produisant des signaux contenant des informations sur la topographie, la composition et d'autres propriétés de l'échantillon, telles que la conductivité électrique...

III.4.2. Appareillage et mesure

Les images MEB sont obtenues avec Spectrophotomètre électronique à balayage MEB Type JEOL JSM-IT 100 (Figure II.4).

L'échantillon est placé sur un porte-échantillon recouvert d'une bande adhésive de carbone. Il est métallisé afin d'autoriser un plus fort grossissement (jusqu'à 5 000 fois) et analysé sous vide poussé. La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie a été également réalisée pour déterminer la composition chimique et la répartition des différents éléments dans plusieurs zones d'échantillon.



Figure II.4. Spectrophotomètre électronique à balayage MEB Type JEOL JSM-IT 100

III.5. Mesure de la résistance à la compression

III.5.1. Principe

La résistance à la compression peut être définie comme étant la mesure de la résistance maximale d'une éprouvette de béton ou de mortier à une charge axiale. Elle est exprimée en mégapascal (MPa) et est généralement déterminée à l'âge de 28 jours. Cet essai est utilisé pour caractériser les performances mécaniques d'un mortier ou d'un béton de ciment ou de géopolymère.

III.5.2. Appareillage et mesure

La résistance à la compression est mesurée sur des éprouvettes cylindriques (15 x 30 mm) de pâte durcie conservées à température ambiante à l'âge de 28 jours. Ces essais sont effectués à l'aide d'une presse électro-hydraulique de type EM MODEL 00 UNIVERSAL (Figure II.5) au laboratoire des sciences de l'ingénieur pour l'énergie à l' ENSA d' El Jadida.

La résistance à la compression est le rapport entre la charge de rupture et la section transversale de l'éprouvette, calculée d'après la relation (2) :

$$\delta = \frac{4 \cdot 10^3 F}{\pi d^2} \quad (2)$$

Avec

δ : Résistance à la compression de l'éprouvette en MPa;

F: charge maximale supportée par l'éprouvette en kN;

d: diamètre de l'éprouvette en mm.



Figure II.5. Appareillage d'essai de résistance à la compression

III.6. Mesure diélectrique

III.6.1. Principe

Pour un matériau diélectrique, les propriétés diélectriques principales qu'il est nécessaire de connaître sont [90]:

- ✓ La variation de la permittivité diélectrique en fonction de la température, pour différentes fréquences, ou en fonction de la fréquence, à température constante.
- ✓ La variation des pertes diélectriques, $\tan(\delta)$, en fonction de la température, pour différentes fréquences.
- La variation de la conductivité en courant alternatif, (σ_{ac}) , en fonction de la température, pour différentes fréquences.

Dans notre étude, nous avons étudié la permittivité diélectrique des géopolymères en fonction de la fréquence à une température constante. Nous avons utilisé l'équation suivante pour calculer la constante diélectrique :

$$\varepsilon' = \frac{(C_p - C_0)d}{S\varepsilon_0} \quad (3)$$

Où

C_p est la capacité mesurée de l'échantillon, ε_0 est la permittivité du vide ($8,85 \cdot 10^{-12}$ F/ m), S (m^2) et d (m) sont respectivement la section transversale et la distance entre les deux armatures parallèles du condensateur contenant l'échantillon et C_0 est la capacité de la cellule de mesure vide [91].

III.6.2. Appareillage et mesure

Les échantillons destinés aux mesures électriques ont été taillés sous forme de pastilles à l'aide d'une pastilleuse presse. Les pastilles ainsi taillées ont des diamètres d'environ 13 à 14 mm et des épaisseurs de 2 à 4 mm. Les mesures diélectriques des pastilles revêtues par une solution d'argent ont été effectuées en fonction de fréquences comprises entre 20 Hz et 1 MHz à la température ambiante à une tension d'oscillation de 1 V à l'aide d'un pont automatique LCR de type HP 4284A (Figure II.6).



Figure II.6. Schéma du dispositif des mesures électriques LCR de type HP 4284A

III.7. Evaluation de la résistance au feu

III.7.1. Principe

La résistance au feu est une analyse qualitative qui permet de comparer les résistances à hautes températures des matériaux solides tels que les bétons, les mortiers et les géopolymères et étudier ainsi le risque incendie des matériaux.

III.7.2. Appareillage

Les tests thermiques ont été effectués avec un four programmable NABERTHERM. Les échantillons de géopolymères ont été soumis à des traitements thermiques à des températures de 200 °C, 400 °C, 600 °C et 800 °C à une vitesse incrémentale de 4°C par minute à partir de la température ambiante.

IV. Protocole expérimental d'adsorption du bleu de méthylène

Les géopolymères préparés ont été appliqués comme adsorbants pour l'élimination du bleu de méthylène qui est pris comme un colorant basique modèle.

IV.1. Propriétés physico - chimiques du colorant étudié

Le colorant sélectionné pour notre travail est le bleu de méthylène. Le choix de ce colorant est justifié en raison de sa solubilité importante dans l'eau, son maximum d'absorption (664 nm) non affecté par la concentration, le pH ou la présence de sels, sa non toxicité et la stabilité de ces solutions aqueuses.

Le bleu de méthylène est un colorant qui appartient à la grande famille de colorants cationiques. En effet, le bleu de méthylène acquiert une charge positive en solution aqueuse. C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. Ce colorant provient de la firme allemande Aldrich Chemistry. La formule semi-développée de ce colorant est représentée sur la figure II.7.

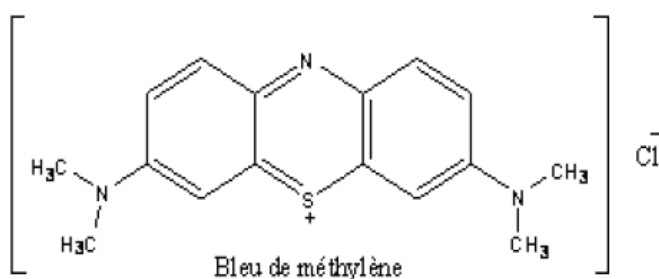


Figure II.7. Structure moléculaire du bleu de méthylène

Le tableau ci-dessous résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant.

Tableau II.2. Principales propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène

Aspect	Solide
Formule	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Masse moléculaire	319,852 g/mol
Absorption maximale	664 nm
Solubilité	Elevée
pH	pH=5 dans l'eau distillée
Odeur	Inodore
Classe d'inflammabilité	Non combustible

IV.2. Réacteur en système discontinu

Les études de rétention du bleu de méthylène sur les matériaux sont réalisées en système discontinu. Ce montage comprend un réacteur fermé à 250 mL équipé d'un agitateur électronique model MS 300 HS et d'un thermomètre. Les effets de différents paramètres tels que la masse d'adsorbant, le temps de contact, le pH, la température et la concentration initiale du colorant sont également étudiées sous une agitation constante de 250 tr/min. Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau II.3 ci-dessous.

Tableau II.3. Conditions expérimentales pour étudier l'adsorption du colorant par les matériaux synthétisés

Les paramètres	Température de la solution (°C)	pH de la solution	Masse des adsorbants (g)	Temps de contact (min)	Concentration initiale de colorant (mg/L)
Masse des adsorbants (g)	25	5	0.05	120	40
			0.1		
			0.15		
			0.2		
			0.25		
			0.3		
			0.35		
Temps de contact (min)	25	5	0.1	0	20, 30, 40
				30	
				60	
				90	
				120	
				150	
				180	
				220	
pH de la solution	25	Entre 2 et 12	0.1	120	40
Température (°C)	20	5	0.1	120	40
	50				
	70				
Concentration initiale de colorant (mg/L)	25	5	0.1	120	5
					10
					20
					40
					60

IV.3. Réacteur en système continu

Des expériences sur la colonne à lit fixe ont été réalisées avec une colonne en verre de 1, 2 cm de diamètre intérieur et de 30 cm de longueur. La colonne est remplie par les matériaux synthétisés. Les études sur colonne ont été menées pour évaluer l'effet de la hauteur du lit (H=1cm ; 3 cm et 5 cm) pour l'immobilisation de colorant par les matrices synthétisés. Les essais sont réalisés avec une concentration fixe en colorant (40 mg/L) et un débit de chargement (débit volumétrique) fixe de 6 mL/min.

IV.4. Méthode d'analyse

La détermination de la concentration de colorant après le processus d'adsorption est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert:

$$A = \text{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon.C.L \quad (4)$$

Avec:

I_0 : intensité initiale de la source lumineuse;

I : intensité après absorption par les atomes;

A : Absorbance;

ε : Coefficient d'extinction spécifique molaire ($\text{mol}^{-1}.\text{l.cm}^{-1}$);

L : longueur de la cuve;

C : concentration de l'espèce à doser.

Le spectromètre utilisé est un appareil de type (JASCO V-630 UV / VIS). La longueur d'onde du maximum d'absorption est de 664 nm (Figure II.8). L'étalonnage a été réalisé, avec des concentrations en soluté variant de 0 à 25 mg/L, la droite d'étalonnage de colorant est illustrée dans la figure II.9.

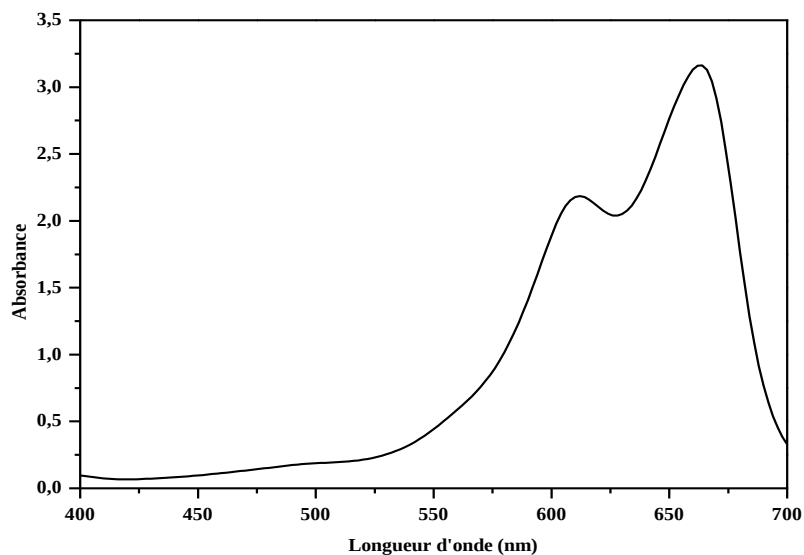


Figure II.8. Spectre d'absorption de colorant dans le visible ($C_0= 20 \text{ mg/l}$, pH initial).

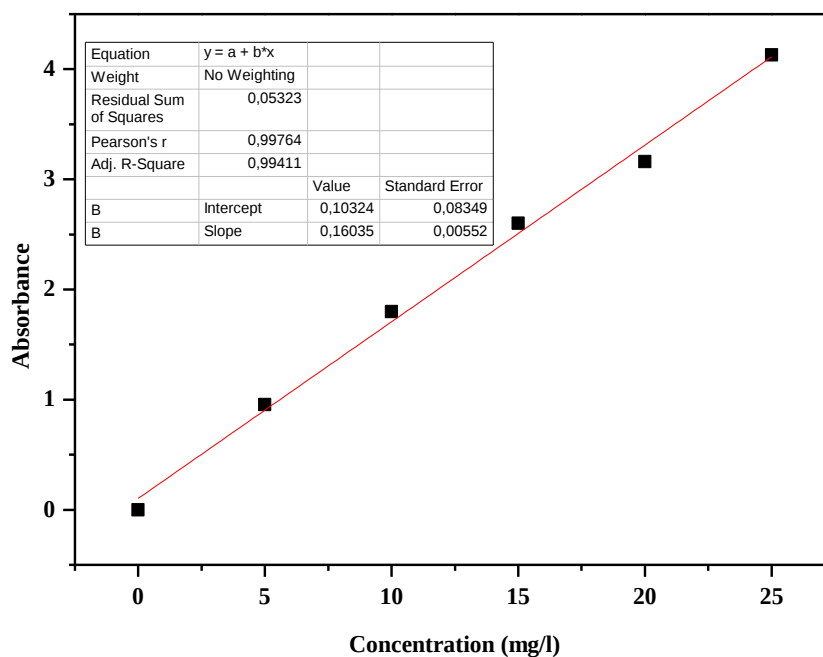


Figure II.9. Droite d'étalonnage du colorant au maximum d'absorption

Les quantités adsorbées de bleu de méthylène par unité de masse de solide (en mg.g^{-1}) sont calculées en utilisant l'équation suivante :

$$Q_{\text{Ads}} = \frac{C_0 - C_{\text{eq}}}{m} V \quad (5)$$

Le pourcentage d'élimination est calculé par la formule suivante:

$$P(\%) = \frac{C_0 - C_{\text{eq}}}{C_0} \times 100 \quad (6)$$

Où

C_0 : Concentration initiale en mg/l .

C_{eq} : Concentration à l'équilibre en mg/l .

V : Volume de l'adsorbat (L)

m : Masse de l'adsorbant (g)

V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les matières premières pour la synthèse des géopolymères à base de cendres volantes et de métakaolin. Nous avons également décrit le principe et l'appareillage concernant les différentes techniques d'analyse et de caractérisation utilisées telles que l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX), la

microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS). Les dispositifs et le principe de mesures des propriétés électriques, mécaniques et thermiques ont brièvement été présentés. Les essais d'adsorption en modes discontinu et continu ont également été décrits. Le principe de la spectrophotométrie d'absorption UV-visible a également été abordé ainsi que l'appareillage utilisé. Le prochain chapitre sera dédié au protocole de synthèse des géopolymères à base de cendres volantes et de métakaolin et encore à la caractérisation des matières premières et des géopolymères élaborés.

CHAPITRE -III-

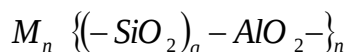
Élaboration et caractérisation physico-chimiques des matériaux géopolymères à base de cendres volantes et de métakaolin

I. Introduction

Les géopolymères ou matériaux aluminosilicatés amorphes peuvent être élaborés à partir des minéraux naturels (kaolin, boues, perlite...) ou de sous-produits industriels (cendres volantes, métakaolin, les pouzzolanes...), réagissent en milieu alcalin fortement basique ou un milieu acide à température ambiante ou légèrement élevée (<100 °C) [92]. Ces matériaux possèdent des structures silico-alumineuses amorphes à semi-cristallines tridimensionnelles par la réaction de géosynthèse (la géopolymérisation ou polycondensation) [93]. Leurs propriétés physico-chimiques dépendent de la structure chimique des matières premières et la solution d'activation.

Plusieurs modèles ont été proposés sur la structure de ces géopolymères ayant des structures pontées constituées de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 liés par des atomes d'oxygène. Ces matériaux constitués d'unités répétitives telles que le poly (sialate) $(-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-)_n$, le poly (sialate-siloxo) $(-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-)_n$, le poly (sialate-disiloxo) $(-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-)_n$.

Une structure chimique générale des polymères inorganiques pourrait être exprimée comme suit [94]:



Où M désigne un cation alcalin (K^+ , Na^+ , ect), n représente le degré de polymérisation et q est le rapport Si/Al.

En particulier pour les polymères inorganiques élaborés à partir des cendres volantes et du métakaolin, les défis majeurs dans la spécification des modèles de structure de ces matériaux sont le pourcentage en alumine (Al_2O_3) et silicate (SiO_2), les tailles des particules, la morphologie et la charge de la surface de la matière première utilisée. Ces paramètres physico-chimiques influent sur les propriétés finales de géopolymère synthétisé.

Ce chapitre porte sur l'élaboration des géopolymères et la détermination de la composition chimique, la microstructure et la morphologie des matières premières (cendres volantes et métakaolin) et celles des géopolymères dérivés des cendres volantes et du métakaolin par différentes méthodes d'analyse.

II. Protocole de synthèse des géopolymères

Nous avons synthétisé deux types de géopolymères :

- Les géopolymères à base de cendres volantes (G-CV).
- Les géopolymères à base du métakaolin (G-MK).

Les matériaux utilisés pour élaborer les géopolymères (G-CV) et (G-MK) sont les cendres volantes silico-alumineuses à faible teneur en calcium, le métakaolin, la solution alcaline et l'eau distillée.

La préparation de ces matériaux consiste en trois étapes principales:

a. Préparation des solutions activatrices

Le silicate de sodium Na_2SiO_3 et la solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) de 12 mol/L sont mélangés dans un rapport massique $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ de 2,5 dans un bécher en téflon. Le mélange est agité avec un barreau magnétique à une vitesse d'environ 250 tr/min pendant 15 min pour obtenir une solution homogène.

Les proportions du mélange sont données dans le tableau III.1 et le protocole de synthèse utilisé est illustré dans la figure III.1.

Tableau III.1. Proportions du mélange utilisées pour la synthèse de géopolymères

Mélange de pâte du géopolymère	Solide (cendres volantes ou Métakaolin) (g)	NaOH (g)	Silicate (g)	Masse d'eau pour la dilution de NaOH (g)	Rapport massique Solide /Solution alcaline	Rapport massique $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$
Masse (g)	50	5,715	14,285	11,905	2,5	2,5

b. Elaboration des pâtes des géopolymères

Les pâtes géopolymères à base de cendres volantes ou du métakaolin sont préparées en mélangeant les cendres volantes ou le métakaolin avec la solution alcaline dans un rapport massique solide/liquide de 2,5. Le mélange obtenu est malaxé à l'aide d'un malaxeur pendant 15 min pour assurer une bonne homogénéisation des pâtes géopolymères.

c. Polycondensation des pâtes des géopolymères

Les pâtes obtenues sont versées dans des tubes cylindriques en polypropylène (15 mm de diamètre et 30 mm de hauteur) qui sont conservés à l'étuve à 60°C pendant 24 heures. Après le démoulage, les solides sont broyés et tamisés pour obtenir une fraction de particules ayant une

granulométrie inférieure à 200 μ m. Les spécimens sont conservés à l'air dans le dessiccateur jusqu'au jour de test et de l'application.

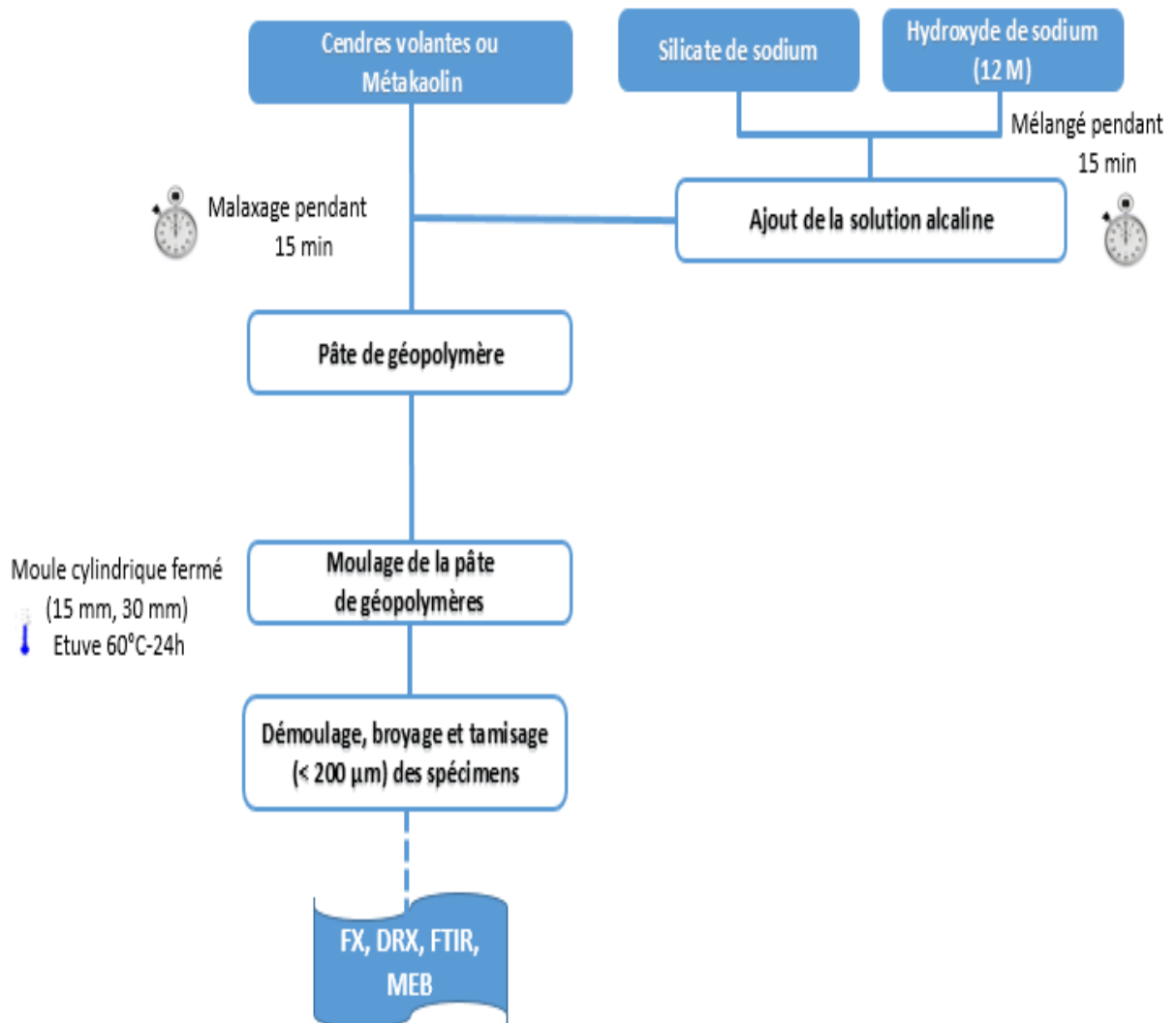


Figure III.1. Protocole d'élaboration et de caractérisation des matériaux géopolymères

II. Caractérisation des géopolymères élaborés

II.1. Spectrométrie de fluorescence X (FX)

II.1.1. FX du géopolymère à base de cendres volantes

Les compositions chimiques des cendres volantes et du géopolymère à base des cendres volantes sont données dans le tableau III.2. D'après ce tableau, les cendres volantes sont constituées en majorité d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), de dioxyde de silicium (SiO_2) et d'oxyde

de fer (Fe_2O_3) qui représentent environ 85% de la masse totale ($\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 85,64\%$). Les cendres volantes contiennent un pourcentage en oxyde de calcium de 0.822 % qui est largement inférieur à 8%. Par conséquent, les cendres volantes de Jorf Lasfar sont de classe F (matériau riche en aluminosilicate et pauvre en oxyde de calcium).

D'après la composition chimique du géopolymère à base de cendres volantes donnée dans le tableau III.2, le rapport Si/Al est de 2,4, ce qui signifie que la structure de ce matériau contient des chaînes poly (sialate-siloxo) (PSS) de type $(-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-)_n$ [95].

Tableau III.2. Composition chimique des CV et de G-CV en %

Oxydes majeurs (%)	CV	G-CV	éléments majeurs (%)	CV	G-CV
SiO_2	52,5	39,6	O	50,6	45,7
Al_2O_3	30,2	14,7	Na	0,534	18,8
Fe_2O_3	2,94	3,31	Si	24,6	18,5
MgO	1,23	0,66	Al	16	7,76
CaO	0,822	0,682	Fe	2,06	2,31
Na_2O	0,719	25,4	K	1,73	1,33
K_2O	2,08	1,6	Ti	0,62	0,579
TiO_2	1,03	0,97	Ca	0,587	0,487
P_2O_5	0,203	0,124	Mg	0,744	0,398
SO_3	0,719	0,453	S	0,315	0,181
Perte au feu	7,12	11,8	Cu	0,315	0,11
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	1,73	2,7	Si/Al	1,54	2,4

II.1.2. FX du géopolymère à base de métakaolin

Les caractéristiques chimiques du métakaolin (MK) obtenu par calcination de kaolin à une température voisine de 800°C et du géopolymère à base du métakaolin sont présentées dans le tableau III.3. Le métakaolin est composé essentiellement de silice 37.6 % et d'alumine 19.6 %. Le géopolymère à base du métakaolin possède un rapport Si/Al de 2,04 indiquant que sa structure est tridimensionnelle formée par l'enchaînement de tétraèdres de silicium et d'aluminium dont l'unité de base est de type poly (sialate-siloxo) (PSS) $(-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-)_n$ [95].

Tableau III.3. Composition chimique du MK et du G-MK en %

Oxydes majeurs (%)	MK	G-MK	éléments majeurs (%)	MK	G-MK
SiO ₂	37,6	31	O	46,7	45,6
Al ₂ O ₃	19,6	13,4	Na	11	20,4
Na ₂ O	14,9	27,5	Si	17,6	14,5
MgO	8,46	5,94	Al	10,4	7,08
CaO	2,35	1,66	Fe	1,92	1,29
Fe ₂ O ₃	2,75	1,85	K	1,32	0,936
K ₂ O	1,5	1,13	Ca	1,68	1,19
SO ₃	4,14	3,4	S	1,66	1,36
Perte au feu	7,74	13,5	Mg	5,4	3,58
SiO ₃ /Al ₂ O ₃	1,92	2,31	Si/Al	1,7	2,04

II.2. Diffraction des rayons X (DRX)

II.2.1. DRX du géopolymère à base des cendres volantes

Les résultats obtenus des cendres volantes par DRX sont représentés dans la Figure. III.2.

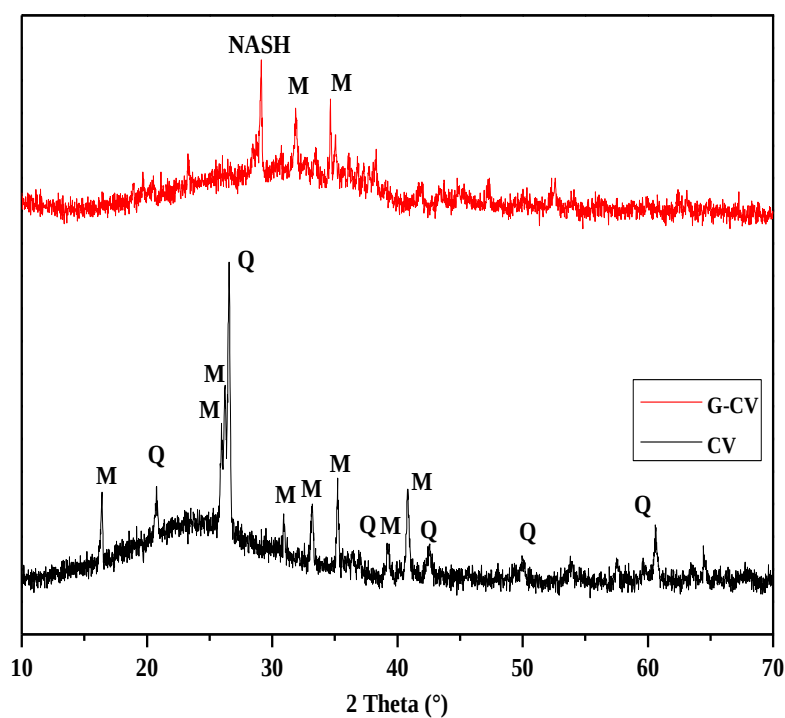


Figure III.2. Diffractogrammes des Rayons X des CV et G-CV (Q: Quartz; M: Mullite; NASH: gel d'aluminosilicate hydraté de sodium)

Cette figure montre la présence de phases cristallines (quartz et mullite) et la phase semi-cristalline représentée par un halo centré sur $2\theta = 12^\circ\text{-}35^\circ$, il contient du quartz et du mullite. Après l'activation des cendres volantes par la solution alcaline, le diffractogramme de rayons X montre une diminution de la quantité des phases cristallines et la présence d'un halo situé entre 15 et 40° (2θ). Cette phase amorphe est constituée de quartz et du mullite. Le halo observée dans la matière première se déplace vers les angles plus élevés et la dispersion des phases dans les cendres volantes après la réaction de géopolymérisation traduisent la dissolution de ces phases cristallines dans la solution activatrice et la formation d'un gel aluminosilicaté au sein de la matrice géopolymère [96]. L'activation alcaline des cendres volantes est basée sur la rupture des liaisons covalentes Si-O-Si, Si-O-Al et Al-O-Al due à la concentration élevée d'ions OH^- dans le milieu conduisant au passage en solution des ions aluminates et des silicates Si-OH et Al-OH. La condensation de ces espèces chimiques entraîne la formation d'un gel d'aluminosilicate amorphe hydraté aux diffraction rayons X couramment nommé NASH ($\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$) [97].

II.2.2. DRX du géopolymère à base de métakaolin

La figure III.3 représente les spectres de diffraction X du kaolin (K), du kaolin calcinée à 700°C (MK) et du géopolymère à base de metakaolin (G-MK).

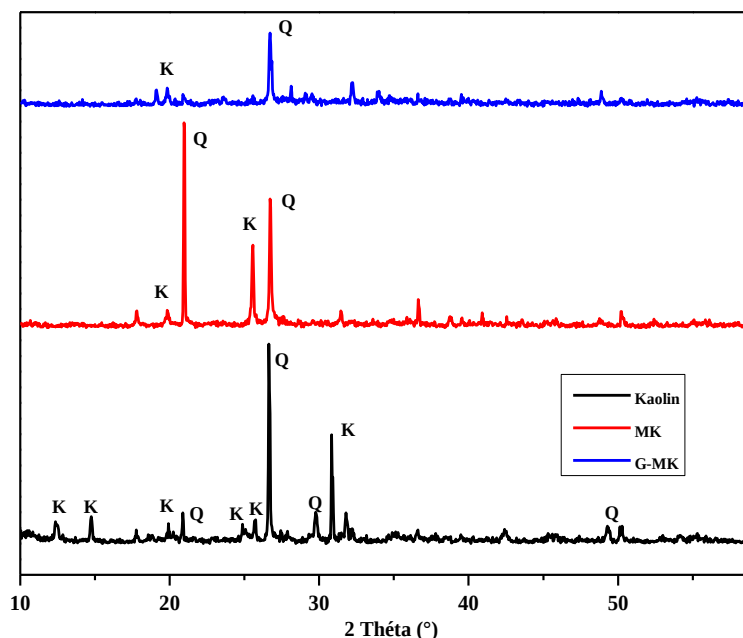


Figure III.3. Diffractogrammes des Rayons X de K, MK et G-MK (Q: Quartz ; K: kaolinite)

Le dépouillement du diffractogramme de rayons X du kaolin permet de mettre en évidence la présence de:

- **Kaolinite** [$\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$] dont les pics sont observés (2θ) à $12,35^\circ$; $14,75^\circ$; $19,92^\circ$; $24,88^\circ$; $25,76^\circ$; $30,83^\circ$.

- **Quartz** (SiO_2), raies (2θ) à $20,88^\circ$; $26,64^\circ$; $29,77^\circ$; $49,77^\circ$.

Le dépouillement du diffractogramme de rayons X du métakaolin permet de mettre en évidence la présence de:

- **Kaolinite** [$\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$] dont les pics sont observés (2θ) à $19,84^\circ$; $26,72^\circ$.

- **Quartz** (SiO_2), pics (2θ) à $26,72^\circ$; $29,96^\circ$.

Le dépouillement du diffractogramme de rayons X du géopolymère à base métakaolin permet de mettre en évidence la présence de :

- **Kaolinite** [$\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$] dont un pic est observé à $19,72^\circ$.

- **Quartz** (SiO_2), raie à $26,71^\circ$.

Les résultats DRX pour le kaolin avant et après calcination montrent que le kaolin et le métakaolin sont riches en kaolinite et en quartz.

Après calcination, on note la disparition des pics correspondant à la kaolinite, cela s'explique par la déshydroxylation de la kaolinite en métakaolinite après calcination [98].

Après la réaction de géopolymérisation, l'analyse minéralogique du géopolymère à base de métakaolin par DRX montre la disparition des pics de la kaolinite et du quartz surtout à 2θ (20° - 26°) due à la dissolution de ces phases cristallines dans la solution activatrice.

II.3. Spectroscopie Infrarouge a Transformée de fourier (IRTF)

II.3.1. IRTF du géopolymère à base de cendres volantes

La figure III.4 présente les spectres infrarouges des cendres volantes et de géopolymère à base de cendres volantes étudiées, alors que le tableau III.3 illustre les nombres d'onde relatifs aux vibrations d'élongations et de déformations moléculaires des différentes liaisons présentes dans les cendres volantes et le géopolymère à base de cendres volantes.

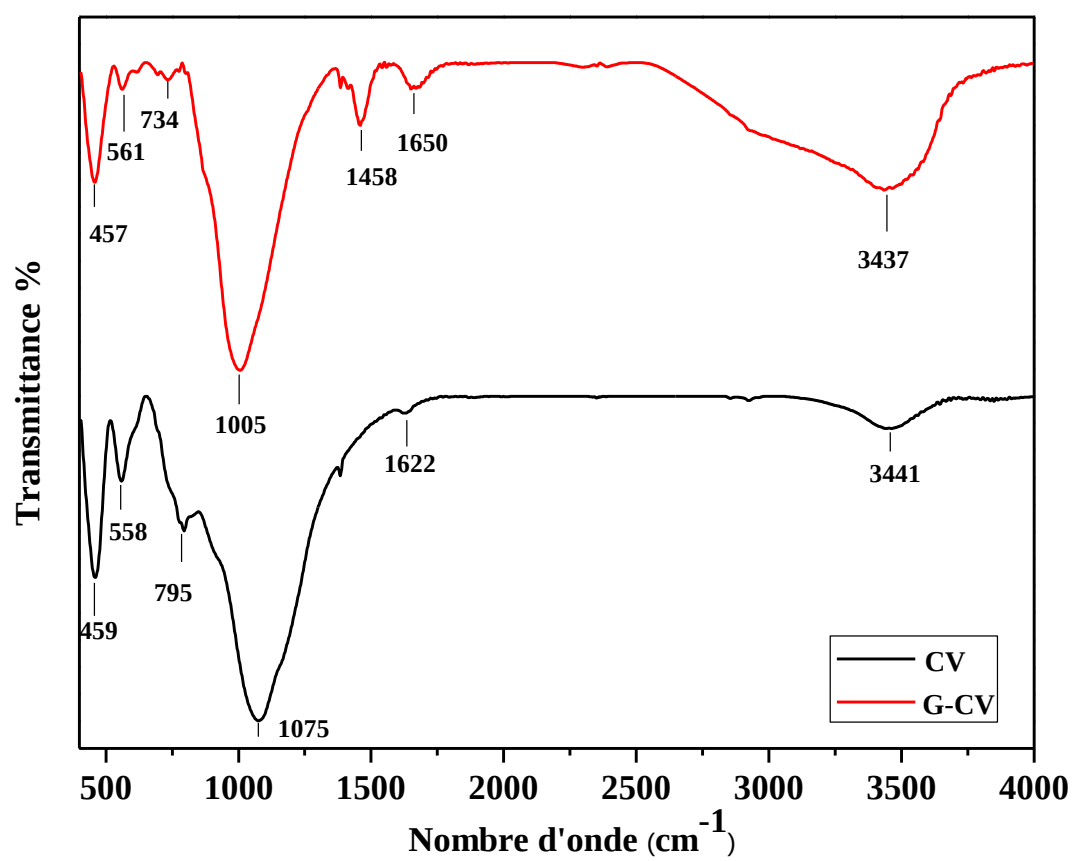


Figure III.4. Spectres IR de CV et G-CV

Tableau III.4. Bandes IR importantes de CV et G-CV et leurs assignements

Nombre d'onde (cm ⁻¹)		Assignments	Références
CV	G-CV		
3441	3437	Vibrations d'élongation asymétriques et antisymétriques des liaisons-OH de l'eau adsorbée à la surface	[99]
-	1650	Vibrations déformation des liaisons- H-O-H	[100]
1622	-	Vibrations d'élongation des liaisons- H-O-H	[100]
-	1458	Elongation des liaisons C-O du carbonate	[101]
1075	1005	Vibration d'élongation asymétriques des liaisons Si-O et Al-O	[102]
795	-	Déformation de la liaison Si-O du quartz	[101]
-	734	Vibration des liaisons Si-O-Si	[103]
558	561	Elongations asymétriques Si-O-Si et Al-O-Si	[99]
459	457	Vibration des liaisons Si-O- et Al-O	[104]

Le spectre IRTF des cendres volantes présente des bandes caractéristiques à 3441, 1622, 1075, 795, 459 et 457cm⁻¹. Les bandes qui apparaissent approximativement vers 3441 cm⁻¹ et 1622 cm⁻¹ correspondent respectivement aux vibrations d'élongation et de déformation du groupement OH de l'eau de adsorbée. La large bande centrale située à environ 1075 cm⁻¹ est attribuée au mode des vibration asymétriques d'élongation des liaisons Si-O dans les groupes Si-O-M (M: Si ou Al). La bande caractéristique des vibrations de déformation de la liaison Si-O du quartz située à environ 795 cm⁻¹. Les bandes qui apparaissent autour de 459 cm⁻¹ et 457 cm⁻¹ sont caractéristiques de la vibration des liaisons Si-O et Al-O.

Après l'activation des cendres volantes par la solution alcaline, les bandes de transmission les plus importantes du spectre du géopolymère CV-G se situent aux nombres d'ondes 1650, 1458, 1005 et 3437 cm^{-1} . Les bandes à 3437 cm^{-1} et 1650 sont attribuées à l'élongation et déformation de la liaison O-H présente dans les groupements silanol Si-OH et les liaisons hydrogène entre l'eau adsorbée et le groupe silanol Si-OH [105]. Ces bandes indiquent la présence des groupements silanols Si-OH et des molécules d'eau liées à la matrice géopolymère. Les bandes de transmittance observées à 1458 cm^{-1} expriment d'élongation des liaisons C-O du carbonate $(\text{CO}_3)^{2-}$ et traduisent la présence du carbonate de sodium. La bande large intense à 1075 cm^{-1} , est attribuée au mode d'élongation asymétrique des liaisons Si-O-M (M: Si ou Al). L'intensité de cette bande est proportionnelle à la réactivité des CV. Cette bande se déplace vers un nombre d'onde plus faible situé à 1005 cm^{-1} dans G-CV, le déplacement est approximativement de 70 cm^{-1} . Ce décalage, indique l'incorporation des ions aluminium dans le réseau du matériau élaboré (G-CV). Ces résultats confirment la dissolution des aluminosilicates des CV dans la solution alcaline et la formation de nouveau produit par le phénomène de réorganisation-condensation.

II.3.2. IRTF du géopolymère à base de métakaolin

La caractéristique principale du spectre IRTF de kaolin, métakaolin et géopolymère à base de métakaolin sont présentés dans figure III.5 et le tableau III.5 regroupe les nombres d'onde relatifs aux vibrations moléculaires de différentes liaisons présentes dans le kaolin, le métakaolin et le géopolymère à base de métakaolin.

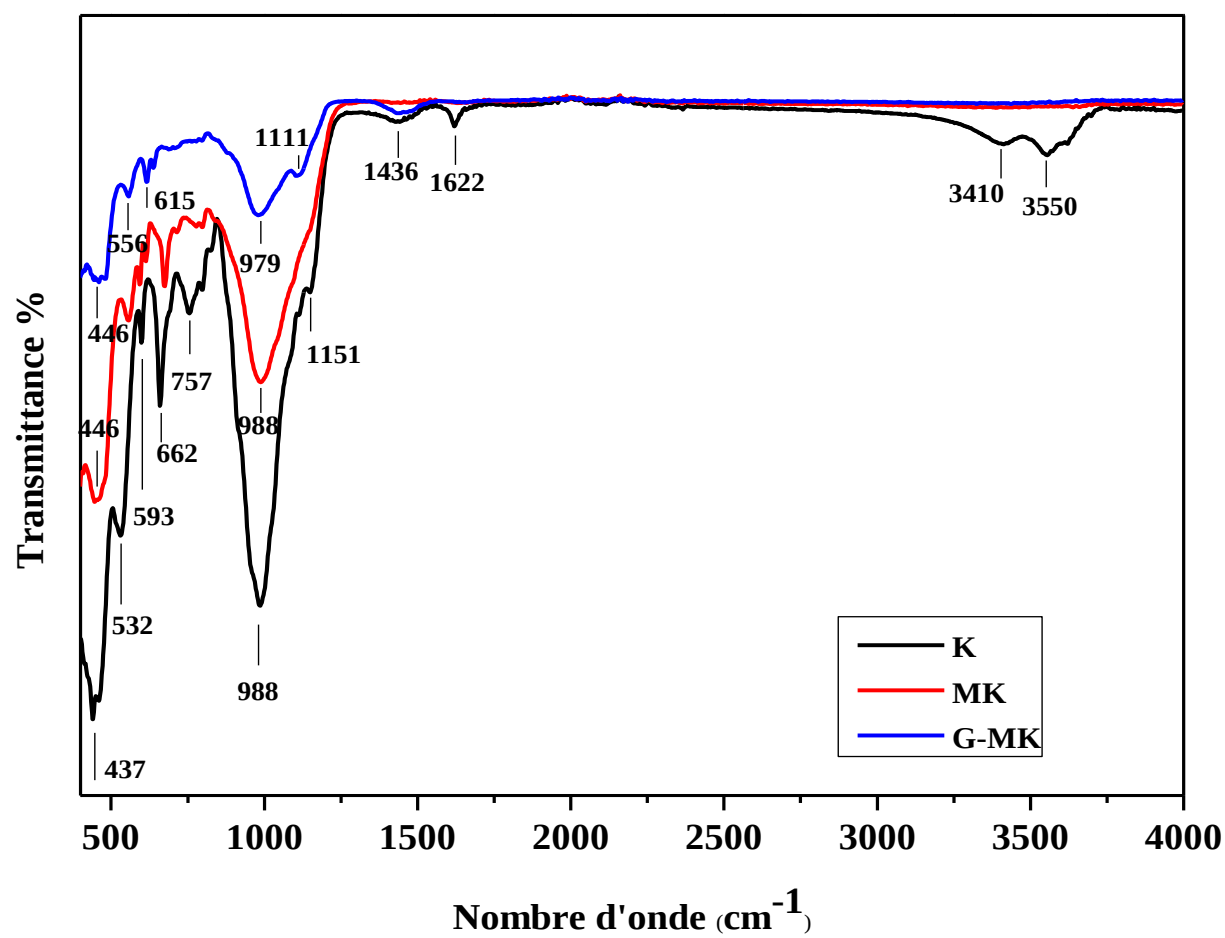


Figure III.5. Spectres IR de K, MK et G-MK

Tableau III.5. Bandes IR importantes de K, MK et G-MK et leurs assignements

Nombre d'onde (cm ⁻¹)			Assignments	Références
K	MK	G-MK		
3550	-	-	vibrations d'élongation et déformation des liaisons-OH et H-O-H de l'eau adsorbée à la surface	[106]
3410	-	-	vibrations d'élongation et déformation des liaisons-OH et H-O-H de l'eau adsorbée à la surface	[107]
1622	-	-	vibrations d'élongation et déformation des liaisons-OH et H-O-H de l'eau adsorbée à la surface	[107]
1436	-	1436	Elongation des liaisons C-O du carbonate	[108]
1151	-	1111	la vibration de déformation des liaisons Si-O-Si	[109]
988	988	979	la vibration d'élongation des liaisons Si-O-Al	[110]
757	757	-	la vibration de déformation des liaisons Si-O-Al	[111]
662	662	664	la vibration de déformation des liaisons Si-O-Al	[112]
593	593	-	la vibration de déformation des liaisons Si-O-Al	[113]
532	553	553	la vibration de déformation des liaisons Si-O-Al	[114]
437	446	446	la vibration de déformation des liaisons Si-O-Si	[115]

Les bandes d'absorptions de kaolin vers 1622 et 3410-3550 cm⁻¹ expriment respectivement les vibrations d'élongation et de déformation des liaisons O-H et H-O-H des molécules d'eau

adsorbée sur la surface de kaolin. La bande autour de 1436 cm^{-1} sur les spectres IR de M et G-MK et absente sur le MK exprime la présence des vibrations d'élongation des liaisons C-O du carbonate $(\text{CO}_3)^{2-}$. Les bandes de K et G-MK autour de 1151 et 1111 cm^{-1} qui expriment la vibration de déformation des liaisons Si-O-Si. Large bande d'absorption à 988 cm^{-1} présente sur les spectres IR de K et MK expriment la vibration d'élongation des liaisons Si-O-Al se déplace vers de faible nombre d'onde 979 cm^{-1} sur le spectre IR de G-MK synthétisé. Ceci traduirait la formation d'un gel aluminosilicate amorphe dans le G-MK. Les bandes localisées entre $757\text{--}532\text{ cm}^{-1}$ expriment la vibration de déformation des liaisons Si-O-Al. Les bandes localisées à 446 cm^{-1} , 446 cm^{-1} et 437 cm^{-1} expriment la vibration de déformation des liaisons Si-O-Si.

II.4. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

II.4.1. MEB du géopolymère à base de cendres volantes

La figure III.6 représente la micrographie des cendres volantes. Sur cette figure. On peut voir que les cendres volantes se présentent sous forme de sphères isolées de différentes tailles. Les plus petites sphères, appelées microsphères peuvent être denses ou creuses (Cénosphères). On peut également voir plusieurs microsphères contenues dans une macro particule, connue sous le nom de «Plérosphère» ainsi que des phases cristallines [105]. Le MEB confirme les résultats de l'analyse DRX, qui a montré que les CV sont constitués des phases cristallines (quartz et mullite).

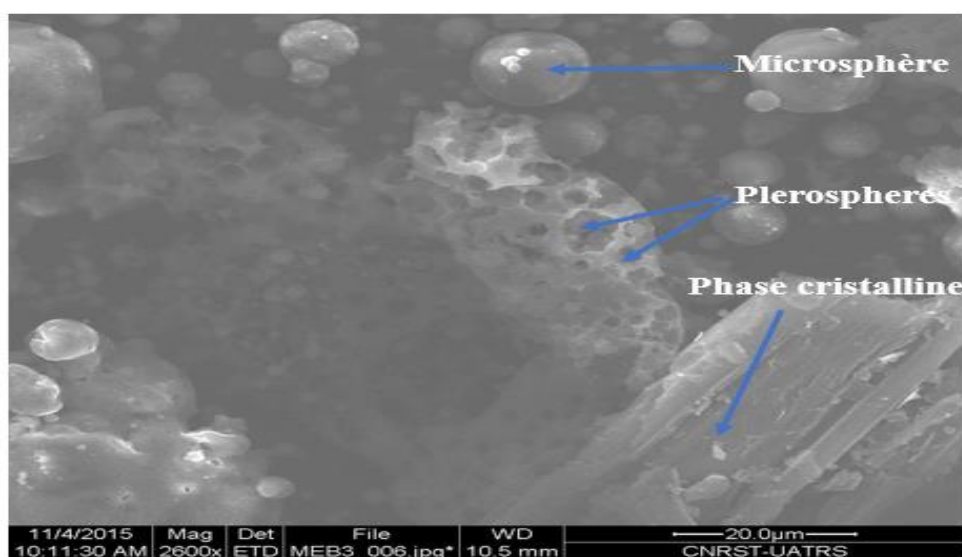


Figure III.6. Micrographies des cendres volantes

La figure III.7 présente la microstructure de géopolymère à base de cendres volantes. Ce matériau élaboré est caractérisé par des particules de CV partiellement ou totalement entourées par un gel d'aluminosilicate. Ce gel est formé par la dissolution de SiO_2 et de Al_2O_3 (contenus

dans les cénosphères) de CV dans la solution alcaline par la réaction de polycondensation. Les résultats de l'analyse MEB des G-CV sont en accord avec les résultats de Palomo et al. [100] qui ont également trouvé que le matériau géopolymère à base de CV est un matériau hétérogène formé par dissolution des particules de sous-produit (CV) dans la solution activatrice par une réaction de géopolymérisation.

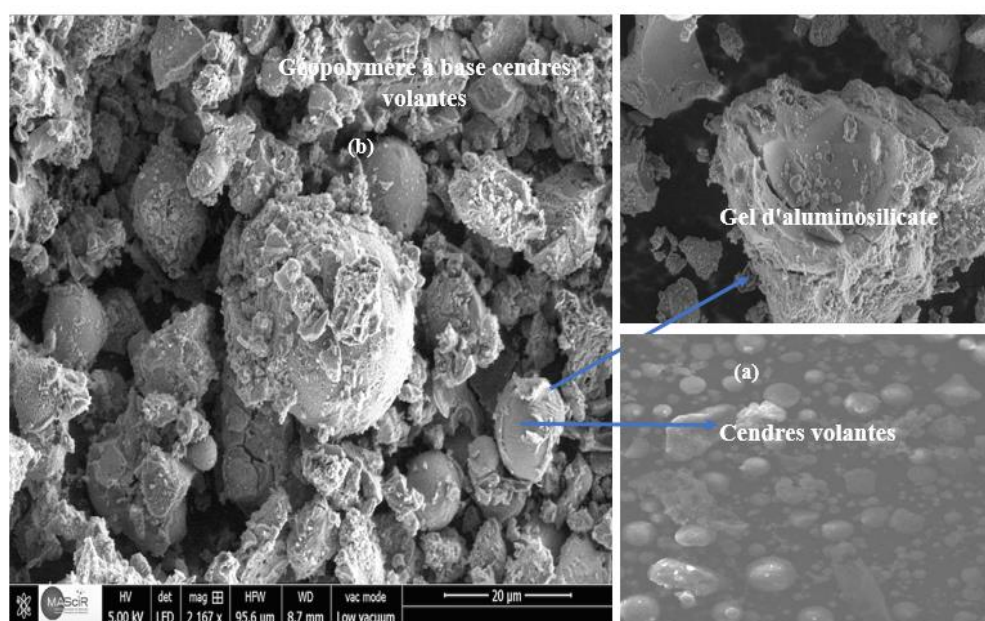


Figure III.7. Micrographies du géopolymère à base de cendres volantes

II.4.2. MEB du géopolymère à base de métakaolin

La figure III.8 montre les morphologies de surface de métakaolin et de géopolymère à base de métakaolin. On voit que le métakaolin (figure III.8.a) est principalement constitué d'agglomérats de particules, sous forme de feuillets et de plaquette hexagonales. Après la réaction de géopolymérisation de métakaolin, la morphologie du géopolymère formé G-MK est constituée d'une chaîne des feuillets polysilicates par la disparition complète de particules de métakaolin. Ces modifications morphologiques observées dans le géopolymère synthétisé (figure III.8.b) sont dues à la dissolution d'aluminosilicates de métakaolin dans la solution activatrice conduisant à la formation de gel d'aluminosilicate, qui joue ensuite le rôle de précurseur dans la formation de géopolymère [102].

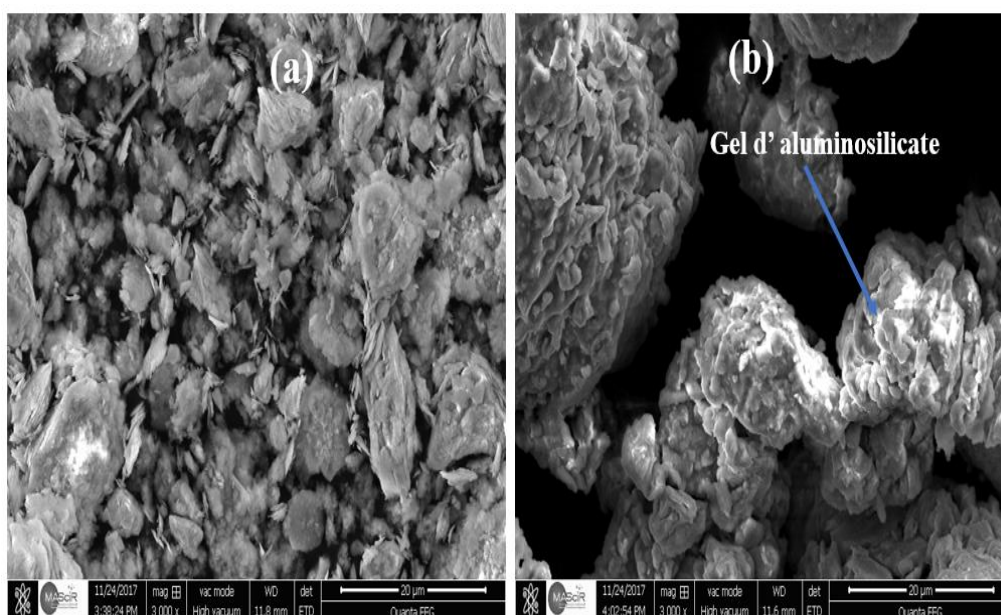


Figure III.8. Micrographies du métakaolin (a) et du géopolymère à base de métakaolin (b)

III. Conclusion

La modification de la structure et la surface des cendres volantes et de métakaolin par la réaction de géopolymérisation a été réalisée dans le but d'améliorer ses capacités d'adsorption vis-à-vis de colorant cationique en milieu aqueux.

Les résultats obtenus par différentes techniques (DRX, FRX, IR, MEB) des nouveaux matériaux, nous pouvons émettre les conclusions suivantes:

- L'analyse des matériaux obtenus par FX monté la formation des géopolymères contenant des chaînes poly (sialate-siloxo) (PSS) de type $(-\text{Si-O-Al-O-Si-O-})_n$.
- L'analyse des diffractogrammes des Rayons X des cendres volantes et des matériaux synthétisés a révélé que les intensités des pics diminués et déplacées, ce qui explique la modification de la structure des matrices élaborées.
- En comparant les spectres DRX des CV et G-CV, on remarque que la large bande attribuée à la phase vitreuse présente dans les matières premières (CV) situé entre $12-35^\circ (2\theta)$, s'est légèrement déplacé à $15-40^\circ (2\theta)$ dans G-CV. Ce déplacement vers les angles plus grands traduit les modifications des liaisons au niveau de l'ordre local lors du processus de géopolymérisation et indique la formation du gel aluminosilicaté alcalin NASH, produit de réaction primaire de la réaction de géopolymérisation. Pour les spectres DRX des MK et G-MK, on observe les intensités des pics diminués et la disparition des pics de la kaolinite et quartz sur tout $2\theta (20^\circ-26^\circ)$ après l'activation de

MK, ce changement traduit par la dissolution des phases cristallines dans la solution activatrice et indique la formation du gel aluminosilicaté alcalin.

- L'analyse des spectres IRTF des matériaux avant et après la réaction de géopolymérisation, montre les déplacements des bandes attribuées au mode d'élongation asymétrique Si-O-M (M=Si, Al). Ce déplacement bien connu dans le processus de géopolymérisation, est dû à la fois au phénomène de dissolution (ruptures de liaison) et de condensation-réorganisation (formation de nouvelles liaisons). Ces observations confirment donc que la géopolymérisation a bien eu lieu et qu'un changement évident dans la microstructure s'est produit lors de la réaction de géopolymérisation. Ce fait est attribué au remplacement partiel de tétraèdres SiO_4 par des tétraèdres AlO_4 , entraînant la modification de l'environnement chimique local de la liaison Si-O et la formation du gel aluminosilicaté.
- L'analyse par microscopie électronique à balayage des solides obtenus confirme la dissolution des particules des matières premières et formation de gel d'aluminosilicates sur les particules des matières premières.

Ces deux types de geopolymeres à base des cendres volantes et de métakaolin seront utilisés dans des tests d'adsorption dans deux systèmes (contenu et discontinu) pour la rétention d'un polluant organique (Bleu de Méthylène).

CHAPITRE -IV- APPLICATIONS

A- Application en génie de l'environnement

Etude de la rétention du bleu de méthylène par les géopolymères à base de cendres volantes et de métakaolin en modes statique (Batch) et dynamique (Colonne)

I. Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'étudier la rétention de bleu de méthylène en milieu aqueux en utilisant comme matrices solides les géopolymères à base de cendres volantes (G-CV) et de métakaolin (G-MK) synthétisés en vue de leur application comme adsorbant ou dans l'élaboration de membranes de filtration pour la dépollution des eaux usées. Pour ce faire, nous avons examiné l'influence de plusieurs paramètres tels que le pH, la masse de l'adsorbant, le temps de contact, la concentration initiale du bleu de méthylène et la température afin de déterminer les conditions optimales de rétention de ce colorant sur les deux géopolymères élaborés. Les solutions aqueuses de bleu de méthylène sont utilisées comme milieux modèles pour simuler les eaux colorées contaminées par les colorants cationiques. Comme l'adsorption à l'échelle industrielle se fait généralement sur colonne, nous avons étudié également la rétention du bleu de méthylène en lit fixe sur colonne.

II. Etude en batch de la rétention du bleu de méthylène par les géopolymères

II.1. Effet de la masse de l'adsorbant

L'effet de la masse de l'adsorbant sur l'élimination du bleu de méthylène est un paramètre très important pour déterminer la masse optimale utilisé dans les processus d'adsorption.

Dans ce travail, l'influence de la masse des adsorbants (G-CV et G-MK) a été réalisée à une concentration initiale en bleu de méthylène de 40 mg/L, un temps de contact de 120 mn et une vitesse d'agitation constante.

Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure IV.A.1, qui représente le taux d'élimination du bleu de méthylène exprimée en % sur les supports G-CV et G-MK en fonction de la masse d'adsorbant utilisé.

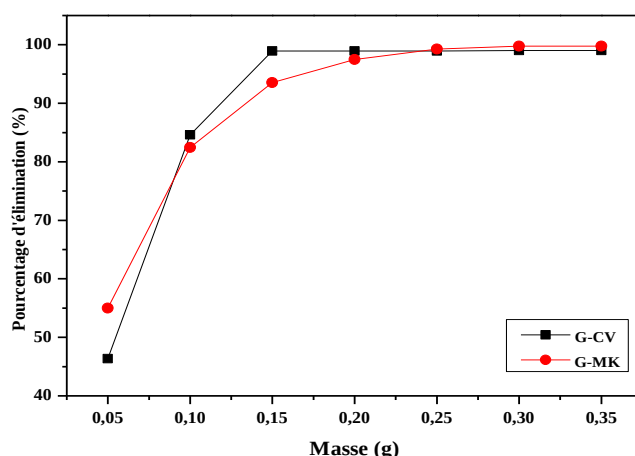


Figure IV.A.1. Effet de la masse des adsorbants G-CV et G-MK sur le pourcentage d'élimination du bleu de méthylène

- Dans le cas du géopolymère à base de cendres volantes G-CV, une augmentation significative du pourcentage d'élimination du bleu de méthylène de 46,35 % à 98,92 % est observée lorsque la quantité du géopolymère G-CV passe de 0,5 à 1,5 g/L. En augmentant davantage la quantité d'adsorbant au-dessus de 1,5 g/L, le taux d'élimination du bleu de méthylène reste constant.
- Dans le cas du géopolymères à base de métakaolin G-MK, on observe que le pourcentage d'élimination du bleu de méthylène dans la solution aqueuse augmente de 55 % à 99,77 % à mesure que les masse de G-MK augmente 0,5 à 3,5 g/L.

D'après les résultats observés, on remarque que la quantité du bleu de méthylène adsorbée à l'équilibre est d'autant plus importante que les quantités des matériaux utilisées sont élevées.

Les pourcentages d'élimination de bleu de méthylène par les deux matrices adsorbants sont légèrement différents. Ce fait peut être expliqué par la différence dans le nombre de sites réactifs disponibles à la surface des supports géopolymères adsorbants. Des résultats similaires ont été trouvés lors de l'adsorption du bleu de méthylène sur une pâte de géopolymère [12] et un géopolymère à base d'acide phosphorique [116].

L'optimisation de la masse de ces adsorbants est un paramètre très important pour contrôler la capacité d'adsorption obtenue. D'après les résultats expérimentaux, les essais d'adsorption doivent être effectués avec 0,1 g pour toutes les solutions du bleu de méthylène.

II.2. Effet du pH de la solution

Le pH est un facteur important dans le processus d'élimination par adsorption des polluants organiques et inorganiques des eaux usées du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. L'influence du pH sur

l'élimination du bleu de méthylène par les deux adsorbants géopolymères G-CV et G-MK est étudiée en utilisant un rapport solide-liquide de 1g/L et en faisant varier le pH de 2 à 13 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (0,1M) et d'une solution de soude NaOH (0,1M) selon le pH voulu. La concentration initiale du bleu de méthylène est fixée à 40 mg.L⁻¹ et le temps de contact à 120 mn. La figure IV.A.2 représente l'évolution du pourcentage de rétention du bleu de méthylène par les deux adsorbants G-CV et G-MK en fonction du pH de la solution.

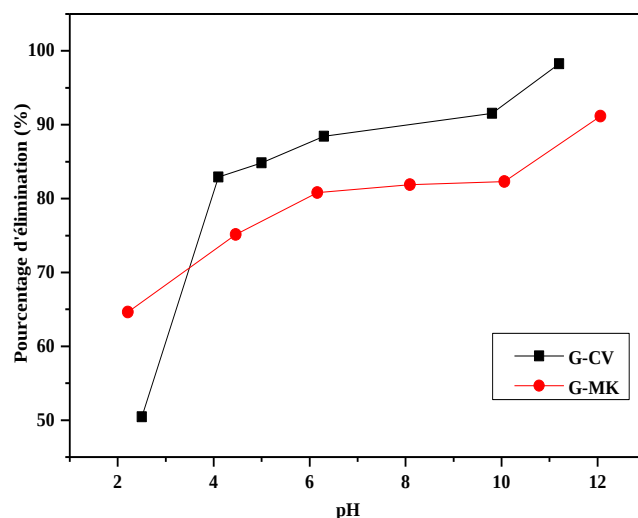


Figure IV.A.2. Effet du pH sur la rétention du bleu de méthylène par les géopolymères G-CV et G-MK

Après la courbe, on observe que le taux de rétention du bleu de méthylène par les deux géopolymères G-CV et G-MK est faible à pH acide et élevé aux pH basiques.

Le pourcentage d'élimination du bleu de méthylène par le géopolymère G-CV augmente de 50,45 % à pH =2,5 à 98,25% à pH = 11,2. De même pour le géopolymère G-MK, le pourcentage de décoloration augmente rapidement de 46,62 % à pH =2,21, à 91,17% en milieu très basique (pH >12). Cette constatation peut être expliquée par le fait que l'élimination de ce colorant cationique est étroitement liée à l'augmentation des forces d'attraction entre les sites actifs des matériaux géopolymères synthétisés et les molécules de colorant en solution aqueuse. En milieu acide, lorsque la concentration en protons H⁺ est forte, les ions H⁺ occupent les sites actifs de la surface des adsorbants et défavorisent la rétention de molécules en solution aqueuse suite aux répulsions électrostatiques entre les ions H⁺ et les molécules du BM chargées positivement. En milieu basique, la diminution de la concentration en ions H⁺ favorise l'adsorption du colorant cationique à la surface négative des sites actifs des adsorbants qui sont chargés négativement. Le comportement d'adsorption du bleu de méthylène par les géopolymères G-CV et G-MK est similaire à celui observé pour plusieurs matériaux notamment les nanocomposites d'hydrogel à

base de gomme de tragacanth [117] et nanocomposites carbone/montmorillonite dérivés de cellulose poreuse [118].

Pour mieux comprendre le mécanisme de rétention du bleu de méthylène par le géopolymère à base de cendres volantes G-CV et le géopolymère à base de métakaolin G-MK, il est important de connaître le pH pour lequel les charges des surfaces des deux adsorbants sont nulles. Le point de charge nulle ou point isoélectrique (PCN) est défini comme le pH pour lequel le nombre de charges positives est égal au nombre de charges négatives à la surface des adsorbants. Le pH de charge nulle (pH_{PCN}) des matériaux synthétisés est déterminé d'après la méthode décrite par Pawar et al [119]. Cette méthode consiste à préparer une série de solutions de KNO_3 (0,01M), les pH initiaux (pH_I) de ces solutions sont ajustés à des valeurs comprises entre 2 à 13 par addition de HCl (0,1 M) ou NaOH (0,1 M). Lorsque le pH des solutions est fixé, une quantité de 0,1 g d'adsorbant est ajoutée et les mélanges ainsi préparés sont agités pendant 48h avec une vitesse d'agitation de 120 tr/min à température ambiante. Les différences entre les valeurs des pH des solutions initiales (pH_I) et des valeurs de pH des solutions finales (pH_F) sont tracées en fonction des valeurs des pH_I des solutions initiales. Le point d'intersection de cette courbe avec la droite horizontale d'ordonnée 0 nous donne le point de zéro charge des matériaux utilisés. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure IV.A.3.

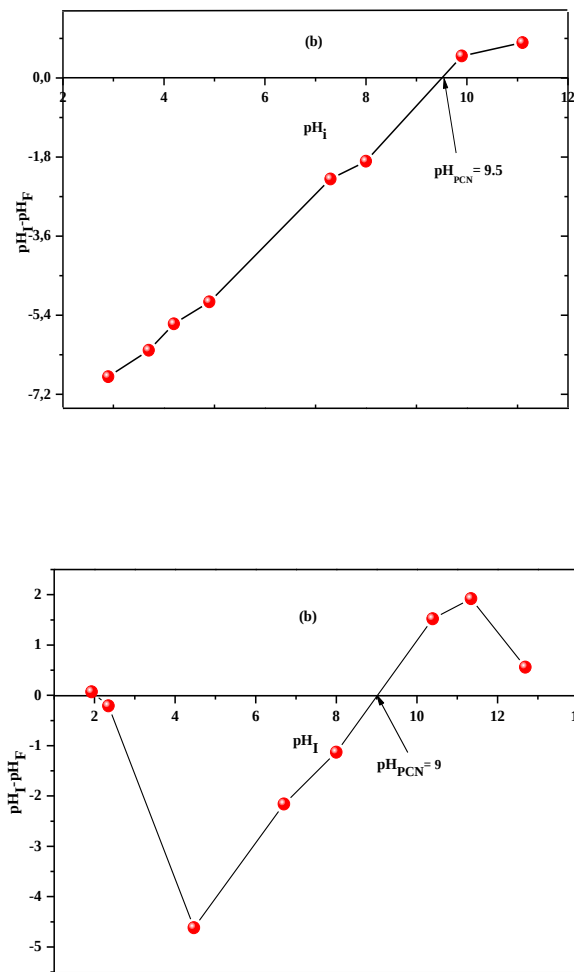


Figure IV.A.3. Détermination du pH de charge zéro pH_{PCN} des adsorbants G-CV (a) et de G-MK (b)

Pour l'adsorbant G-CV, Le pH_{PCN} est de 9,5; en $pH < 9,5$, la surface du géopolymère G-CV est chargée positivement et pour un $pH > 9,5$, la surface du matériau G-CV est chargée négativement. La valeur pH_{PCN} de l'adsorbant G-MK est de 9. A $pH < 9$, la surface de l'adsorbant G-MK est chargée positivement et devient chargée négativement pour un $pH > 9$. Par conséquent, pour un pH supérieur à pH_{PCN} , l'augmentation du taux de remédiation du BM s'explique par l'attraction électrostatique entre les particules de surface des géopolymères, chargée négativement, et les molécules du colorant cationique, chargées positivement.

II.3. Effet du temps de contact

Le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant est un paramètre très important pour déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre entre le solide et le liquide. Pour ce faire, l'élimination du bleu de méthylène est étudiée en faisant varier le temps de contact entre la solution aqueuse du colorant et les adsorbants G-CV et G-MK de 30 à 220 min afin de

déterminer le temps de contact optimal. Les concentrations initiales des solutions aqueuses du bleu de méthylène varient entre 20 et 40 mg.L⁻¹ et le rapport solide-liquide est fixé à 1 g.L⁻¹. Les figures IV.A.4 et IV.A.5 représentent la variation du pourcentage d'élimination du BM par les adsorbants G-CV et G-MK en fonction du temps de contact, respectivement.

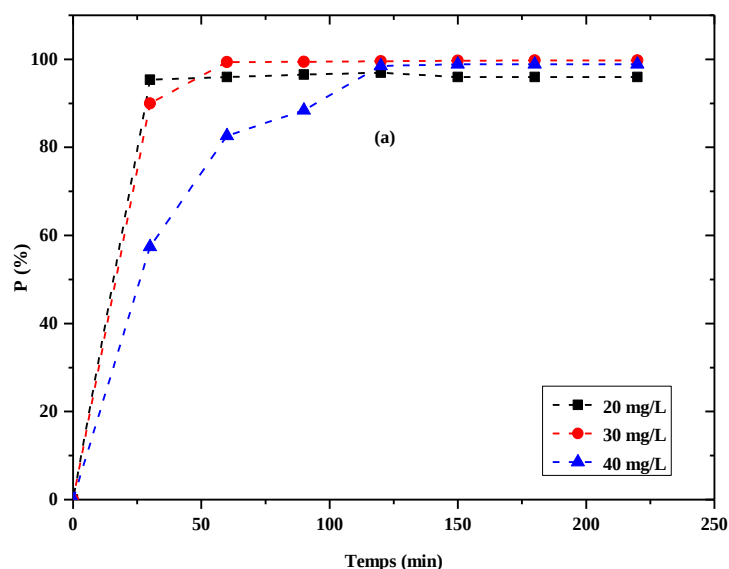


Figure IV. A.4. Influence du temps de contact sur le pourcentage d'élimination pour différentes concentrations en bleu de méthylène par l'adsorbant G-CV

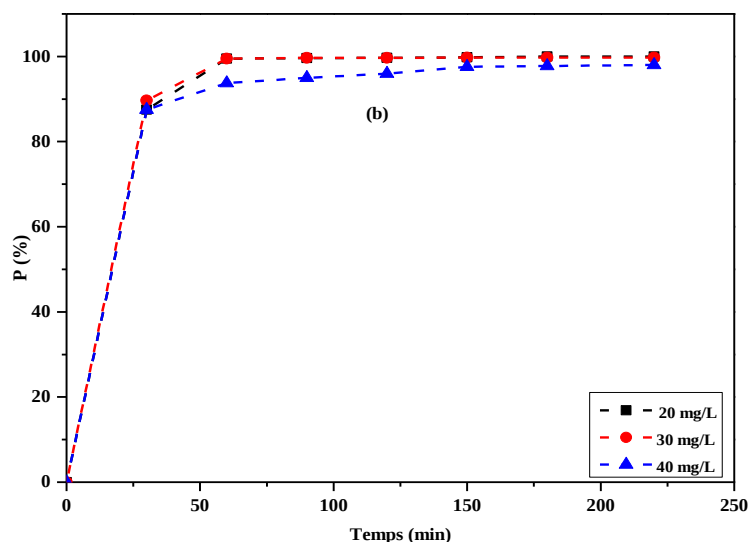


Figure IV. A.5. Influence du temps de contact sur le pourcentage d'élimination pour différentes concentrations en bleu de méthylène par l'adsorbant G-MK

L'analyse des résultats d'élimination de BM par l'adsorbant G-CV montre que le taux de remédiation du BM croît rapidement avec l'augmentation du temps de contact et atteint des

valeurs maximales de 96,95 % et 99,56 % à environ 60 min pour 20 et 30 mg/L, respectivement. Un taux de remédiation de 98,5 % est observé après un temps de contact de 120 min pour une concentration de 40 mg/L en BM.

Les résultats d'élimination de BM par l'adsorbant G-MK montrent que le pourcentage d'élimination BM est rapide dans les 30 premières minutes du temps de contact. Ensuite, le temps d'équilibre s'établit au bout de 180, 180 et 150 minutes pour des concentrations en BM de 20, 30 et 40 mg / L, respectivement. Après l'équilibre, aucun changement significatif du pourcentage d'élimination du BM n'est observé.

On peut conclure que la diminution de l'élimination du MB par les deux matériaux avec l'augmentation de la concentration initiale en MB est due à la saturation de la surface de l'adsorbant à des concentrations élevées de colorant. Un résultat similaire a été rapporté par Hamid et al [120].

II.4. Effet de la concentration initiale du soluté BM

L'influence de la concentration initiale du bleu de méthylène sur la capacité d'adsorption du BM par les géopolymères synthétisés est étudiée en utilisant des concentrations en bleu de méthylène allant de 5 à 60 mg/L et une concentration massique en adsorbant fixée à 0,1g/100mL. La figure IV.A.6 représente la variation de la capacité d'adsorption du BM en fonction de la concentration initiale du soluté.

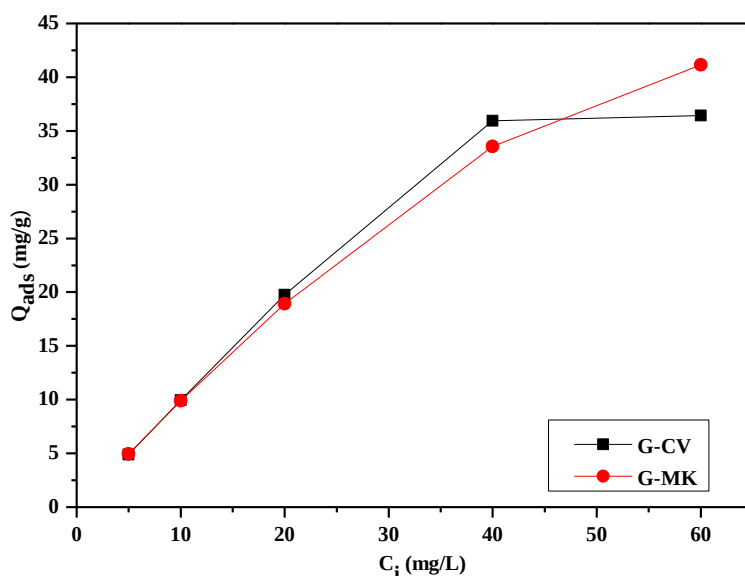


Figure IV.A.6. Variation de la quantité d'adsorption en fonction de la concentration initiale du BM

Pour le géopolymère G-CV, on peut observer que la quantité du bleu de méthylène adsorbée sur ce matériau augmente remarquablement avec l'augmentation de la concentration initiale du

BM jusqu'à atteindre un palier d'équilibre qui indique la saturation des sites actifs de la surface du l'adsorbant G-CV. Pour le géopolymère G-MK, on remarque également une augmentation de la capacité d'adsorption du BM avec l'accroissement de la concentration initiale en BM. L'absence d'un palier dans la courbe comme dans le cas de l'adsorbant G-CV signifie que les sites actifs de l'adsorbant G-MK ne sont encore saturés.

On remarque que la quantité adsorbée sur le support G-MK est supérieure à celle adsorbée sur l'adsorbant G-CV. Les résultats obtenus montrent également une augmentation des quantités adsorbées par les matériaux synthétisés en augmentant les concentrations initiales en BM, ce fait peut être expliqué par l'augmentation de la force motrice du transfert de matière [121] et la quantité adsorbée sur G-MK plus grande par rapport à la quantité adsorbée sur G-CV. Le même résultat est obtenu par Pathania al [122] qui ont étudié l'élimination du bleu de méthylène par le charbon actif et ont montré que la quantité de BM adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. Par contre, Narvekar et al [123] ont rapporté que la quantité du bleu de méthylène adsorbée par le matériau carboné à base de glycérol diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du bleu de méthylène, ce fait est expliqué par la saturation des sites actifs de l'adsorbant.

II.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La modélisation de la cinétique d'adsorption est un paramètre primordial pour étudier et spécifier la nature du mécanisme d'adsorption. Trois modèles cinétiques (pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et intra-particulaire) sont appliqués pour évaluer le mécanisme d'adsorption du bleu de méthylène par les adsorbants G-CV et G-MK. Les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et intra-particule sont présentés dans les figures IV.A.7, IV.A.8 et IV.A.9 respectivement. D'après ces figures, l'élimination du colorant BM par les deux matériaux synthétisés, est mieux représentée par le modèle cinétique de pseudo-second ordre. Les paramètres cinétiques dérivés de ces modèles pour l'adsorption du BM par les géopolymères G-CV et G-MK sont reportés dans les tableaux IV.A.1 et IV.A.2. D'après ces tableaux, on constate que, les valeurs du coefficient de corrélation obtenues pour le modèle de pseudo second ordre sont supérieures à celles relatives aux modèles de pseudo-premier ordre et intra-particulaire. On remarque également que les quantités maximales adsorbées calculées à partir du modèle pseudo-second-ordre sont très proches des quantités maximales adsorbées déterminées expérimentalement, ce qui confirme que ce modèle est adéquat pour décrire l'adsorption du BM par les adsorbants G-CV et G-MK. Ce résultat peut être expliqué par la chimisorption impliquant des forces de valence et/ou d'échange d'électrons entre le colorant

BM et les groupes fonctionnels des matériaux synthétisés [124]. La chimisorption semble être le mécanisme le plus probable. L'adsorption du BM sur la surface des géopolymères est illustrée dans la figure IV.A.10.

En général, le mécanisme d'adsorption est dû à des interactions électrostatiques par échanges ioniques ou liaisons hydrogène. Le phénomène d'échange ionique peut être envisagé comme l'un des principaux mécanismes d'adsorption du BM par les deux matériaux synthétisés. Des résultats similaires ont été observés pour l'adsorption du bleu de méthylène et du rouge de Congo sur Cu-BTC [125] et l'adsorption du bleu de méthylène sur les déchets d'écorces d'agrumes limetta [126].

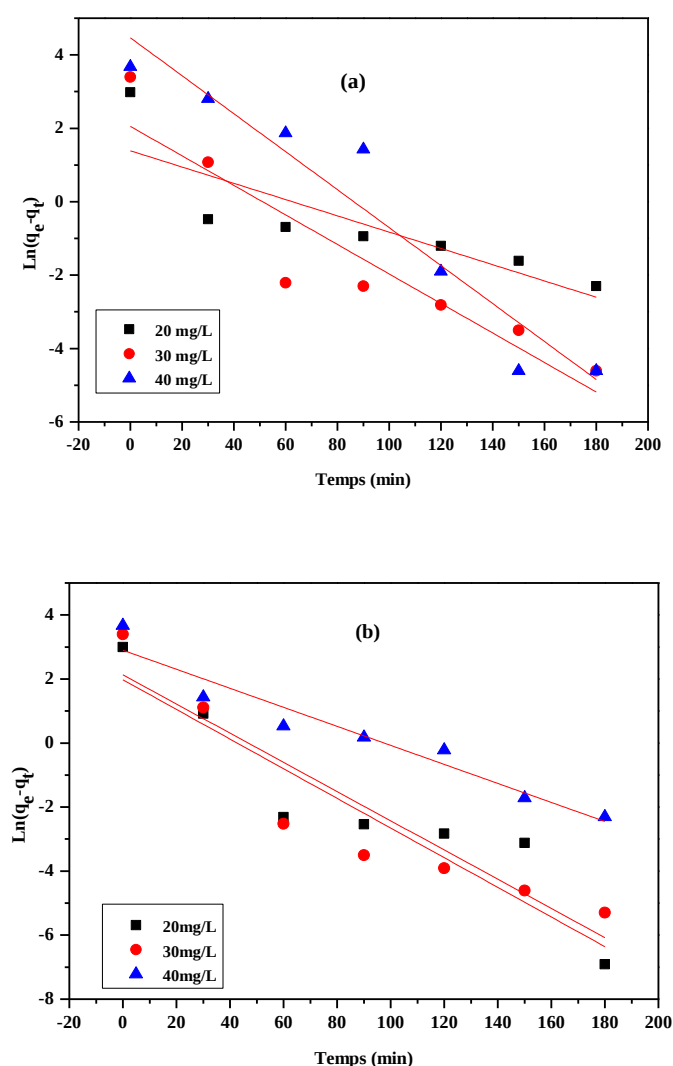


Figure IV.A.7. Représentation du modèle de pseudo première ordre d'élimination du BM par G-CV (a) et G-MK (b)

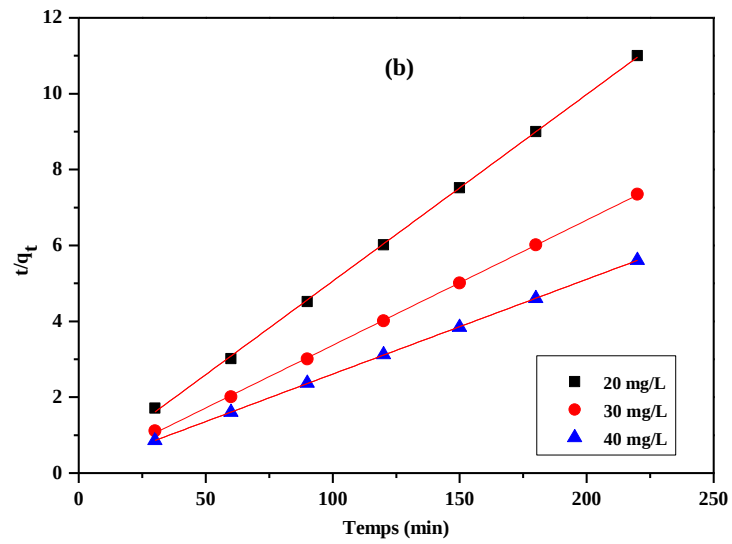
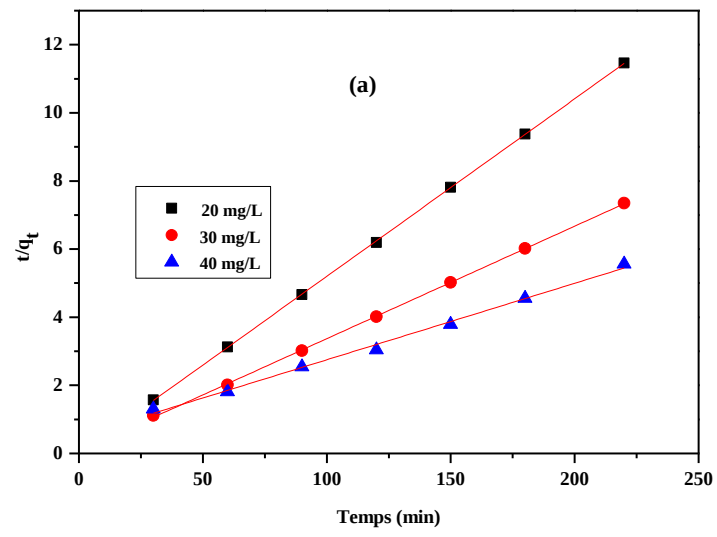


Figure IV.A.8. Représentation du modèle de pseudo second ordre d'élimination du BM par G-CV (a) et G-MK (b)

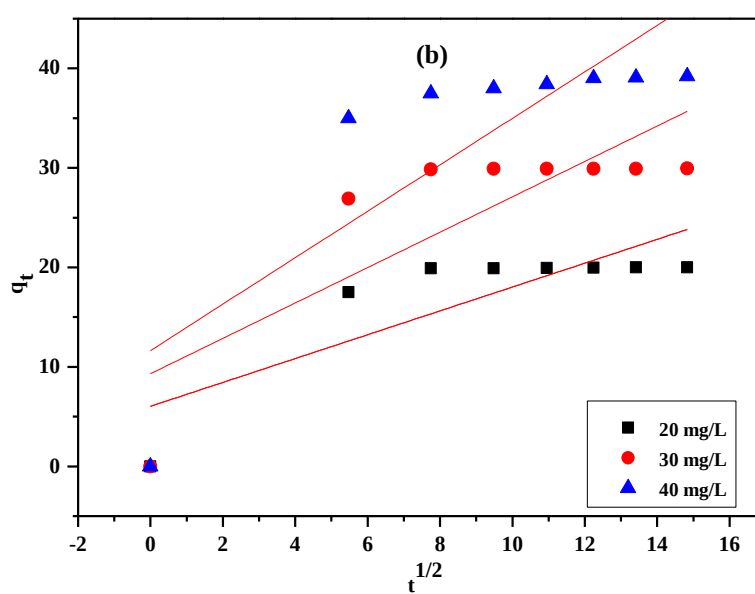
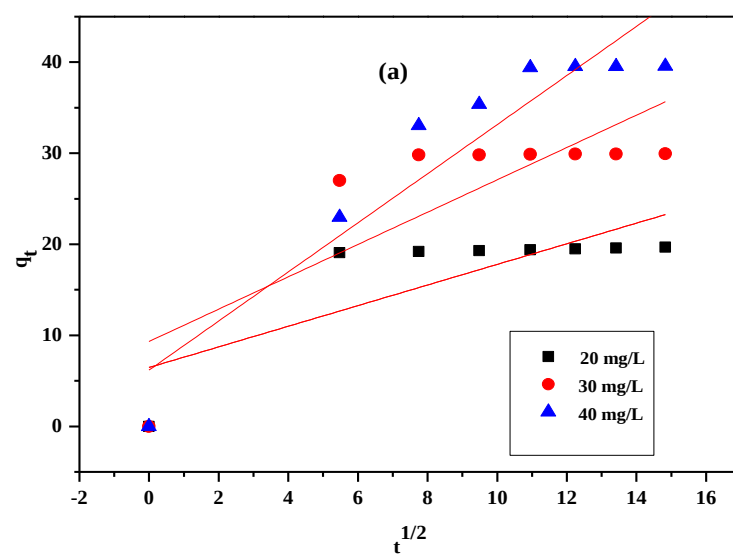


Figure IV.A.9. Représentation du modèle de diffusion intra-particulaire d'élimination du BM par G-CV (a) et G-MK (b)

Tableau IV.A.1. Paramètres cinétiques d'élimination de BM par G-CV

	Quantité adsorbée expérimentale	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre			Diffusion intra-particulaire		
Concentration du BM (mg/L)	q_{exp} (mg/g)	q_e (mg/g)	k_1 (1/min)	R_1^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg min)	R_2^2	I (mg/g)	k_{id} (mg/g min ^{0.5})	R_3^2
20 mg/L	19,99	4,007	0,045	0,875	19,23	-0,39	1	18,67	0,067	0,993
30 mg/L	29,93	7,79	0,04	0,864	30,30	0,028	0,999	26,94	0,238	0,531
40 mg/L	39,55	87	0,051	0,926	43,47	0,002	0,990	17,84	1,678	0,796

Tableau IV.A.2. Paramètres cinétiques d'élimination de BM par G-MK

	Quantité adsorbée expérimentale	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre			Diffusion intra-particulaire		
Concentration du BM (mg/L)	q_{exp} (mg/g)	q_e (mg/g)	k_1 (1/min)	R_1^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg min)	R_2^2	I (mg/g)	k_{id} (mg/g min ^{0.5})	R_3^2
20 mg/L	19,99	8,43	0,045	0,875	20,41	0,031	0,999	6,042	1,198	0,683
30 mg/L	29,93	7,21	0,046	0,866	30,30	0,028	0,999	9,309	1,778	0,669
40 mg/L	39,2	18,17	0,029	0,936	40	0,0098	0,999	11,64	2,334	0,692

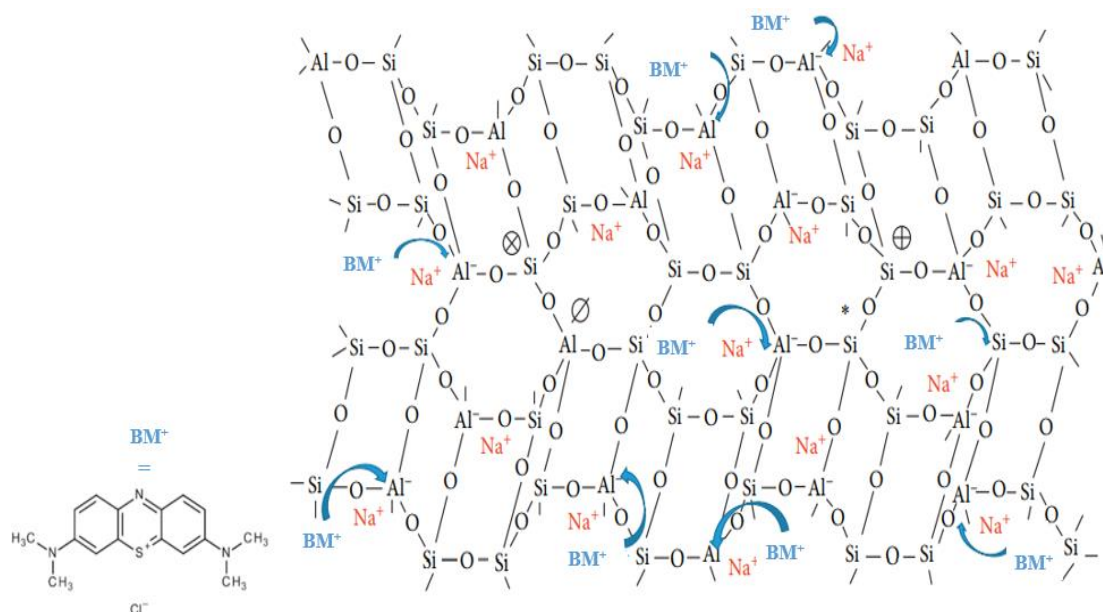


Figure IV.A.10. Mécanisme proposé pour l'adsorption du bleu de méthylène par les géopolymères synthétisés

II.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les adsorbants G-CV et G-MK sont analysées selon les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin. Les figures IV.A.11, IV.A.12 et IV.A.13 représentent les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les deux géopolymères modélisées par les équations relatives aux trois modèles précédents. Les paramètres et les constantes caractérisant chacune des isothermes sont regroupés dans le tableau IV.A.3. D'après ce tableau, les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) pour le modèle de Langmuir sont plus proches de 1 pour les deux adsorbants, indiquant que ce modèle explique mieux le processus d'adsorption par rapport aux isothermes de Freundlich et Temkin. Ce fait reflète que le phénomène d'adsorption sur la surface des deux solides est représenté par une isotherme monocouche à l'aide d'interactions ioniques entre le colorant, chargé positivement, et la surface des matériaux synthétisés, chargée négativement.

Selon le modèle de Langmuir, Les capacités maximales d'adsorption $Q_{\max}$ calculées sont de l'ordre de 37,04 et 43,48 mg.g^{-1} respectivement pour les adsorbants G-CV et G-MK. Les valeurs du facteur R_L sont situées entre 0 et 1, indiquant que l'adsorption du BM sur les adsorbants G-CV et G-MK est favorable.

Wang et al [127] ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène sur un composite magnétique de type nanotubes de graphènes et ont trouvé également que l'adsorption du bleu de méthylène suit le modèle de Langmuir.

Le même résultat est obtenu par, Fu et al [128] et Bedin et al [129] qui ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène sur les microsphères de polydopamine et sur le charbon actif activé par NaOH provenant de carbone sphérique de saccharose.

Le tableau IV.A.4 rassemble les capacités d'adsorption du bleu de méthylène sur les géopolymère à base de cendres volantes et du metakaolin et d'autres adsorbants reportés dans la littérature. On observe que les capacités d'adsorption des deux géopolymères élaborés sont supérieures à celles des autres adsorbants.

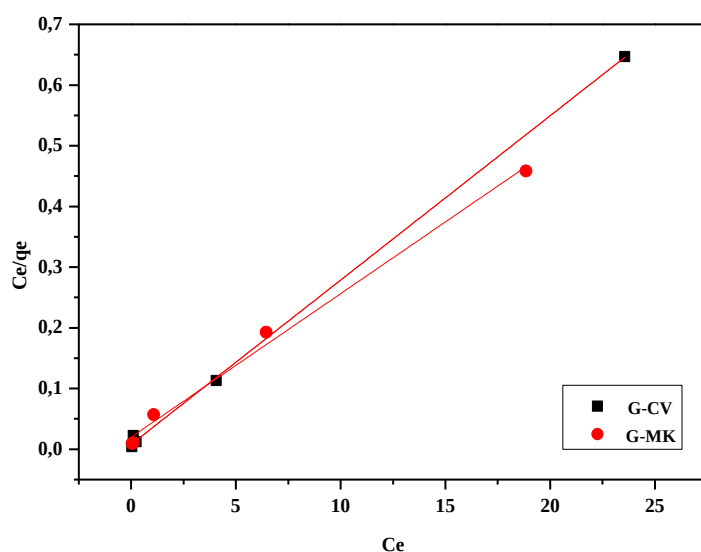


Figure IV.A.11. Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du BM sur G-CV et G-MK

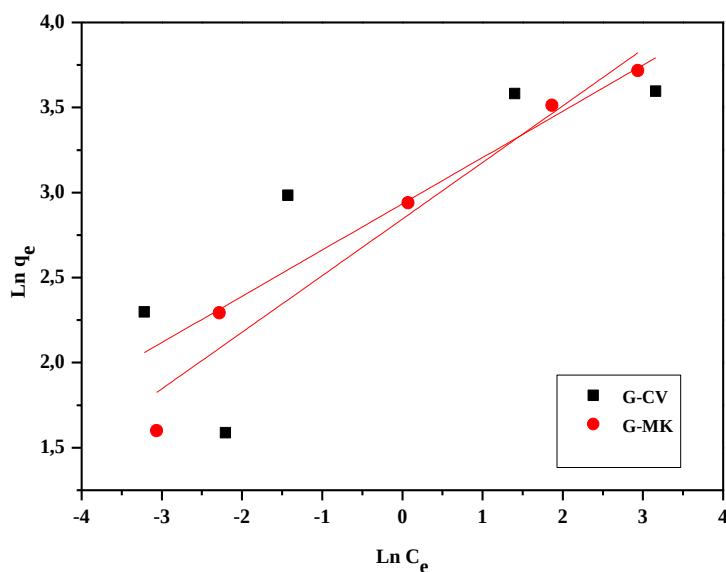


Figure IV.A.12. Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du BM sur G-CV et G-MK

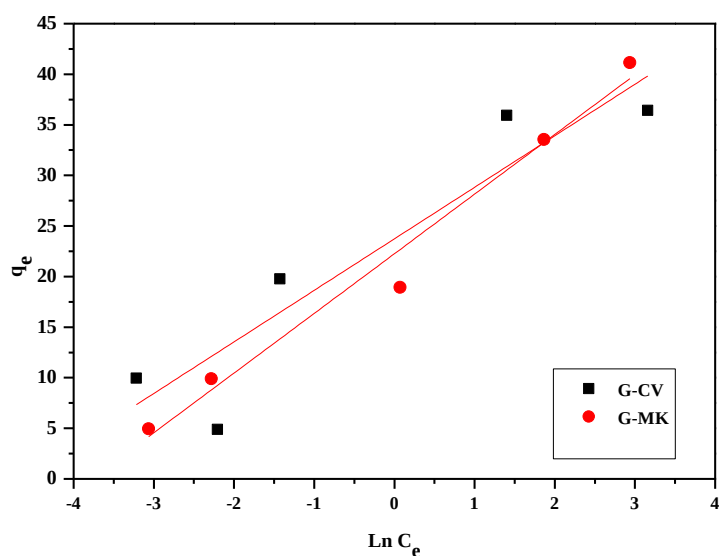


Figure IV.A.13. Isothermes de Temkin pour l'adsorption du BM sur G-CV et G-MK

Tableau IV. A.3. Paramètres isothermes d'adsorption de BM par G-CV et G-MK

Adsorbant	Langmuir				Freundlich			Temkin		
	$Q_{\max}$ (mg/g)	K_L	R^2	R_L	K_F	$1/n$	R^2	A_T	B_T	R^2
G-CV	37,04	3,38	0,999	0,05-0,56	18,78	0,271	0,694	105,64	5,094	0,866
G-MK	43,48	1,15	0,994	0,014-0,15	17,18	0,322	0,963	43,38	5,897	0,980

Tableau IV.A.4. Comparaison des capacités d'adsorption $Q_{\max}$ de géopolymères G-MK et G-CV avec d'autres adsorbants pour l'adsorption du bleu méthylène

Adsorbants	$Q_{\max}$ (mg/g)	Références
Géopolymère à base de kaolin	25,6	[130]
Géopolymères à base d'acide phosphorique	4,26	[116]
Zéolites dérivées de cendres volantes	12,64	[131]
Kaolin modifié par Plasma froid	23	[132]
Géopolymère à base de cendres volantes de charbon	50,7	[133]
Kaolin brut traité par NaOH	16,34	[134]
Géopolymère à base de cendres volantes de biomasse	15,4	[135]
Géopolymère à base de cendres volantes (G-CV)	37,04	Cette étude
Géopolymère à base de métakaolin (G-MK)	43,48	Cette étude

II.7. Effet de la température

L'effet de la température est un paramètre majeur qui peut affecter le processus d'adsorption. L'impact de ce paramètre sur le phénomène d'adsorption qui peut être exothermique ou endothermique selon la nature de l'adsorbat et l'adsorbant. Pour évaluer l'effet de la température sur le processus d'adsorption de polluant par les deux géopolymères, les expériences ont été réalisées dans un bain thermostaté, dans un intervalle de température allant de 20 à 70 °C.

La figure IV.A.14 représente la variation de la quantité adsorbée du BM sur le G-CV et le G-MK en fonction de la température de la solution.

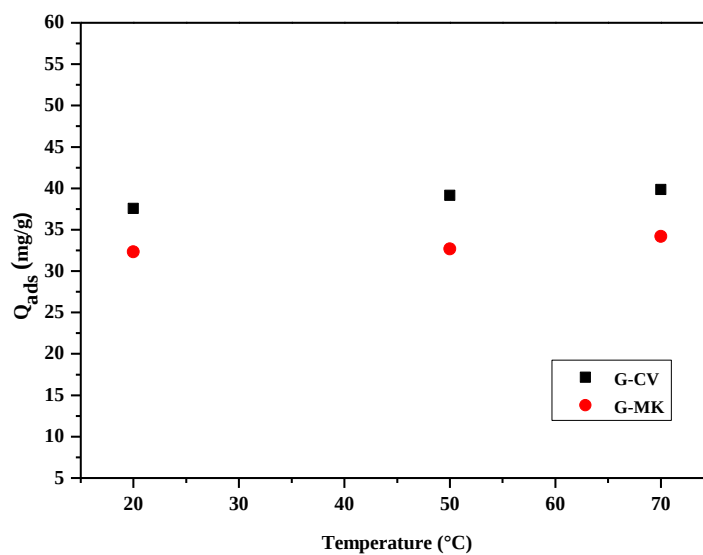


Figure IV.A.14. Variation de la quantité d'adsorbée du BM sur G-CV et G-MK en fonction de la température

On remarque une augmentation progressive de la quantité adsorbée du BM avec l'augmentation de la température, ce qui reflète la nature endothermique de l'adsorption. Maleki et al. [12] qui ont étudié l'élimination de bleu de méthylène sur un géopolymère synthétisé à partir de déchets industriels et des résidus d'agriculture. Les mêmes auteurs ont observé une amélioration de l'efficacité d'adsorption avec l'augmentation de la température.

Pour bien comprendre l'effet de la température de la solution sur le processus de l'adsorption, nous avons étudié et évalué les paramètres thermodynamiques dans la partie suivante.

II.8. Paramètres thermodynamiques

L'évaluation des paramètres thermodynamiques est fondamentale pour mieux élucider l'influence de la température de la solution sur le processus d'adsorption et comprendre les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. Les paramètres thermodynamiques peuvent être

déterminés à partir des résultats obtenus à différentes températures selon les équations (15 et 16) mentionnées dans la partie B du chapitre I.

Les valeurs thermodynamiques tel que l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°) sont calculées à partir de la pente et l'intersection du tracé linéaire $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du BM par les géopolymères synthétisés (Figure IV.A.15). Les paramètres thermodynamiques de ce processus d'adsorption sont rassemblés sur le tableau IV.A.5.

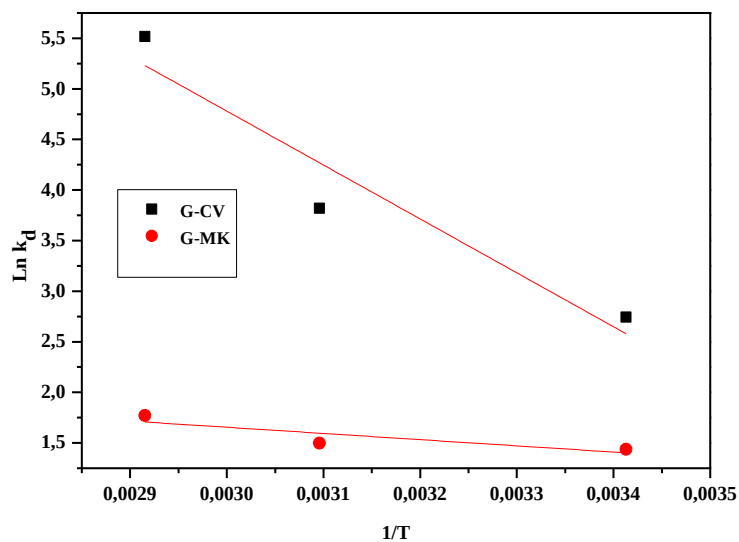


Figure IV.A.15. Représentation de la variation du $\ln(K_d)$ en fonction de $(1/T)$

Tableau IV.A.5. Les grandeurs thermodynamiques relatives à l'adsorption du BM sur G-CV et G-MK

Adsorbants	ΔG° (KJ/mol)			ΔH (KJ mol ⁻¹)	ΔS (KJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
	293 °K	323 °K	343 °K		
G-CV	-6,681	-10,253	-15,734	44,297	0,173
G-MK	-3,503	-4,021	-5,048	5,1	0,03

On observe que les valeurs de l'enthalpie standard ΔH° de G-CV et G-MK sont positives, ce qui confirme que le processus d'adsorption du BM par les deux géopolymères G-CV et G-MK est endothermique. Les valeurs l'enthalpie libre ΔG° sont négatives pour les deux adsorbants, ce qui signifie que le processus d'adsorption est spontané et favorable.

On remarque également que les valeurs de l'entropie ΔS° sont positives indiquant la désorganisation des molécules du colorant sur l'adsorbant par rapport à la solution. Les résultats trouvés sont en accord avec le travail de Konick et al [136] qui ont montré que l'adsorption de colorants cationiques sur l'oxyde de graphène est de nature endothermique. Le même résultat est obtenu par Konick et al [137] dans leur étude sur la rétention de colorants cationiques, anioniques et non-ioniques sur des nano-sphères de carbone méso-poreuses. Ahmad et al [138]

ont étudié l'adsorption d'un colorant anionique le bleu réactif 19 (Remazol) sur du charbon actif de pelure de grenade et leurs résultats révèlent également la nature exothermique du processus d'adsorption.

III. Etude dynamique de la rétention du bleu de méthylène par les géopolymères

L'étude dynamique en lit fixe est un système largement utilisé à l'échelle industrielle dans les stations de traitement pour la dépollution des eaux usées. Pour ce faire, nous avons procédé à l'étude dynamique en lit fixe d'une solution aqueuse contaminée par le colorant cationique BM afin de mieux comprendre ce système de traitement à l'échelle de laboratoire. Des paramètres tels que le débit d'alimentation, la hauteur de lit fixe, la concentration initiale du soluté et le temps de séjour, ont une grande influence sur le fonctionnement de la colonne en lit fixe. Dans nos essais expérimentaux, nous avons choisi la hauteur du lit fixe comme un paramètre majeur pour l'étude dynamique sur colonne de l'adsorption du bleu de méthylène sur des lits fixes adsorbants de géopolymères synthétisés G-CV et G-MK.

III.1. Effet de la hauteur de lit

L'influence de la hauteur du lit fixe sur la courbe de percée est étudiée en introduisant une solution de bleu de méthylène de concentration 40 mg/L avec un débit volumique de 6 mL /min. La courbe de percée en régime continu en fonction de la hauteur de la colonne traduit la concentration résiduelle du colorant BM à la sortie de la colonne en fonction du temps. Les courbes de percée du bleu de méthylène sur une colonne garnie par l'adsorbant G-CV pour différentes hauteurs de lits (1, 3 et 5 cm) sont illustrées dans la figure IV.A.16.

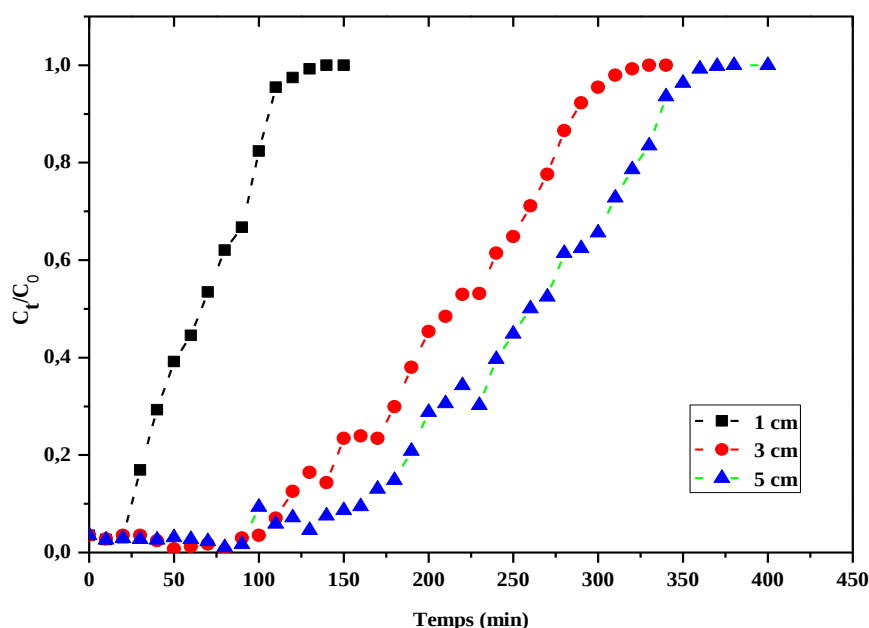


Figure IV.A.16. Courbe de percée pour élimination du bleu de méthylène sur le géopolymère à base des cendres volantes

Les courbes de percée ont la même allure pour les trois hauteurs de lits et se présentent comme suit :

- une première partie caractérisée par une rétention maximale du colorant BM où la concentration du colorant à la sortie de la colonne est approximativement nulle. La fin de cette partie est caractérisée par un temps de percée qui augmente en augmentant la hauteur de lit. En effet, le temps de percée est de 20 mn pour la hauteur $h=1\text{cm}$, 100 mn pour la hauteur $h=3\text{cm}$ et 130 mn pour une hauteur $h=5\text{cm}$.
- La deuxième partie qui caractérise l'instant où le soluté commence à apparaître à la sortie de la colonne, c'est la fuite de soluté dans la phase aqueuse. dans cette partie, la concentration en soluté à la sortie est inférieure à la concentration initiale du soluté C_0 . Le temps de saturation obtenu à la fin de cette partie est de 140 min pour la hauteur $h=1\text{cm}$, 340 min pour $h=3\text{cm}$ et 370 min pour $h=5\text{cm}$. Le temps de saturation est atteint lorsque la concentration en soluté à l'entrée est égale à la concentration à la sortie de système. On remarque que le temps de saturation augmente avec la hauteur du lit adsorbant.
- La troisième partie de la courbe est caractéristique de la saturation du lit adsorbant.

Les courbes de percée pour l'élimination du bleu de méthylène par adsorption sur une colonne garnie par le géopolymère à base de métakaolin G-MK sont représentées sur la figure IV.A.17.

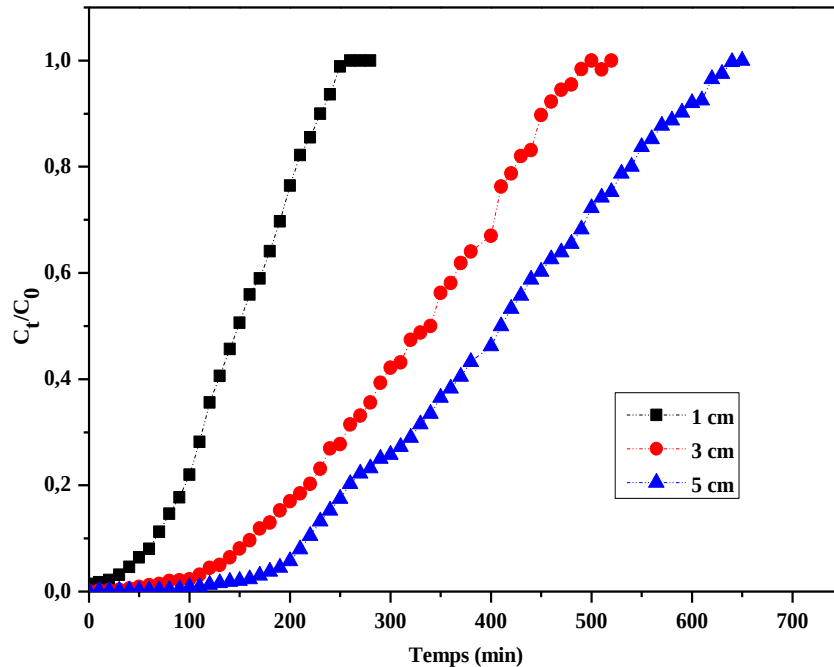


Figure IV.A.17. Courbe de percée pour élimination du bleu de méthylène sur le géopolymère à base de métakaolin

Comme dans le cas de lit adsorbant G-CV, les courbes de percée sont constituées de trois parties :

- dans la première partie, le temps varie approximativement entre 0 à 40 min pour $h=1\text{ cm}$, 0 à 130 min pour $h=3\text{ cm}$ et 0 à 200 min pour $h=5\text{ cm}$. A la fin de cette partie, on détermine les temps de percée qui sont de 40 min, 130 min et 200 min pour les hauteurs de lit de 1, 3 et 5 cm, respectivement.
- La deuxième partie des courbes de percée est caractérisée par des concentrations de la solution à la sortie (C_t) inférieures à la concentration initiale du soluté C_0 (40 mg/L). A la fin de cette partie, on détermine les temps de saturation qui sont de 260 min pour $h=1\text{ cm}$, 500 min pour $h=3\text{ cm}$ et 650 min pour $h=5\text{ cm}$.
- La troisième partie de la courbe est caractéristique du temps d'élution ou de saturation du lit adsorbant et de l'égalité de concentration entre l'entrée et la sortie du système.

On regroupe dans le Tableau IV.A.6 les temps de percée et les temps de saturation relatifs à l'élimination du bleu de méthylène sur des colonnes garnies de lits adsorbants de géopolymères à base de cendres volantes et de métakaolin.

D'après le Tableau IV.A.6, on peut émettre les remarques suivantes :

- Le temps de percée augmente avec l'augmentation de la hauteur du lit pour les deux adsorbants.
- Les temps de saturation augmentent avec l'augmentation de la hauteur de lit pour les deux adsorbants utilisés.
- Les temps de percée relatifs à l'adsorbant géopolymères à base de métakaolin sont supérieurs à ceux relatifs à l'adsorbant géopolymère à base de cendres volantes.
- Les temps de saturation relatifs à l'adsorbant géopolymères à base de métakaolin sont supérieurs à ceux relatifs à l'adsorbant géopolymère à base de cendres.

D'après ces résultats, on peut conclure que l'adsorbant géopolymère à base de métakaolin est plus efficace que l'adsorbant à base de cendres volantes. La quantité du bleu de méthylène adsorbée sur le géopolymère G-MK est plus grande à celle adsorbée par le géopolymère à base de cendres volantes G-CV.

Tableau IV.A.6. Temps de percée et temps de saturation déterminées à partir des courbes de percée des deux lits adsorbants G-CV et G-MK

adsorbants	h=1cm		h=3cm		h =5cm	
	Temps de percée (mn)	Temps de saturation (mn)	Temps de percée (mn)	Temps de saturation (mn)	Temps de percée (mn)	Temps de saturation (mn)
G-CV	20	140	100	340	130	370
G-MK	40	260	130	500	200	650

III.2. Modélisation

Plusieurs modèles mathématiques ont été développés pour analyser les courbes de percée représentant le rapport $C(t)/C_0$ (Concentration du bleu de méthylène $C(t)$ à la sortie de la colonne sur la concentration C_0 du BM à l'entrée de la colonne) en fonction du temps. Nous avons utilisé dans cette étude, trois modèles mathématiques (les modèles de Bohart-Adams, Thomas et Yoon et Nelson) que nous avons déjà mentionnés dans la partie bibliographique pour décrire, évaluer et analyser les données expérimentales obtenues.

III.2.1. Modélisation des courbes de percée pour élimination du BM sur G-CV et G-MK

Le Tableau IV.A.7 regroupe les paramètres obtenus à partir des modèles d'Adams-Bohart, Thomas et Yoon et Nelson appliqués à l'étude dynamique de la rétention du bleu de méthylène sur une colonne garnie de l'adsorbant G-CV.

Tableau IV.A.7. Paramètres dérivés des trois modèles pour la rétention de BM sur différents hauteurs de lit adsorbant G-CV

Hauteur de lit	Model Thomas			Model Adams-Bohart			Module Yoon et Nelson		
	q_0 (mg/g)	k_{TH}	R^2	k_{AB}	N_0	R^2	K_{YN}	t_{50}	R^2
1 cm	6,475	$2,075 \cdot 10^{-3}$	0,857	$6 \cdot 10^{-4}$	5240	0,782	0,083	59,20	0,857
3 cm	7,820	$7,5 \cdot 10^{-4}$	0,816	$3,5 \cdot 10^{-5}$	4070	0,828	0,03	189,56	0,816
5 cm	6,496	$6,5 \cdot 10^{-4}$	0,764	$2,75 \cdot 10^{-5}$	2875	0,915	0,026	217,04	0,764

- D'après le modèle de Thomas, on remarque que l'augmentation de la profondeur du lit augmente la capacité d'adsorption et diminue les constantes d'adsorption du BM sur l'adsorbant G-CV. En effet, les capacités d'adsorption du colorant sont de 6.475 mg/g, 6.496 et 7.820 mg/g, pour les hauteurs de lits de 1 cm, 3 cm et 5 cm respectivement. De même, les constantes d'adsorption sont de $2,075 \times 10^{-3}$, $7,5 \times 10^{-4}$ et $6,5 \times 10^{-4} \text{ L.min}^{-1}.\text{mg}^{-1}$ pour les hauteurs de 1 cm, 3 cm et 5 cm respectivement. En comparant les quantités de BM adsorbées sur le support G-CV en mode discontinu et continu, on observe que les valeurs obtenues en système batch sont supérieures à celles obtenues en système continu.
- Pour le modèle d'Adams- Bohart, l'augmentation de la hauteur de la colonne engendre une diminution des valeurs de concentration de saturation (N_0) et Les valeurs des vitesses d'adsorption (K_{AB}). Ce résultat peut s'expliquer par la diminution de la résistance au transfert de masse entre l'adsorbant (BM) et la surface de l'absorbant.
- Pour le modèle de Yoon et Nelson, les valeurs de τ (temps correspondant à une percée de 50%) augmentent avec l'augmentation de la hauteur du lit adsorbant. Cette augmentation peut être expliqué par la fait que le nombre de sites actifs augmente avec l'augmentation de hauteur du lit adsorbant [139].

Le tableau V.A.8 représente les différents paramètres calculés à partir des modèles d'Adams-Bohart, Thomas et Yoon et Nelson appliqués pour l'élimination du bleu de méthylène par adsorption sur une colonne garnie de géopolymère G-MK.

Tableau IV.A.8. Paramètres dérivés des trois modèles pour la rétention de BM sur hauteurs de lit adsorbant de G-MK

Hauteur de lit	Model Thomas			Model Adams-Bohart			Module Yoon et Nelson		
	q_0 (mg/g)	k_{TH}	R^2	k_{AB}	N_0	R^2	K_{YN}	t_{50}	R^2
1 cm	18,912	$8,75 \cdot 10^{-4}$	0,858	$3,75 \cdot 10^{-4}$	9208	0,887	0,035	138,11	0,858
3 cm	14,553	$4,75 \cdot 10^{-4}$	0,918	$2,75 \cdot 10^{-4}$	5341,09	0,849	0,019	307,52	0,918
5 cm	12,135	$3,75 \cdot 10^{-4}$	0,961	$2,5 \cdot 10^{-4}$	3855,80	0,862	0,015	414,93	0,961

- D'après le modèle de Thomas, on observe que les constantes de vitesse (K_{TH}) diminuent quand la hauteur de lit adsorbant augmente, ce résultat s'explique par l'augmentation du temps de séjour du polluant sur les sites actifs de l'adsorbant [140].
- Le modèle d'Adams-Bohart montre une diminution des concentrations de saturation (N_0) et des vitesses d'adsorption (K_{AB}) avec l'augmentation de la hauteur de lit. Cette observation peut être expliquée par le fait que l'augmentation de la hauteur du lit conduit à une augmentation du nombre de sites actifs à la surface de l'adsorbant favorisant ainsi une meilleure rétention du BM par le G-MK [141].
- D'après le modèle de Yoon et Nelson, on remarque que l'augmentation de la hauteur de lit augmente le temps correspondant à une percée de 50% et diminue la constante d'adsorption (K_{YN}). Ce résultat est en accord avec le travail de Smaranda et al [142] qui ont étudié l'adsorption dynamique en lit fixe de polluants organiques sur un sol roumain.

D'après les résultats précédents, la comparaison de la capacité de la rétention du BM par les adsorbant G-CV et G-MK montre que l'adsorbant G-MK est plus performant que l'adsorbant G-CV. L'excellente efficacité de l'adsorbant G-MK est liée aux valeurs de la capacité d'échange cationique CEC et de la surface spécifique du métakaolin qui sont supérieures à celles des cendres volantes.

IV. Conclusion

L'étude réalisée dans cet axe concerne l'application des géopolymères synthétisés à savoir le géopolymère à base de cendres volantes G-CV et le géopolymère à base de métakaolin G-MK

comme adsorbant pour la remédiation du bleu de méthylène des solutions aqueuses contaminées par ce polluant organique. L'étude est entreprise en mode statique et en mode dynamique sur colonne à lit fixe.

Les essais expérimentaux en mode discontinu batch, l'influence de plusieurs paramètres est examinée pour élucider la nature et le mécanisme d'adsorption du colorant par les deux matériaux synthétisés. Les résultats trouvés montrent que le pourcentage d'élimination du bleu de méthylène augmente avec l'augmentation de la masse d'adsorbants. En effet, le pourcentage d'élimination passe de 46,35 % à 98,92 % lorsque la quantité du géopolymère G-CV passe de 0,5 à 1,5 g/L. Par contre cette élimination du bleu de méthylène augmente de 55 % à 99,77 % quand la concentration massique du géopolymère G-MK augmente de 0,5 à 3,5 g/L. L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption du colorant montre que l'augmentation du pH implique une amélioration nette de pourcentage d'élimination du colorant pour les deux adsorbants G-CV et G-MK.

En effet, On observe que le taux de rétention du bleu de méthylène par les deux géopolymères G-CV et G-MK est faible à pH acide et élevé aux pH basiques. Le pourcentage d'élimination du bleu de méthylène par le géopolymère G-CV augmente de 50,45 % à pH =2,5 à 98,25% à pH = 11,2. De même pour le géopolymère G-MK, le pourcentage de décoloration augmente rapidement de 46,62 % à pH =2,21, à 91,17% en milieu très basique (pH >12).Le temps de contact est un paramètre qui impacte l'efficacité de la rétention de bleu de méthylène, le taux de remédiation du BM croît rapidement avec l'augmentation du temps de contact et atteint des valeurs maximales de 96,95 % et 99,56 % à environ 60 min pour 20 et 30 mg/L, respectivement. Un taux de remédiation de 98,5 % est observé après un temps de contact de 120 min pour une concentration de 40 mg/L en BM.

Les résultats d'élimination de BM par l'adsorbant G-MK montrent que le pourcentage d'élimination BM est rapide dans les 30 premières minutes du temps de contact. Ensuite, le temps d'équilibre s'établit au bout de 180, 180 et 150 minutes pour des concentrations en BM de 20, 30 et 40 mg/L, respectivement.

L'étude de l'influence de la concentration initiale du soluté indique que la quantité adsorbée du bleu de méthylène augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant. L'étude cinétique révèle que l'équilibre s'établit au bout de 120 minutes pour des concentrations initiales en bleu de méthylène de 20, 30 et de 40 mg/L pour les deux matériaux. Les résultats expérimentaux ont été analysés avec les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et intra-particule. Le modèle de pseudo second ordre décrit le mieux le mécanisme d'adsorption du BM sur les deux adsorbants. L'évaluation des paramètres

expérimentaux par différents types d'isothermes montre que le processus d'adsorption est adéquat avec le modèle de Langmuir. Les paramètres thermodynamiques déterminés en étudiant l'influence de la température sur l'adsorption de BM par les deux matériaux adsorbant indiquent que le processus d'élimination est endothermique, favorable et spontané.

L'étude de la remédiation du bleu de méthylène est également réalisée en mode continu en lit fixe sur des colonnes garnies des deux adsorbants G-MK et G-CV. La hauteur de lits d'adsorbant est de 1, 3 et 5 cm. Les résultats trouvés montrent que l'augmentation de la hauteur de la colonne engendre une augmentation des temps de percée et de temps de saturation. La modélisation des courbes de percée par les modèles d'Adams-Bohart, Thomas et Yoon et Nelson montre que les trois modèles peuvent être appliqués avec succès au système d'adsorption en mode continu de colorant cationique en solution aqueuse dans des colonnes garnies de lits adsorbants de géopolymères à base de cendres volantes et de Métakaolin.

Après avoir exploré l'intérêt des géopolymères synthétisés dans le domaine de l'environnement, on va essayer d'explorer leur intérêt dans le domaine de génie civil.

B- Application en génie civil

Influence de la nature et du taux de l'activateur alcalin sur les propriétés physico-chimiques des géopolymères à base de cendres volantes

I. Introduction

Le secteur de l'industrie du ciment est responsable de l'émission d'une grande quantité de dioxyde de carbone CO_2 qui est le principal gaz à effet de serre à l'origine du réchauffement climatique, phénomène qu'il est urgent d'enrayer. En effet, une tonne de ciment produite engendre une tonne de CO_2 émise dans l'atmosphère. Par conséquent, il apparaît primordial d'adopter et proposer des technologies vertes et de développer de nouveaux matériaux de construction, respectueux de l'environnement, aussi performant que le ciment portland. Parmi ces matériaux, les géopolymères sont des alternatives très prometteurs. Ils constituent une nouvelle classe de matériaux aux hautes performances capables de remplacer le ciment Portland traditionnel en raison de leurs excellentes propriétés mécaniques, de leurs résistances initiales élevées, leur stabilité thermique jusqu'à des températures pouvant atteindre 1200°C et leur forte résistance aux attaques acido-basiques. La matière première utilisée pour la production des géopolymères est généralement constituée de déchets industriels tels que les cendres volantes et le métakaolin, tous deux riches en silice et en alumine. Ainsi, les géopolymères sont une alternative économiquement viable pour minimiser l'impact environnemental par l'élimination du carbone. En effet, l'émission de CO_2 est 80 à 90% moins importante lors de leur fabrication que de celle d'un ciment traditionnel [19].

Dans cet axe du génie civil, on se propose de décrire le protocole de synthèse de géopolymères à base de cendres volantes et d'une solution activatrice alcaline qui est généralement un mélange d'hydroxyde de sodium NaOH , d'hydroxyde de potassium KOH et de silicate alcalin Na_2SiO_3 . Cette étude permettra de comprendre le rôle du cation alcalin dans la formation de la matrice géopolymère et de mettre en évidence l'influence de la taille du cation alcalin (Na^+ ou K^+), sur les propriétés physico-chimiques des géopolymères élaborés. Pour ce faire, les géopolymères synthétisés sont caractérisés par différentes techniques d'analyse (DRX, IRTF, MEB). Les propriétés mécaniques, thermiques électriques des différents géopolymères sont également évaluées et discutées.

II. Synthèse des géopolymères à base de cendres volantes

Les géopolymères sont synthétisés en faisant réagir les cendres volantes avec des solutions activatrices alcalines. Les différentes solutions alcalines utilisées dans ce travail sont des mélanges formés de solutions de NaOH (12M), KOH (12M) et de silicate de sodium Na_2SiO_3 dans des rapports bien déterminés et qui sont reportés dans le tableau IV.B.1. Les mélanges des solutions activatrices subissent une agitation magnétique intense pendant 15 minutes afin de former des solutions homogènes. Les pâtes géopolymères sont préparées en mélangeant les cendres volantes avec les solutions activatrices selon un rapport massique cendres volantes/solution alcaline égal à 2,5 et en les malaxant pendant 15 min dans un malaxeur [143]. Les pâtes obtenues sont ensuite moulées dans des moules cylindrique en PVC (Diamètre = 30 mm ; Hauteur = 60 mm). Les mélanges subissent une vibration pendant 10 minutes pour éliminer les bulles d'air. Les pâtes géopolymères sont durcies à l'étuve à la température de 60 °C pendant 24 heures. Par la suite, les éprouvettes sont stockées dans le laboratoire à température ambiante pendant 28 jours avant de subir les différents tests. Les désignations des échantillons obtenus sont présentées dans le tableau IV.B.1.

Tableau IV. B.1. Désignation des géopolymères et proportions de mélanges

Nomenclature	% NaOH	% KOH	Na_2SiO_3 / NaOH ou KOH	Cendres volantes/ solution activatrice
G ₀	0	100	2,5	2,5
G ₁	25	75		
G ₂	50	50		
G ₃	75	25		
G ₄	100	0		

III. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Pour étudier l'effet des types des solutions alcalines sur la minéralogie des produits formés lors de la géopolymérisation, des mortiers contenant des cendres volantes et activées à l'aide des solutions de NaOH (12M) et KOH (12M), ont été analysés par diffraction des rayons X. La caractérisation a été réalisée sur la poudre des cendres volantes et les pâtes durcies de géopolymères broyées. Les diffractogrammes X des cendres volantes et des géopolymères élaborés après 28 jours sont montrés dans la figure IV.B.1.

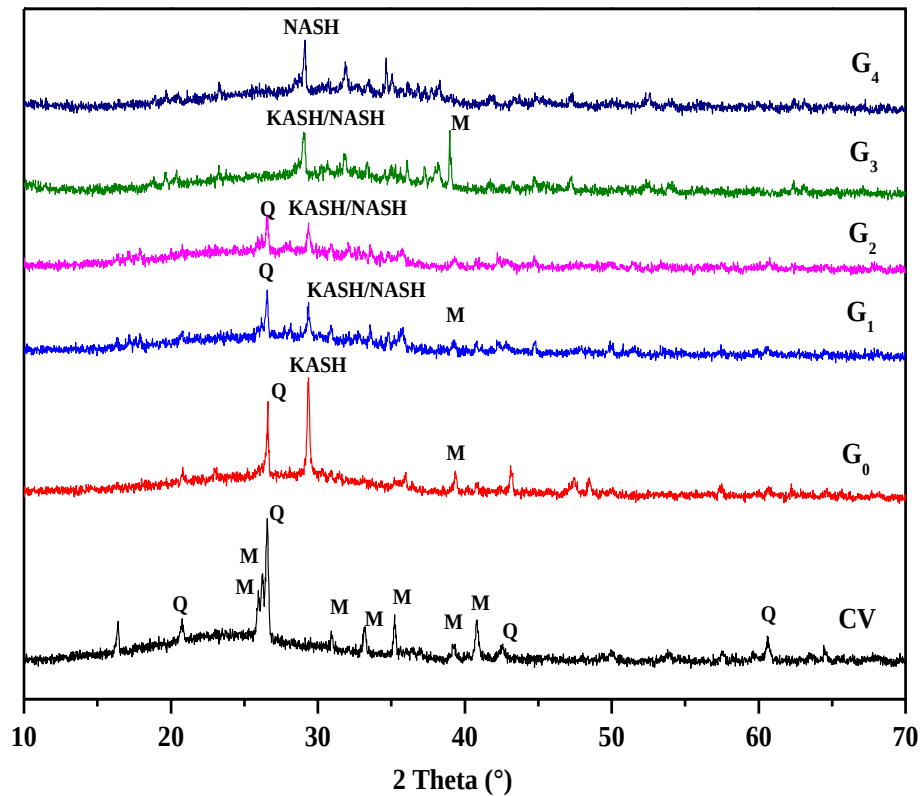


Figure IV.B.1. Diffractogramme X des cendres volantes (CV) et des géopolymères (Q: Quartz, M: Mullite, NASH/KASH: gel d'aluminosilicate hydraté de sodium ou de potassium)

Les cendres volantes sont caractérisées par des pics du quartz et de mullite. Ils contiennent également une phase amorphe représentée par une bande centrée sur $2\theta = 15-40^\circ$ avec la présence d'un pic caractéristique du quartz à $2\theta = 26,56^\circ$. Après l'activation de la matière première, on observe un déplacement de la phase amorphe représentée par une bande des géopolymères vers les angles plus élevés centrée $2\theta = 17-41^\circ$ par rapport à celui des cendres volantes avec un déplacement de pic du quartz situé à $2\theta = 26,56^\circ$ vers $2\theta = 26,60^\circ$ pour les géopolymères (G_0 , G_1 et G_2), et une disparition de ce pic pour les autres matériaux élaborés (G_3 et G_4).

L'apparition d'un nouveau pic situé à $2\theta = 29,36^\circ$ pour G_0 , G_1 et G_2 et $2\theta = 29,09^\circ$ pour G_3 et G_4 qui est communément attribuée au gel d'aluminosilicate alcalin hydraté, à savoir le gel d'hydrate d'aluminosilicate de potassium/sodium (K/N-A-S-H) avec une structure $((Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ et/ou $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O)$ [144,145]. Ces différentes observations sont dues à la dissolution des particules de matières premières dans les différents liants alcalins (Na^+ et K^+) et la réorganisation de précurseur d'aluminosilicate pour former une structure géopolymérique après la condensation des matériaux obtenus [92,146].

VI. Etude par spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (IRTF)

La caractérisation des cendres volantes et des géopolymères par spectroscopie infrarouge (IRTF) a pour but d'identifier la nature des différentes liaisons présentes à la surface de ces solides. Les spectres IRTF sont illustrés sur la Figure.IV.B.2.

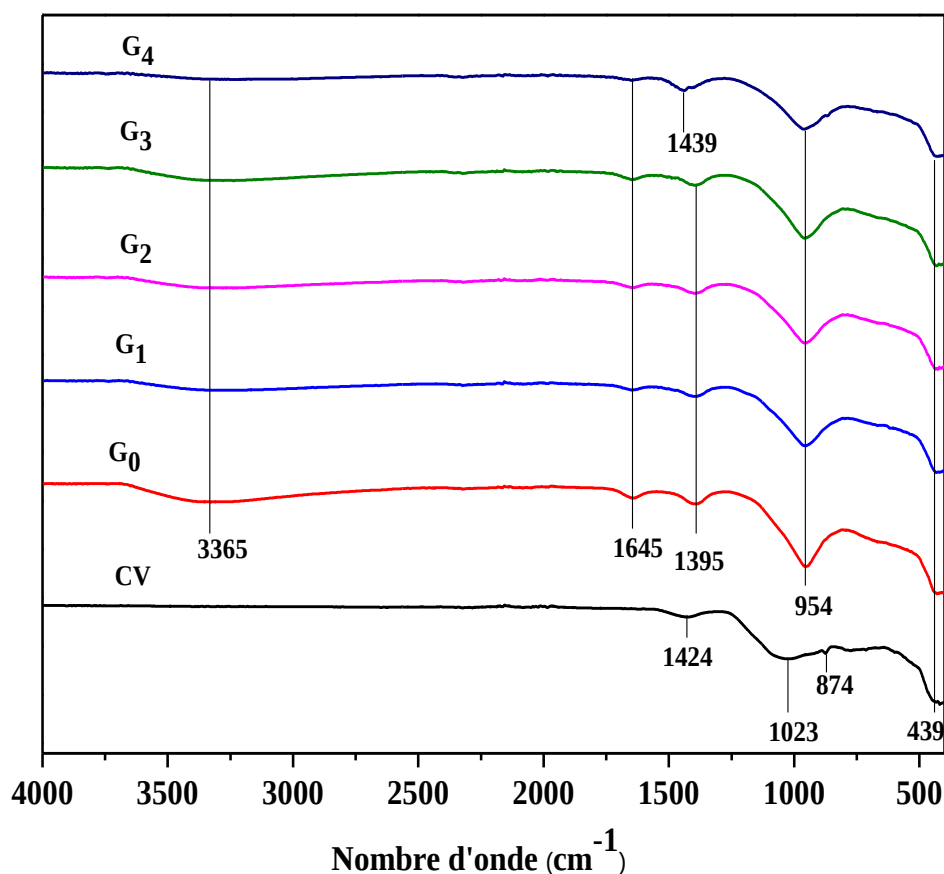


Figure IV.B.2. Spectres infrarouge des cendres volantes (CV) et des géopolymères

D'après le spectre IRTF des cendres volantes, la bande autour de 1424 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation des liaisons C-O du carbonate $(\text{CO}_3)^{2-}$. La large bande située à 1023 cm^{-1} est due aux vibrations asymétriques d'élongation des liaisons Si-O dans les groupements Si-O-Si et Si-O-Al. La bande d'absorption au voisinage de 439 cm^{-1} exprime les vibrations de déformation des liaisons (Si-O-T, T= Si ou Al). La bande d'absorption apparaissant à 874 cm^{-1} indique la présence d'une phase semi-cristalline d'aluminosilicate dans les cendres volantes [147].

Dans les spectres IRTF des géopolymères obtenus après activation des cendres volantes par différents activateurs alcalins, les bandes apparaissant approximativement vers 3365 cm^{-1} et 1645 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations d'élongation et de déformation des

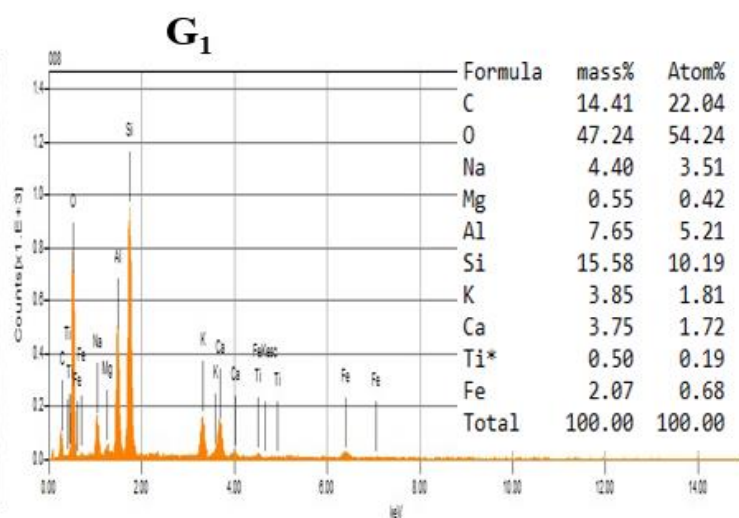
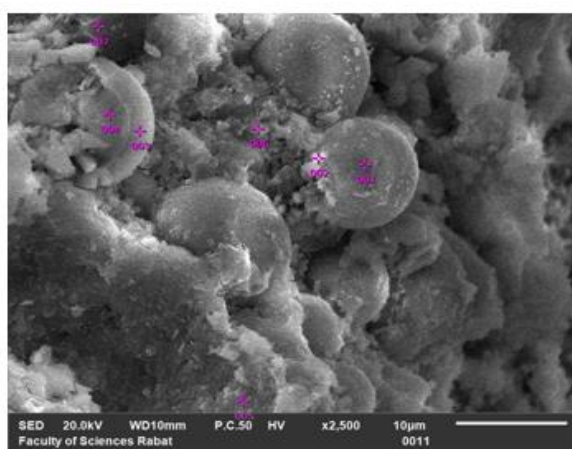
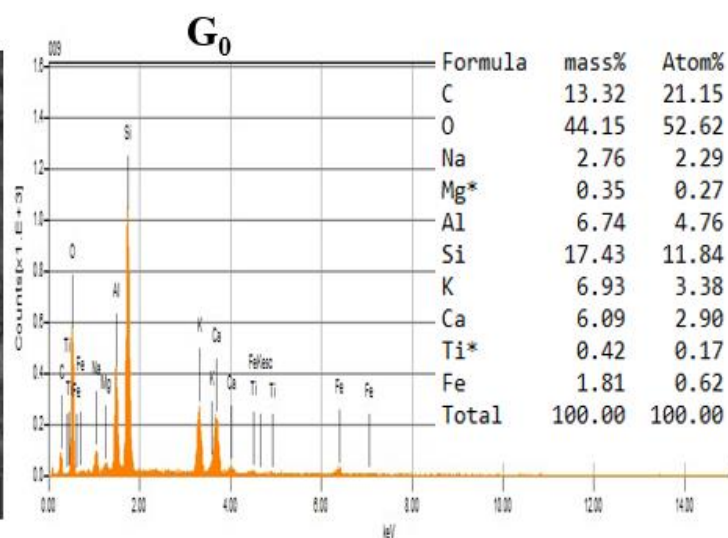
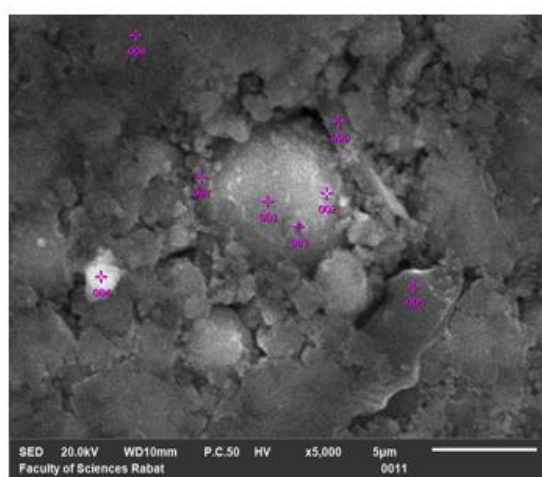
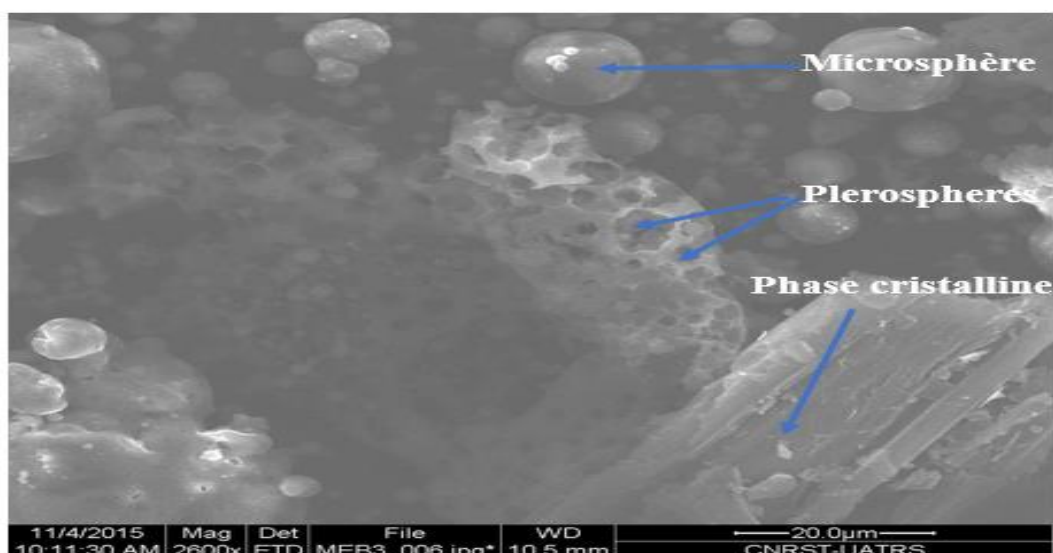
liaisons O-H et H-O-H d'eau qui existent dans le gel d'aluminosilicate [148]. Les bandes centrées à 1439 cm^{-1} et 1395 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons C-O du carbonate $(\text{CO}_3)^{2-}$. Ces bandes indiquent la formation de carbonates de sodium ou de potassium après la réaction de géopolymérisation [147]. La principale différence entre les spectre des cendres volantes et ceux des géopolymères est le déplacement de la bande d'absorption centrée à 1023 cm^{-1} présente dans le spectre IRTF des cendres volantes vers des 954 cm^{-1} sur les spectres de géopolymères synthétisés [149]. Ce déplacement indique la formation d'une nouvelle phase amorphe après la réaction de géopolymérisation. Ce résultat obtenu par IRTF corrobore bien ceux obtenus par la diffraction des rayons X.

V. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images du MEB de la matière première et la matière première activée par différentes solutions alcalines sont présentées sur la Figure IV.B.3.

Dans cette figure, on peut noter que les cendres volantes se composent majoritairement d'une phase amorphe contenant des microsphères et plérosphères et minotairement d'une phase cristalline. Cette observation en accord avec les résultats de la diffraction des rayons X. Dans les micrographes des géopolymères obtenus après activation des cendres volantes par les solutions alcalines à base de KOH et NaOH. On remarque clairement que, la matrice géopolymère à base de KOH est plus compacte et plus dense que la matrice à base de NaOH. On remarque également la formation de plus de gel d'aluminosilicate sous forme de couche autour des particules de cendres volantes comparativement à la matrice à base de NaOH.

Ce phénomène peut être expliqué par le fait que les ions K^+ favorisent l'étape de polycondensation de la réaction de géopolymérisation conduisant à la formation de plus de gel aluminosilicaté comparativement aux ions Na^+ [150]. La présence du gel d'aluminosilicates autour des particules de cendres volantes est en accord avec les résultats de l'analyse de diffraction des rayons X qui montrent la présence de phases amorphes dans la structure des matériaux élaborés.



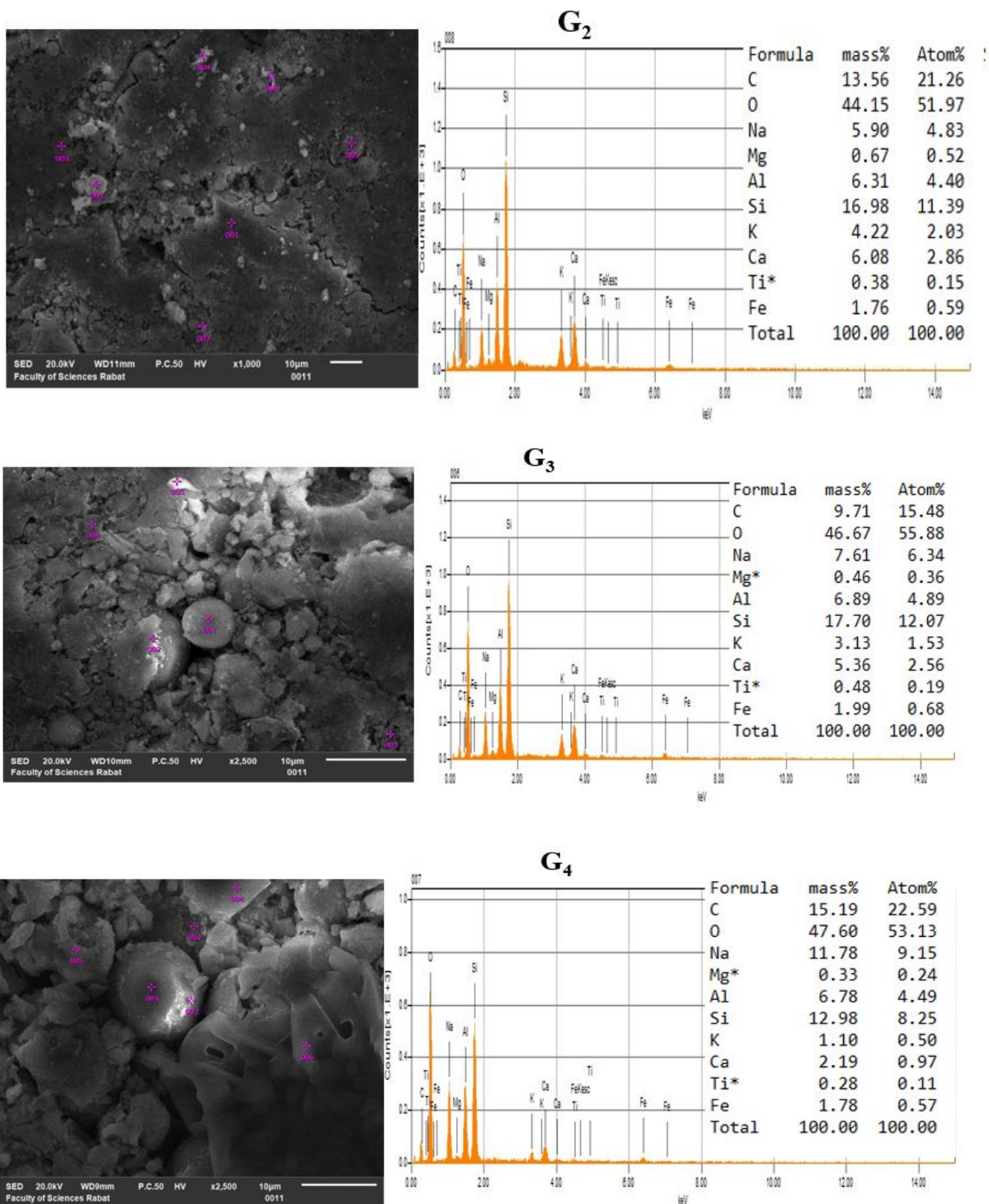


Figure IV.B.3. Photos MEB des poudres de cendres volantes et des géopolymères G₀ (100 % KOH), G₁ (75 % KOH; 25 % NaOH), G₂ (50 % KOH; 50 % NaOH), G₃ (25 % KOH; 75 % NaOH) and G₄ (100% NaOH).

Après avoir étudié la structure des géopolymères élaborés, on se propose d'évaluer l'effet de leurs compositions chimiques sur les propriétés diélectriques, mécaniques et thermiques.

VI. Etude diélectrique

La permittivité diélectrique en fonction de la fréquence pour les géopolymères à base de cendres volantes âgés de 28 jours est présentée à la figure IV.B.4.

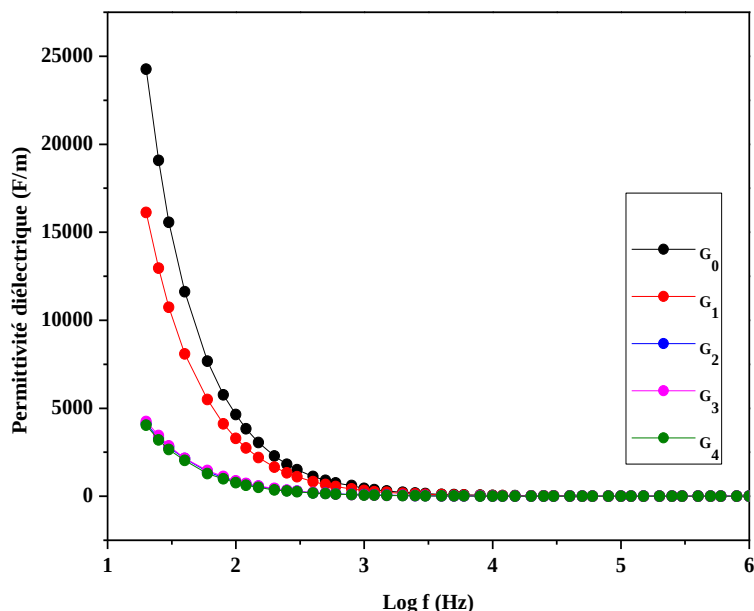


Figure IV.B.4. Permittivité diélectrique des géopolymères à base de cendres volantes en fonction de la fréquence

Selon les données, la permittivité diélectrique a diminué pour les géopolymères avec l'augmentation des fréquences. Ceci indique une région de dispersion résultant de la relaxation d'un processus de polarisation dans le système [151]. Aux basses fréquences, la permittivité diélectrique a diminué avec la diminution de la masse de KOH et l'augmentation de NaOH dans le rapport KOH/NaOH des matériaux obtenus. A haute fréquence, la permittivité diélectrique continue à diminuer jusqu'à atteindre des valeurs très faibles et devient quasi-stable, ce qui pourrait être le résultat de la réduction du nombre de charges libres fournies par NaOH, KOH et H₂O dans les géopolymères élaborés. La permittivité diélectrique des géopolymères développés a été améliorée grâce au procédé de polarisation des ions fournis par l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium et l'eau ionisée [152]. On peut voir que les propriétés diélectriques des matériaux formés ont été contrôlées par le mécanisme de conductivité ionique fourni par les ions K⁺ et Na⁺.

VII. Etude de la résistance à la compression

Les essais de résistance en compression ont été réalisés sur des éprouvettes cylindriques (Figure IV.B.5).



Figure IV.B.5. Échantillons de géopolymères après démoulage

La Figure IV.B.6 donne la variation des résistances à la compression des pâtes géopolymères formulées à partir des cendres volantes et d'activateurs alcalins ayant différents rapports massiques (hydroxyde de potassium/hydroxyde de sodium).

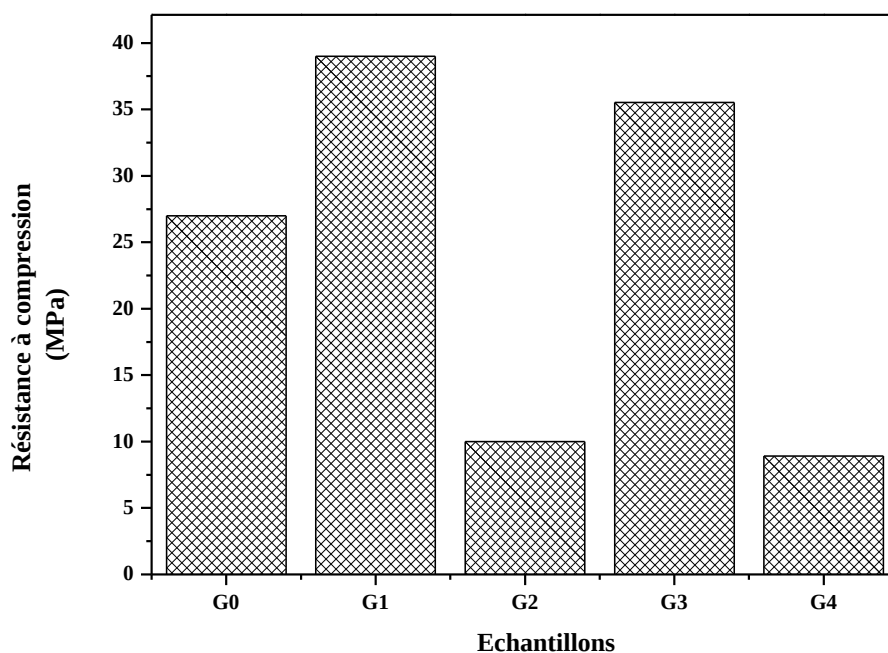


Figure IV.B.6. Influence du rapport KOH/NaOH sur la résistance à la compression des mortiers de géopolymères

On remarque une forte influence du rapport massique (hydroxyde de potassium/hydroxyde de sodium) sur les résistances à la compression des géopolymères formulés. On observe d'abord que la résistance à la compression du géopolymère G_4 formulé à base de NaOH et dont la résistance est de 8 MPa est très inférieure à celle du géopolymère G_0 formulé à base de KOH et dont la résistance à la compression est de 27 MPa. Cette différence des résistances à la compression des deux géopolymères (G_0 et G_4) est due à l'influence de la nature du cation alcalin (Na^+ ou K^+). En effet, la taille et le degré de polycondensation de l'ions K^+ sont plus grands que ceux de l'ion Na^+ . Par conséquent, les matrices géopolymères à base d'hydroxyde de potassium sont plus compactes et plus denses que celles à base d'hydroxyde de sodium conduisant ainsi à des résistances à la compression élevée [150,153]. Ces résultats corroborent les observations faites d'après l'analyse microstructurale MEB des géopolymères synthétisés. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Hosan et al [154] et Sapture et al [155] qui ont également trouvé que les géopolymères à base de cendres volantes synthétisés à partir de KOH donnent de meilleures performances mécaniques en terme de résistance à la compression.

Des résultats discordants sont obtenus par Abdul Rahim et al [44] qui ont évalué les résistances à la compression des géopolymère à base de cendres volantes en utilisant différents activateurs (KOH et NaOH) sans silicates de sodium Na_2SiO_3 traités à $60^\circ C$ et ont observé que le géopolymère à base de l'activateur NaOH présente une meilleure résistance à la compression comparativement au géopolymère formulé à partir de KOH [44]. Ce phénomène est expliqué par le fait que l'ion Na^+ dont le rayon ionique est inférieur à celui de l'ion K^+ est plus actif et favorise une meilleure dissolution de la matière première alumino-silicatée qui forme davantage d'oligomères qui s'assemblent et développent ainsi de fortes résistances mécaniques [41,44].

D'après la figure IV.B.6, le géopolymère G_1 formulé à partir d'une solution activatrice constituée de 25% de NaOH et 75% et le géopolymère G_3 formulé à partir d'une solution activatrice constituée de 75% de NaOH et 25% de KOH possèdent des résistances à la compression de 39 et de 35 MPa respectivement. Ces résistances à la compression sont supérieures à celle du géopolymère G_0 à base de KOH (27 MPa), celle du géopolymère G_2 à base de 50 % de NaOH et 50 % de KOH (10 MPa) et à celle du géopolymère G_4 à base de NaOH (8 MPa). Ce résultat peut être expliqué par l'effet de synergie entre les ions sodium Na^+ qui permettent une bonne dissolution de la matière première et la formation de plus d'entités monomères et les ions potassium qui favorisent la formation d'oligomères; et par la polycondensation de ces oligomères, il y a une formation du gel aluminosilicaté autour des

particules des cendres volantes non ou partiellement solubilisée. Pour le géopolymère G_2 , on observe une valeur de la résistance très petite par rapport à deux géopolymères (G_1 et G_3).

Ces résultats ont été confirmés par l'analyse de MEB (Cette observation due à la formation partielle d'un gel d'aluminosilicate sur les particules de matières premières et la formation des fissures au sein du matériau G_2).

On peut expliquer ces résultats par la cinétique de chaque étape (dissolution, restriction et polycondensation) des réactions physico-chimiques des agrégats particulières de matières premières et le rapport des solutions activatrices au processus de géopolymérisation. La bonne formation du gel aluminosilicate à la surface des cendres volantes qui conduit vers la structure compacte dans ces géopolymères. Les trois étapes de la réaction de géopolymérisation sont ainsi favorisées induisant la formation de géopolymères avec des résistances à la compression élevées et dont la structure tridimensionnelle est schématisée dans la figure V.7 selon le modèle de Davidovits [156].

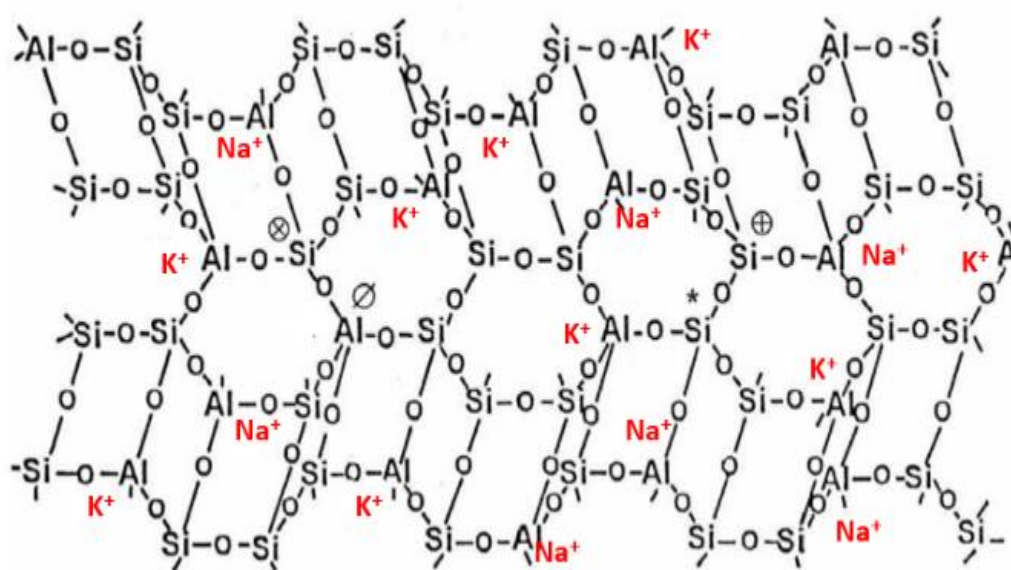


Figure IV.B.7. Modèle de Davidovits de la structure de géopolymère [156]

Le tableau IV.B.2 rassemble les valeurs de résistances à la compression de géopolymères formulés à partir de précurseurs solides différents (métakaolin, phosphates, argile, cendres volantes).

Tableau IV. B.2. Comparaison de la résistance à la compression des mortiers géopolymères à base de différentes matières premières

Géopolymères	Résistance à la compression (MPa)	Références
Géopolymère à base de métakaolin et des Boues d'épuration	50	[157]
Géopolymère à base de métakaolin	29	[158]
Briques géopolymères à base de déchets de poussières	9	[159]
Géopolymère à base de phosphate	29,9	[160]
Géopolymère à base d'argile	36	[161]
Géopolymère à base de cendres volantes	39	Cette étude

La comparaison des résistances à la compression des différents géopolymères montre que les géopolymères à base de cendres volantes dans notre laboratoire ont des résistances à la compression supérieures à celles d'autres géopolymères à base d'autres matériaux. Par conséquent, ces géopolymères peuvent être utilisés dans le domaine de construction et du génie civil.

VIII. Evaluation de la résistance au feu

Le Tableau IV.B.3 rassemble les photographies des échantillons de géopolymères élaborés (G_0 , G_1 , G_2 , G_3 , G_4), durcis à la température ambiante pendant 28 jours, avant et après traitement thermique à 200, 400, 600 et 800°C. Après exposition à des températures élevées, la couleur des géopolymères devient plus claire en raison de l'évaporation des molécules d'eau qui existent dans la structure de la matrice. Les pâtes géopolymères préparées par différentes solutions alcalines sont bien conservées après chauffage à 400 °C et ne présentent aucune fissure en surface. Après exposition à 600 °C, l'éprouvette de pâte géopolymère G_0 activée par KOH (100%) est bien conservée après chauffage et ne présente aucune fissure en surface tandis que de petites fissures apparaissent sur les échantillons G_1 , G_2 , G_3 et G_4 . A 800°C, de petites fissures sont observées dans l'échantillon G_0 élaboré avec 100% de KOH et on remarque que le nombre de fissures augmentent en passant de G_0 à G_4 c'est à dire en remplaçant une partie de KOH par NaOH dans la préparation des géopolymères. L'échantillon le moins résistant au traitement thermique à 800°C est le géopolymère G_4 élaboré en utilisant une solution activatrice à base de NaOH. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que la matrice géopolymère ayant le potassium comme contre ion est plus poreuse comparée à celle ayant les ions Na^+ comme

contre-ions, facilitant ainsi l'évacuation de la vapeur d'eau produite lors du traitement thermique sans détérioration de la matrice. En effet, l'éclatement de la matrice et l'apparition des fissures sont dus à la pression exercée par la vapeur d'eau emprisonnée au sein de la matrice géopolymère. Ce résultat est en accord avec le travail de Bakharev [20] qui a montré que celle des géopolymères préparés avec des activateurs contenant du potassium est meilleure que la stabilité thermique des géopolymères préparés avec des activateurs contenant du sodium. En effet, une diminution importante des résistances au feu des géopolymères contenant du sodium est observée après exposition à la température de 800°C due à une augmentation spectaculaire de la taille moyenne des pores et à l'apparition de feldspaths cristallins dans la structure de ces géopolymères. Pour les géopolymères contenant du potassium, l'auteur a observé une amélioration des résistances à la compression due principalement à la taille moyenne des pores qui reste petite et la structure des géopolymères qui reste essentiellement amorphe après exposition à des températures élevées jusqu'à 1200°C [150].

Tableau IV.B.3. Effet des températures sur la structure des géopolymères formés

200 °C					
400 °C					
600 °C					
800 °C					

IX. Conclusion

Le but de cet axe de travail était de synthétiser, étudier et comparer des géopolymères à base de cendres volantes et différents activateurs alcalins. Les différentes analyses effectuées sur les cendres volantes montrent que cette matière première est une bonne source en alumine et silicate et contient une grande teneur en phase amorphe et de phases cristallines. Les caractérisations morphologiques et microstructurales ont montré la formation de gel d'aluminosilicate à la surface des particules de cendres volantes par différentes solutions activatrices. L'étude morphologique de ces matériaux synthétisés par MEB a montré que la dissolution et la condensation des particules de cendres volantes dépendent fortement de la nature de la solution alcaline. L'étude structurale de différents géopolymères par la DRX a

révélé une cohérence avec les résultats révélés par les analyses IRTF et MEB. L'augmentation de la résistance à la compression jusqu'à 39 MPa, résulte de l'augmentation du degré de réaction de géopolymérisation consécutive, ce qui conduit à des matériaux plus consolidés et compacts. Les résultats de mesure diélectrique ont montré que l'activation par NaOH a permis de synthétiser des matériaux plus résistants électriquement. Le test au feu des produits activés par différents activateurs a montré que l'augmentation du rapport KOH/NaOH favorise la formulation des produits stable à des températures élevées. Cependant, les cendres volantes peuvent être utilisées comme un précurseur d'activateur riche en aluminosilicate dans la formulation des pâtes géopolymères dans le domaine de construction.

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

Le premier objectif de ce travail de thèse est la valorisation de deux types de matériaux locaux riches en aluminosilicates (Cendres volantes et Kaolin) pour l'élaboration de géopolymères en vue de leur application comme adsorbants dans le traitement d'un milieu aqueux contaminé par un colorant cationique. Les solutions aqueuses de bleu de méthylène sont utilisées pour simuler les eaux résiduaires colorées. L'étude porte sur l'élimination du bleu de méthylène par les deux géopolymères en utilisant les techniques d'adsorption en système statique (batch) et en système dynamique en lit fixe (colonne). Elle nous permet de dégager des conclusions sur les caractéristiques physico-chimiques des matières premières et des matériaux synthétisés, ainsi que sur le phénomène et la nature des interactions qui s'établissent entre le colorant cationique (bleu de méthylène) et la surface de ces matériaux.

Les géopolymères à base de cendres volantes G-CV sont synthétisés par l'activation alcaline des cendres volantes générées par la centrale thermique de Jorf Lasfar. Les cendres volantes et la solution activatrice alcaline sont mélangées dans un rapport massique de 2,5. La solution alcaline activatrice est un mélange de silicate de sodium et d'hydroxyde de sodium 12 M dans un rapport de 2,5. Le durcissement se fait à 60°C pendant 24 heures afin de catalyser la réaction de géopolymérisation. Les géopolymères à base de métakaolin G-K sont élaborés par l'activation alcaline du métakaolin obtenu par la calcination à 800°C du kaolin extrait d'un gisement kaolinique de la région de Sefrou. La calcination du kaolin nous permet d'obtenir un matériau amorphe avec une grande réactivité avec la solution alcaline. Les matières premières (Cendres volantes et mékaolin) et les géopolymères synthétisés sont caractérisés par différentes techniques d'analyse telles que la Fluorescence X (FX), la Diffraction Des Rayons X (DRX), l'Infra-Rouge à Transformée de Fourier IRTF et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

L'analyse par la fluorescence X montre que les cendres volantes et le metakaolin sont constitués principalement de silice SiO_2 et d'alumine Al_2O_3 . Des informations tirées à partir de l'analyse par FX montrent que les géopolymère élaborés sont des poly (sialate-siloxo) (PSS) avec une structure de type $(-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O})_n$. La caractérisation des cendres volantes par la diffraction des rayons X indique que les cendres volantes sont constituées par des phases cristallines minoritaires formées de quartz et de mullite et par une phase amorphe majoritaire représentée par une large bande située entre 14-30° (2 θ). Cette bande se déplace vers les angles élevés (20-40° (2 θ)) dans le spectre du géopolymère à base cendres volantes. Ce déplacement indique la

formation du gel aluminosilicaté amorphe NASH, produit primaire de la réaction de géopolymérisation.

La détermination de la composition minéralogique de métakaolin et de géopolymère à base de métakaolin par la diffraction des rayons X montre la disparition des phases cristallines du métakaolin après la réaction de géopolymérisation, ce changement est dû à la dissolution des phases cristallines et la réorganisation de système structural de la matière de départ.

La caractérisation morphologique effectuée par la microscopie MEB sur les matériaux obtenus révèle la dissolution des particules de cendres volantes et de métakaolin, la réorganisation de ces particules et formation du gel aluminosilicaté sur ces particules. L'étude structurale de ces matières premières et des géopolymères élaborés par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier révèle une cohérence avec les résultats obtenus par les analyses DRX et MEB. Les modifications structurales et morphologiques sont bien confirmées.

Les géopolymères à base de cendres volantes et du métakaolin élaborés sont appliqués dans le traitement des eaux notamment pour la décoloration des effluents de l'industrie textile en utilisant les procédés d'adsorption en mode discontinu (batch) et continu (lit fixe). Les essais d'adsorption en batch sont effectués en faisant varier différents paramètres susceptibles d'affecter le rendement de l'adsorption comme la dose d'adsorbant, le pH de la solution, le temps de contact, la concentration initiale du bleu de méthylène et la température de la solution. L'augmentation de la dose d'adsorbant améliore l'élimination du bleu de méthylène. L'évaluation de l'influence du pH sur la rétention du colorant par les deux matériaux révèle une nette amélioration du rendement d'élimination en milieu basique. L'étude cinétique montre aussi que l'élimination du bleu de méthylène est relativement rapide par les deux géopolymères. Le modèle cinétique de pseudo second ordre reste le modèle qui décrit le mieux le mécanisme d'adsorption à la surface des deux matériaux synthétisés avec des coefficients de corrélations supérieurs à ceux des modèles de pseudo-premier ordre et intra-particulaire. Le mécanisme d'adsorption du bleu de méthylène sur la surface des deux adsorbants est probablement une chimisorption. Les isothermes d'adsorption établies montrent que l'adsorption du bleu de méthylène sur les deux matrices géopolymère est en parfaite corrélation avec le modèle de Langmuir, synonyme d'une adsorption en monocouche. L'étude révèle que la capacité d'adsorption à l'équilibre atteint 37,04 mg.g⁻¹ dans le cas du géopolymère à base de cendres volantes et 43,48 mg.g⁻¹ dans le cas du géopolymère à base de métakaolin. L'augmentation de la température augmente la quantité adsorbée sur les deux supports solides. L'évaluation des

grandeurs thermodynamique montre que l'adsorption du bleu de méthylène sur les deux matériaux est favorable, spontanée et endothermique.

L'étude d'élimination de colorant de textile en régime dynamique sur un lit fixe garni par les deux supports géopolymères a été entreprise. Les essais de l'adsorption en mode dynamique nous permettent de tracer des courbes de percée pour le colorant étudié. Les résultats expérimentaux par lit fixe révèlent que l'augmentation de la hauteur de la colonne influence positivement la rétention de ce colorant textile. En effet, pour une même concentration et pour un même débit, les temps de percée et de saturation augmentent avec l'augmentation de la hauteur du lit. Les résultats expérimentaux obtenus sont exploités à l'aide de modèles dynamiques (Bohart-Adams, Thomson, et Yoon-Nelson). Les trois modèles sont en général bien simulés pour décrire les courbes de percée du bleu de méthylène sur les deux matrices géopolymères. Les résultats trouvés nous permettent de prédire que l'utilisation de ces nouvelles générations de géopolymères offre un grand potentiel pour la rétention des colorants de textiles de type cationiques.

Le second objectif de notre travail de recherche est l'élaboration et la caractérisation structurale, morphologique ainsi que la détermination des propriétés mécaniques, électriques et thermiques des géopolymères à base de cendres volantes. Les géopolymères sont synthétisés en utilisant comme précurseur solide les cendres volantes et des solutions activatrices avec différents rapports (hydroxyde de potassium/d'hydroxyde sodium) afin de déterminer l'influence du cation alcalin (Na^+ ou K^+) sur les propriétés physico-chimiques des géopolymères synthétisés. Nous avons ainsi pu déceler les différences au niveau structural et morphologique des pâtes géopolymères préparées par plusieurs techniques analytiques telles que la DRX, l'IRTF et la microscopie MEB. L'analyse par diffraction des rayons X montre le déplacement de la bande caractéristique des cendres volantes vers les angles plus élevés après l'activation chimique. Ce déplacement indique la dissolution des cendres volantes par la solution activatrice et la formation d'une nouvelle phase amorphe au sein des matériaux géopolymères synthétisés appelée gel aluminosilicaté hydraté (NASH et/ou KASH). La caractérisation des matériaux par l'IRTF révèle un déplacement de la bande centrée autour de 1023 cm^{-1} de cendres volantes vers 954 cm^{-1} situé dans tous les géopolymères synthétisés. Cette bande à 954 cm^{-1} caractérise la formation du gel aluminosilicate. L'analyse par MEB montre la formation de gel d'aluminosilicate sur les particules de cendres volantes. L'étude morphologique de ces matériaux par la microscopie MEB montre une cohérence avec les résultats révélés par les analyses DRX.

L'étude de propriétés diélectriques des pâtes géopolymères obtenues révèle que la constante diélectrique diminue avec l'augmentation du pourcentage de NaOH dans les produits formés, cette propriété peut être exploitée dans l'application de ces matériaux dans l'isolation électrique. L'étude comparative de la résistance à la compression des géopolymères synthétisés par les cendres volantes et les différentes solutions activatrices alcalines montre que les résistances à la compression des pâtes géopolymères s'étalent entre 8 et 39 MPa. Les résistances à la compression des géopolymères contenant du potassium K sont généralement plus élevées que celles des géopolymères contenant du sodium Na. Ce phénomène est expliqué par le fait que le potassium favorise l'étape de polycondensation dans la réaction de géopolymérisation par contre le sodium favorise l'étape de la dissolution. Les géopolymères formulés à partir de solutions activatrices contenant simultanément les ions potassium et sodium ont des résistances à la compression plus élevées par synergie. L'étude de la résistance au feu montre l'influence du rapport massique KOH/NaOH sur la résistance thermique des pâtes géopolymères obtenues. En effet, la résistance au feu des géopolymères synthétisés augmente avec l'augmentation du rapport KOH/NaOH.

La formulation de nouveaux types géopolymères à base de cendres volantes avec différentes solutions alcalines par le processus de géopolymérisation, montre que les cendres volantes peuvent être utilisées comme une source d'aluminosilicate destinée à l'élaboration des ciments géopolymères qui sont des matériaux innovants et une véritable alternative au ciment portland classique en génie civil, en construction et en off shore.

Ce travail ouvre donc de nouvelles perspectives vis-à-vis des matériaux étudiés dans le domaine de traitement des eaux et dans le domaine de construction:

- Utilisation des deux matériaux comme photo-catalyseurs pour la dégradation des polluants organiques.
- Utilisation des matériaux géopolymères à porosité contrôlée pour la fabrication de membrane pour la nanofiltration.
- Application des deux géopolymères pour la rétention des métaux lourds.
- Application des deux matériaux synthétisés par l'immobilisation des polluants organiques et inorganiques.
- Synthèse des mousses géopolymères à base des cendres volantes et des tensioactifs pour l'application dans le traitement des eaux contaminées par des influents industriels.

- Synthèse des mousses géopolymères à base des cendres volantes pour la fabrication des matériaux minéraux d'isolation thermique en remplacement des matériaux organiques inflammables et toxiques en cas d'incendie.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. Durán-Jiménez, V. Hernández-Montoya, M.A. Montes-Morán, A. Bonilla-Petriciolet, N.A. Rangel-Vázquez, Adsorption of dyes with different molecular properties on activated carbons prepared from lignocellulosic wastes by Taguchi method, *Microporous and Mesoporous Materials*. 199 (2014) 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.08.013>.
- [2] S. Khan, A. Malik, Environmental and Health Effects of Textile Industry Wastewater, in: A. Malik, E. Grohmann, R. Akhtar (Eds.), *Environmental Deterioration and Human Health*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2014: pp. 55–71. https://doi.org/10.1007/978-94-007-7890-0_4.
- [3] A. Pandey, P. Singh, L. Iyengar, Bacterial decolorization and degradation of azo dyes, *International Biodeterioration & Biodegradation*. 59 (2007) 73–84. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2006.08.006>.
- [4] K. Singh, S. Arora, Removal of Synthetic Textile Dyes From Wastewaters: A Critical Review on Present Treatment Technologies, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 41 (2011) 807–878. <https://doi.org/10.1080/10643380903218376>.
- [5] Z. Jiang, D. Hu, Molecular mechanism of anionic dyes adsorption on cationized rice husk cellulose from agricultural wastes, *Journal of Molecular Liquids*. 276 (2019) 105–114. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.153>.
- [6] W.S. Wan Ngah, L.C. Teong, M.A.K.M. Hanafiah, Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review, *Carbohydrate Polymers*. 83 (2011) 1446–1456. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.004>.
- [7] V. da Silva Lacerda, J.B. López-Sotelo, A. Correa-Guimarães, S. Hernández-Navarro, M. Sánchez-Báscones, L.M. Navas-Gracia, P. Martín-Ramos, J. Martín-Gil, Rhodamine B removal with activated carbons obtained from lignocellulosic waste, *Journal of Environmental Management*. 155 (2015) 67–76. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.03.007>.
- [8] I. Chaari, E. Fakhfakh, M. Medhioub, F. Jamoussi, Comparative study on adsorption of cationic and anionic dyes by smectite rich natural clays, *Journal of Molecular Structure*. 1179 (2019) 672–677. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.11.039>.
- [9] M. Roulia, A.A. Vassiliadis, Sorption characterization of a cationic dye retained by clays and perlite, *Microporous and Mesoporous Materials*. 116 (2008) 732–740. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.03.017>.
- [10] M.N. Mužek, S. Svilović, M. Ugrina, J. Zelić, Removal of copper and cobalt ions by fly ash-based geopolymer from solutions-equilibrium study, *Desalination and Water Treatment*. 57 (2016) 10689–10699. <https://doi.org/10.1080/194433994.2015.1040077>.
- [11] T. Luukkonen, K. Věžníková, E.-T. Tolonen, H. Runtti, J. Yliniemi, T. Hu, K. Kemppainen, U. Lassi, Removal of ammonium from municipal wastewater with powdered and granulated metakaolin geopolymer, *Environmental Technology*. 39 (2018) 414–423. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1301572>.
- [12] A. Maleki, M. Mohammad, Z. Emdadi, N. Asim, M. Azizi, J. Safaei, Adsorbent materials based on a geopolymer paste for dye removal from aqueous solutions, *Arabian Journal of Chemistry*. (2018). <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.08.011>.
- [13] A.A. Siyal, M.R. Shamsuddin, N.E. Rabat, M. Zulfiqar, Z. Man, A. Low, Fly ash based geopolymer for the adsorption of anionic surfactant from aqueous solution, *Journal of Cleaner Production*. 229 (2019) 232–243. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.384>.
- [14] L.F. Jiménez, J.A. Domínguez, R.E. Vega-Azamar, Carbon Footprint of Recycled Aggregate Concrete, *Advances in Civil Engineering*. 2018 (2018) 1–6. <https://doi.org/10.1155/2018/7949741>.

- [15] B.. Sabir, S. Wild, J. Bai, Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review, *Cement and Concrete Composites*. 23 (2001) 441–454. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(00\)00092-5](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(00)00092-5).
- [16] S. Hanjitsuwan, S. Hunpratub, P. Thongbai, S. Maensiri, V. Sata, P. Chindaprasirt, Effects of NaOH concentrations on physical and electrical properties of high calcium fly ash geopolymer paste, *Cement and Concrete Composites*. 45 (2014) 9–14. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.09.012>.
- [17] C. Bai, P. Colombo, Processing, properties and applications of highly porous geopolymers: A review, *Ceramics International*. 44 (2018) 16103–16118. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.219>.
- [18] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. van Deventer, Geopolymer technology: the current state of the art, *Journal of Materials Science*. 42 (2007) 2917–2933. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z>.
- [19] P. Rovnaník, Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer, *Construction and Building Materials*. 24 (2010) 1176–1183. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.12.023>.
- [20] Y.-M. Liew, C.-Y. Heah, A.B. Mohd Mustafa, H. Kamarudin, Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review, *Progress in Materials Science*. 83 (2016) 595–629. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.08.002>.
- [21] D.J. Davidovits, 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs., *J Therm Anal*. 37:1633 (1991) 16.
- [22] J.L. Provis, J.S.J. van Deventer, Geopolymerisation kinetics. 2. Reaction kinetic modelling, *Chemical Engineering Science*. 62 (2007) 2318–2329. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.01.028>.
- [23] X. Yao, Z. Zhang, H. Zhu, Y. Chen, Geopolymerization process of alkali–metakaolinite characterized by isothermal calorimetry, *Thermochimica Acta*. 493 (2009) 49–54. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.04.002>.
- [24] D. Panias, I.P. Giannopoulou, T. Perraki, Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 301 (2007) 246–254. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.12.064>.
- [25] L. Weng, K. Sagoe-Crentsil, T. Brown, S. Song, Effects of aluminates on the formation of geopolymers, *Materials Science and Engineering: B*. 117 (2005) 163–168. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2004.11.008>.
- [26] L. Weng, K. Sagoe-Crentsil, Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I—Low Si/Al ratio systems, *Journal of Materials Science*. 42 (2007) 2997–3006. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0820-2>.
- [27] J.L. Provis, P. Duxson, J.S.J. Van Deventer, G.C. Lukey, The Role of Mathematical Modelling and Gel Chemistry in Advancing Geopolymer Technology, *Chemical Engineering Research and Design*. 83 (2005) 853–860. <https://doi.org/10.1205/cherd.04329>.
- [28] A. Fernandezjimenez, A. Delatorre, A. Palomo, G. Lopezolmo, M. Alonso, M. Aranda, Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part I. Potential ash reactivity, *Fuel*. 85 (2006) 625–634. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.08.014>.
- [29] A. Dindi, D.V. Quang, L.F. Vega, E. Nashef, M.R.M. Abu-Zahra, Applications of fly ash for CO₂ capture, utilization, and storage, *Journal of CO₂ Utilization*. 29 (2019) 82–102. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.11.011>.
- [30] M. Ahmaruzzaman, A review on the utilization of fly ash, *Progress in Energy and Combustion Science*. 36 (2010) 327–363. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.003>.

- [31] W.P. Linak, C.A. Miller, W.S. Seames, J.O.L. Wendt, T. Ishinomori, Y. Endo, S. Miyamae, On trimodal particle size distributions in fly ash from pulverized-coal combustion, *Proceedings of the Combustion Institute*. 29 (2002) 441–447. [https://doi.org/10.1016/S1540-7489\(02\)80058-X](https://doi.org/10.1016/S1540-7489(02)80058-X).
- [32] S.V. Mattigod, D. Rai, L.E. Eary, C.C. Ainsworth, Geochemical Factors Controlling the Mobilization of Inorganic Constituents from Fossil Fuel Combustion Residues: I. Review of the Major Elements, *Journal of Environment Quality*. 19 (1990) 188. <https://doi.org/10.2134/jeq1990.00472425001900020004x>.
- [33] A. Malik, A. Thapliyal, Eco-friendly Fly Ash Utilization: Potential for Land Application, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 39 (2009) 333–366. <https://doi.org/10.1080/10643380701413690>.
- [34] M.S. Prasad, K.J. Reid, H.H. Murray, Kaolin: processing, properties and applications, *Applied Clay Science*. 6 (1991) 87–119. [https://doi.org/10.1016/0169-1317\(91\)90001-P](https://doi.org/10.1016/0169-1317(91)90001-P).
- [35] R.L. Frost, J. Kristof, Raman and Infrared Spectroscopic Studies of Kaolinite Surfaces Modified by Intercalation, in: *Interface Science and Technology*, Elsevier, 2004: pp. 184–215. [https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(04\)80041-3](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(04)80041-3).
- [36] A. Palomo, M.T. Blanco-Varela, M.L. Granizo, F. Puertas, T. Vazquez, M.W. Grutzeck, Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin, *Cement and Concrete Research*. 29 (1999) 997–1004. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00074-5](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00074-5).
- [37] I.W.M. Brown, K.J.D. MacKENZIE, M.E. Bowden, R.H. Meinhold, Outstanding Problems in the Kaolinite-Mullite Reaction Sequence Investigated by ²⁹Si and ²⁷Al Solid-state Nuclear Magnetic Resonance: 11, High-Temperature Transformations of Metakaolinite, *Journal of the American Ceramic Society*. 68 (1985) 298–301. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb15229.x>.
- [38] G. Kakali, T. Perraki, S. Tsivilis, E. Badogiannis, Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity, *Applied Clay Science*. 20 (2001) 73–80. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00040-0](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00040-0).
- [39] A. Elimbi, H.K. Tchakoute, D. Njopwouo, Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements, *Construction and Building Materials*. 25 (2011) 2805–2812. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.12.055>.
- [40] E.I. Diaz, E.N. Allouche, S. Eklund, Factors affecting the suitability of fly ash as source material for geopolymers, *Fuel*. 89 (2010) 992–996. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.09.012>.
- [41] H. Xu, J.S.J. Van Deventer, The geopolymerisation of alumino-silicate minerals, *International Journal of Mineral Processing*. 59 (2000) 247–266. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00074-5](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00074-5).
- [42] P. Duxson, The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers, (2006) 390.
- [43] P.D. Silva, K. Sagoe-Crenstil, V. Sirivivatnanon, Kinetics of geopolymerization: Role of Al₂O₃ and SiO₂, *Cement and Concrete Research*. 37 (2007) 512–518. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.01.003>.
- [44] R.H. Abdul Rahim, T. Rahmiati, K.A. Azizli, Z. Man, M.F. Nuruddin, L. Ismail, Comparison of Using NaOH and KOH Activated Fly Ash-Based Geopolymer on the Mechanical Properties, *Materials Science Forum*. 803 (2014) 179–184. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.803.179>.
- [45] N. Singh, Fly Ash-Based Geopolymer Binder: A Future Construction Material, *Minerals*. 8 (2018) 299. <https://doi.org/10.3390/min8070299>.
- [46] F. Fan, Z. Liu, G. Xu, H. Peng, C.S. Cai, Mechanical and thermal properties of fly ash based geopolymers, *Construction and Building Materials*. 160 (2018) 66–81. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.023>.

- [47] F. Škvára, T. Jílek, L. Kopecký, geopolymers based on fly ash, *Ceramics Silikaty* 49(3) (2005) 195-204.
- [48] M. Jin, Z. Zheng, Y. Sun, L. Chen, Z. Jin, Resistance of metakaolin-MSWI fly ash based geopolymer to acid and alkaline environments, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 450 (2016) 116–122. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.07.036>.
- [49] L. Li, S. Wang, Z. Zhu, Geopolymeric adsorbents from fly ash for dye removal from aqueous solution, *Journal of Colloid and Interface Science*. 300 (2006) 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.03.062>.
- [50] R.M. Novais, J. Carvalheiras, D.M. Tobaldi, M.P. Seabra, R.C. Pullar, J.A. Labrincha, Synthesis of porous biomass fly ash-based geopolymer spheres for efficient removal of methylene blue from wastewaters, *Journal of Cleaner Production*. 207 (2019) 350–362. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.265>.
- [51] G. Fumba, J.S. Essomba, G.M. Tagne, J.N. Nsami, P.D.B. Bélibi, J.K. Mbadcam, Equilibrium and Kinetic Adsorption Studies of Methyl Orange from Aqueous Solutions Using Kaolinite, Metakaolinite and Activated Geopolymer as Low Cost Adsorbents, 3 (2014) 8.
- [52] A. Al-Mashaqbeh, B. El-Eswed, R. Banat, F.I. Khalili, Immobilization of organic dyes in geopolymeric cementing material, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 10 (2018) 351–359. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.08.004>.
- [53] T.H. Vu, N. Gowripalan, Mechanisms of Heavy Metal Immobilisation using Geopolymerisation Techniques – A review, *Journal of Advanced Concrete Technology*. 16 (2018) 124–135. <https://doi.org/10.3151/jact.16.124>.
- [54] S. Onutai, T. Kobayashi, P. Thavorniti, S. Jiemsirilers, Porous fly ash-based geopolymer composite fiber as an adsorbent for removal of heavy metal ions from wastewater, *Materials Letters*. 236 (2019) 30–33. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.10.035>.
- [55] R.M. Novais, L.H. Buruberri, M.P. Seabra, J.A. Labrincha, Novel porous fly-ash containing geopolymer monoliths for lead adsorption from wastewaters, *Journal of Hazardous Materials*. 318 (2016) 631–640. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.07.059>.
- [56] M. El Alouani, S. Alehyen, M. El Achouri, M. Taibi, Adsorption of cationic dye onto fly ash-based geopolymer: Batch and fixed bed column studies, *MATEC Web of Conferences*. 149 (2018) 02088. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201814902088>.
- [57] Y. Anjaneyulu, N. Sreedhara Chary, D. Samuel Suman Raj, Decolourization of Industrial Effluents – Available Methods and Emerging Technologies – A Review, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. 4 (2005) 245–273. <https://doi.org/10.1007/s11157-005-1246-z>.
- [58] S. Arora, Textile Dyes: It's Impact on Environment and its Treatment, *Journal of Bioremediation & Biodegradation*. 05 (2014). <https://doi.org/10.4172/2155-6199.1000e146>.
- [59] J.C. Barnett, Synthetic organic dyes, 1856–1901: an introductory literature review of their use and related issues in textile conservation, *Studies in Conservation*. 52 (2007) 67–77. <https://doi.org/10.1179/sic.2007.52.Supplement-1.67>.
- [60] A. Gürses, M. Açıkyıldız, K. Güneş, M.S. Gürses, Dyes and Pigments: Their Structure and Properties, in: *Dyes and Pigments*, Springer International Publishing, Cham, 2016: pp. 13–29. https://doi.org/10.1007/978-3-319-33892-7_2.
- [61] S. Hammami, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée: application à la dépollution des rejets industriels, (2008) 209. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00470544>.

- [62] G. de Aragão Umbuzeiro, H. Freeman, S.H. Warren, F. Kummrow, L.D. Claxton, Mutagenicity evaluation of the commercial product CI Disperse Blue 291 using different protocols of the Salmonella assay, *Food and Chemical Toxicology*. 43 (2005) 49–56. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2004.08.011>.
- [63] V.M. Arlt, Metabolic activation of the environmental contaminant 3-nitrobenzanthrone by human acetyltransferases and sulfotransferase, *Carcinogenesis*. 23 (2002) 1937–1945. <https://doi.org/10.1093/carcin/23.11.1937>.
- [64] H. Langhals, *Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. 3rd revised edition. By Heinrich Zollinger., *Angewandte Chemie International Edition*. 43 (2004) 5291–5292. <https://doi.org/10.1002/anie.200385122>.
- [65] I.M. Banat, P. Nigam, D. Singh, R. Marchant, Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: A review, *Bioresource Technology*. 58 (1996) 217–227. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(96\)00113-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(96)00113-7).
- [66] S. Wijetunga, X.-F. Li, C. Jian, Effect of organic load on decolourization of textile wastewater containing acid dyes in upflow anaerobic sludge blanket reactor, *Journal of Hazardous Materials*. 177 (2010) 792–798. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.103>.
- [67] F.M. Drumond Chequer, G.A.R. de Oliveira, E.R. Anastacio Ferraz, J. Carvalho, M.V. Boldrin Zanoni, D.P. de Oliveir, *Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact*, in: M. Gunay (Ed.), *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*, InTech, 2013. <https://doi.org/10.5772/53659>.
- [68] E. Forgacs, T. Cserhádi, G. Oros, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, *Environment International*. 30 (2004) 953–971. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001>.
- [69] M.A.M. Salleh, D.K. Mahmoud, W.A.W.A. Karim, A. Idris, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review, *Desalination*. 280 (2011) 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.019>.
- [70] R. Kecili, Chapter 4 - Mechanism of Adsorption on Nanomaterials, *Nanomaterials in Chromatography*. (2018) 89–115.
- [71] P.V. Nidheesh, R. Gandhimathi, S.T. Ramesh, T.S.A. Singh, Kinetic analysis of crystal violet adsorption on to bottom ash, (n.d.) 14.
- [72] S. Kara, C. Aydiner, E. Demirbas, M. Kobya, N. Dizge, Modeling the effects of adsorbent dose and particle size on the adsorption of reactive textile dyes by fly ash, *Desalination*. 212 (2007) 282–293. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.09.022>.
- [73] B. Nandi, A. Goswami, M. Purkait, Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies, *Applied Clay Science*. 42 (2009) 583–590. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.03.015>.
- [74] Y. Bulut, H. Aydın, A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, *Desalination*. 194 (2006) 259–267. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.10.032>.
- [75] M.A.M. Salleh, D.K. Mahmoud, W.A.W.A. Karim, A. Idris, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review, *Desalination*. 280 (2011) 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.019>.
- [76] Y. Li, Q. Du, T. Liu, J. Sun, Y. Jiao, Y. Xia, L. Xia, Z. Wang, W. Zhang, K. Wang, H. Zhu, D. Wu, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto graphene, *Materials Research Bulletin*. 47 (2012) 1898–1904. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.04.021>.
- [77] M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*. 209 (2014) 172–184. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>.

- [78] A. Srinivasan, T. Viraraghavan, Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review, *Journal of Environmental Management*. 91 (2010) 1915–1929. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.05.003>.
- [79] B.H. Hameed, D.K. Mahmoud, A.L. Ahmad, Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste, *Journal of Hazardous Materials*. 158 (2008) 499–506. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.098>.
- [80] I. Langmuir, THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM., *Journal of the American Chemical Society*. 40 (1918) 1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>.
- [81] T.W. Weber, R.K. Chakravorti, Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers, *AIChE Journal*. 20 (1974) 228–238. <https://doi.org/10.1002/aic.690200204>.
- [82] Y. Ho, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Research*. 34 (2000) 735–742. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00232-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00232-8).
- [83] Y.. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*. 34 (1999) 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
- [84] J.F. Baret, Kinetics of adsorption from a solution. Role of the diffusion and of the adsorption-desorption antagonism, *The Journal of Physical Chemistry*. 72 (1968) 2755–2758. <https://doi.org/10.1021/j100854a011>.
- [85] S. Gueu, B. Yao, K. Adouby, G. Ado, Kinetics and thermodynamics study of lead adsorption on to activated carbons from coconut and seed hull of the palm tree, *International Journal of Environmental Science & Technology*. 4 (2007) 11–17. <https://doi.org/10.1007/BF03325956>.
- [86] K. Ikrda, O. Kanemitsu, La courbe de percée de l'adsorption en lit fixe pour une isotherme favorable, *Chemical Engineering Science*. 28 (1973) 227–239. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(73\)85103-6](https://doi.org/10.1016/0009-2509(73)85103-6).
- [87] Y. Zhang, F. Jin, Z. Shen, F. Wang, R. Lynch, A. Al-Tabbaa, Adsorption of methyl tert-butyl ether (MTBE) onto ZSM-5 zeolite: Fixed-bed column tests, breakthrough curve modelling and regeneration, *Chemosphere*. 220 (2019) 422–431. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.170>.
- [88] R. Han, Y. Wang, X. Zhao, Y. Wang, F. Xie, J. Cheng, M. Tang, Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves, *Desalination*. 245 (2009) 284–297. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.07.013>.
- [89] Z. Aksu, F. Gönen, Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves, *Process Biochemistry*. 39 (2004) 599–613. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00132-8](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00132-8).
- [90] A.B. Malkawi, H. Al-Mattarneh, B.E. Achara, B.S. Mohammed, M.F. Nuruddin, Dielectric properties for characterization of fly ash-based geopolymer binders, *Construction and Building Materials*. 189 (2018) 19–32. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.180>.
- [91] S. Hanjitsuwan, S. Hunpratub, P. Thongbai, S. Maensiri, V. Sata, P. Chindaprasirt, Effects of NaOH concentrations on physical and electrical properties of high calcium fly ash geopolymer paste, *Cement and Concrete Composites*. 45 (2014) 9–14. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.09.012>.
- [92] H. Douiri, S. Louati, S. Baklouti, M. Arous, Z. Fakhfakh, Enhanced dielectric performance of metakaolin–H₃PO₄ geopolymers, *Materials Letters*. 164 (2016) 299–302. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.10.172>.
- [93] D.J. Davidovits, 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs., *Geopolymer 2002 Conference*, (2002).

- [94] Z. Liu, C.S. Cai, F. Liu, F. Fan, Feasibility Study of Loess Stabilization with Fly Ash–Based Geopolymer, *Journal of Materials in Civil Engineering*. 28 (2016) 04016003. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001490](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001490).
- [95] J. Davidovits, *Chimie des géopolymères. Introduction*, (2014) 20.
- [96] M.Y.J. Liu, U.J. Alengaram, M. Santhanam, M.Z. Jumaat, K.H. Mo, Microstructural investigations of palm oil fuel ash and fly ash based binders in lightweight aggregate foamed geopolymer concrete, *Construction and Building Materials*. 120 (2016) 112–122. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.076>.
- [97] A.B. Pascual, A. Tagnit-Hamou, A. Yahia, P.-C. Nkinamubanzi, M.T. Tognonvi, *élaboration de nouveaux liants minéraux pour la formulation de bétons écologiques et durables*, Sherbrooke (Québec) Canada, 2014.
- [98] Q. Wan, F. Rao, S. Song, D.F. Cholíco-González, N.L. Ortiz, Combination formation in the reinforcement of metakaolin geopolymers with quartz sand, *Cement and Concrete Composites*. 80 (2017) 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.03.005>.
- [99] P. Rožek, M. Król, W. Mozgawa, Spectroscopic studies of fly ash-based geopolymers, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 198 (2018) 283–289. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.03.034>.
- [100] A. Palomo, M.W. Grutzeck, M.T. Blanco, Alkali-activated fly ashes A cement for the future, *Cement and Concrete Research*. (1999) 7.
- [101] M. Criado, A. Palomo, A. Fernandezjimenez, Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products, *Fuel*. 84 (2005) 2048–2054. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.03.030>.
- [102] S.M. Nyale, O.O. Babajide, G.D. Birch, N. Böke, L.F. Petrik, Synthesis and Characterization of Coal Fly Ash-based Foamed Geopolymer, *Procedia Environmental Sciences*. 18 (2013) 722–730. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2013.04.098>.
- [103] J.C. Swanepoel, C.A. Strydom, Utilisation of fly ash in a geopolymeric material, *Applied Geochemistry*. 17 (2002) 1143–1148. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00005-7](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00005-7).
- [104] S. Kumar, F. Kristály, G. Mucsi, Geopolymerisation behaviour of size fractioned fly ash, *Advanced Powder Technology*. 26 (2015) 24–30. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2014.09.001>.
- [105] S. Alehyen, M.E. Achouri, M. Taibi, Characterization, microstructure and properties of fly ash-based geopolymer, *Journal of Materials and Environmental Sciences*. 8 (2017) 1783–1796.
- [106] F.G.M. Aredes, T.M.B. Campos, J.P.B. Machado, K.K. Sakane, G.P. Thim, D.D. Brunelli, Effect of cure temperature on the formation of metakaolinite-based geopolymer, *Ceramics International*. 41 (2015) 7302–7311. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.022>.
- [107] R.R. Pawar, Lalmunsiam, H.C. Bajaj, S.-M. Lee, Activated bentonite as a low-cost adsorbent for the removal of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions: Batch and column studies, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 34 (2016) 213–223. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.11.014>.
- [108] J.C. Swanepoel, C.A. Strydom, Utilisation of fly ash in a geopolymeric material, *Applied Geochemistry*. 17 (2002) 1143–1148. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00005-7](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00005-7).
- [109] A. Boukhemkhem, K. Rida, Improvement adsorption capacity of methylene blue onto modified Tamazert kaolin, *Adsorption Science & Technology*. 35 (2017) 753–773. <https://doi.org/10.1177/0263617416684835>.
- [110] N. Belmokhtar, M. Ammari, J. Brigui, L. Ben allal, Comparison of the microstructure and the compressive strength of two geopolymers derived from Metakaolin and an industrial sludge, *Construction and Building Materials*. 146 (2017) 621–629. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.127>.

- [111] C.M. Müller, B. Pejcic, L. Esteban, C.D. Piane, M. Raven, B. Mizaikoff, Infrared Attenuated Total Reflectance Spectroscopy: An Innovative Strategy for Analyzing Mineral Components in Energy Relevant Systems, *Scientific Reports*. 4 (2014) 6764. <https://doi.org/10.1038/srep06764>.
- [112] T. Bakharev, Resistance of geopolymer materials to acid attack, *Cement and Concrete Research*. 35 (2005) 658–670. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.06.005>.
- [113] W.K.W. Lee, J.S.J. van Deventer, The effects of inorganic salt contamination on the strength and durability of geopolymers, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 211 (2002) 115–126. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00239-X](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00239-X).
- [114] İ. Kara, D. Yilmazer, S.T. Akar, Metakaolin based geopolymer as an effective adsorbent for adsorption of zinc(II) and nickel(II) ions from aqueous solutions, *Applied Clay Science*. 139 (2017) 54–63. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.01.008>.
- [115] D. Krizan, B. Zivanovic, Effects of dosage and modulus of water glass on early hydration of alkali–slag cements, *Cement and Concrete Research*. 32 (2002) 1181–1188. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00717-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00717-7).
- [116] M.I. Khan, T.K. Min, K. Azizli, S. Sufian, H. Ullah, Z. Man, Effective removal of methylene blue from water using phosphoric acid based geopolymers: synthesis, characterizations and adsorption studies, *RSC Advances*. 5 (2015) 61410–61420. <https://doi.org/10.1039/C5RA08255B>.
- [117] S. Mallakpour, F. Tabesh, Tragacanth gum based hydrogel nanocomposites for the adsorption of methylene blue: Comparison of linear and non-linear forms of different adsorption isotherm and kinetics models, *International Journal of Biological Macromolecules*. 133 (2019) 754–766. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.04.129>.
- [118] D.S. Tong, C.W. Wu, M.O. Adebajo, G.C. Jin, W.H. Yu, S.F. Ji, C.H. Zhou, Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto porous cellulose-derived carbon/montmorillonite nanocomposites, *Applied Clay Science*. 161 (2018) 256–264. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.02.017>.
- [119] R.R. Pawar, Lalmunsiama, H.C. Bajaj, S.-M. Lee, Activated bentonite as a low-cost adsorbent for the removal of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions: Batch and column studies, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 34 (2016) 213–223. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.11.014>.
- [120] S.A. Hamid, M. Shahadat, S. Ismail, Development of cost effective bentonite adsorbent coating for the removal of organic pollutant, *Applied Clay Science*. 149 (2017) 79–86. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.07.022>.
- [121] X. Peng, D. Huang, T. Odoom-Wubah, D. Fu, J. Huang, Q. Qin, Adsorption of anionic and cationic dyes on ferromagnetic ordered mesoporous carbon from aqueous solution: Equilibrium, thermodynamic and kinetics, *Journal of Colloid and Interface Science*. 430 (2014) 272–282. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.05.035>.
- [122] D. Pathania, S. Sharma, P. Singh, Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from Ficus carica bast, *Arabian Journal of Chemistry*. 10 (2017) S1445–S1451. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.04.021>.
- [123] A.A. Narvekar, J.B. Fernandes, S.G. Tilve, Adsorption behavior of methylene blue on glycerol based carbon materials, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 6 (2018) 1714–1725. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.02.016>.
- [124] A. Baraka, Adsorptive removal of tartrazine and methylene blue from wastewater using melamine-formaldehyde-tartaric acid resin (and a discussion about pseudo second order model), *Desalination and Water Treatment*. 44 (2012) 128–141. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.691778>.

- [125] J. Hu, W. Dai, X. Yan, Comparison study on the adsorption performance of methylene blue and congo red on Cu-BTC, *Desalination and Water Treatment*. 57 (2016) 4081–4089. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.988654>.
- [126] S. Shakoar, A. Nasar, Removal of methylene blue dye from artificially contaminated water using citrus limetta peel waste as a very low cost adsorbent, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 66 (2016) 154–163. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.06.009>.
- [127] P. Wang, M. Cao, C. Wang, Y. Ao, J. Hou, J. Qian, Kinetics and thermodynamics of adsorption of methylene blue by a magnetic graphene-carbon nanotube composite, *Applied Surface Science*. 290 (2014) 116–124. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.010>.
- [128] J. Fu, Z. Chen, M. Wang, S. Liu, J. Zhang, J. Zhang, R. Han, Q. Xu, Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis, *Chemical Engineering Journal*. 259 (2015) 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.101>.
- [129] K.C. Bedin, A.C. Martins, A.L. Cazetta, O. Pezoti, V.C. Almeida, KOH-activated carbon prepared from sucrose spherical carbon: Adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for Methylene Blue removal, *Chemical Engineering Journal*. 286 (2016) 476–484. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.099>.
- [130] R.I. Yousef, B. El-Eswed, M. Alshaaer, F. Khalili, H. Khoury, The influence of using Jordanian natural zeolite on the adsorption, physical, and mechanical properties of geopolymers products, *Journal of Hazardous Materials*. 165 (2009) 379–387. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.004>.
- [131] C.. Woolard, J. Strong, C.. Erasmus, Evaluation of the use of modified coal ash as a potential sorbent for organic waste streams, *Applied Geochemistry*. 17 (2002) 1159–1164. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00057-4](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00057-4).
- [132] Ö. Yavuz, C. Saka, Surface modification with cold plasma application on kaolin and its effects on the adsorption of methylene blue, *Applied Clay Science*. 85 (2013) 96–102. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.09.011>.
- [133] Y. Liu, C. Yan, Z. Zhang, Y. Gong, H. Wang, X. Qiu, A facile method for preparation of floatable and permeable fly ash-based geopolymer block, *Materials Letters*. 185 (2016) 370–373. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.09.044>.
- [134] D. Ghosh, K.G. Bhattacharyya, Adsorption of methylene blue on kaolinite, *Applied Clay Science*. 20 (2002) 295–300. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00081-3](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00081-3).
- [135] R.M. Novais, G. Ascensão, D.M. Tobaldi, M.P. Seabra, J.A. Labrincha, Biomass fly ash geopolymer monoliths for effective methylene blue removal from wastewaters, *Journal of Cleaner Production*. 171 (2018) 783–794. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.078>.
- [136] W. Konicki, M. Aleksandrak, E. Mijowska, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on adsorption of cationic dyes from aqueous solutions using graphene oxide, *Chemical Engineering Research and Design*. 123 (2017) 35–49. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.03.036>.
- [137] W. Konicki, K. Cendrowski, G. Bazarko, E. Mijowska, Study on efficient removal of anionic, cationic and nonionic dyes from aqueous solutions by means of mesoporous carbon nanospheres with empty cavity, *Chemical Engineering Research and Design*. 94 (2015) 242–253. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.08.006>.
- [138] M.A. Ahmad, N.A. Ahmad Puad, O.S. Bello, Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of synthetic dye removal using pomegranate peel activated carbon prepared by microwave-induced KOH activation, *Water Resources and Industry*. 6 (2014) 18–35. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2014.06.002>.

- [139] M. Ratnamala, M. Rahul, S. Sameer, M. Vaani, Omkar, T. Devdatt, Column Studies for Removal of Acid Yellow Dye 17 from Synthetic Water Using Activated Saw Dust, *Asian J. Chemistry*. 29 (2017) 191–195. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2017.20375>.
- [140] F. Fadzil, S. Ibrahim, M.A.K.M. Hanafiah, Adsorption of lead(II) onto organic acid modified rubber leaf powder: Batch and column studies, *Process Safety and Environmental Protection*. 100 (2016) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.12.001>.
- [141] M. El Alouani, S. Alehyen, M. El Achouri, M. Taibi, Adsorption of cationic dye onto fly ash-based geopolymer: Batch and fixed bed column studies, *MATEC Web of Conferences*. 149 (2018) 02088. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201814902088>.
- [142] C. Smaranda, M.-C. Popescu, D. Bulgariu, T. Măluțan, M. Gavrilăscu, Adsorption of organic pollutants onto a Romanian soil: Column dynamics and transport, *Process Safety and Environmental Protection*. 108 (2017) 108–120. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.06.027>.
- [143] M. El Alouani, S. Alehyen, M. El Achouri, M. Taibi, Adsorption of cationic dye onto fly ash-based geopolymer: Batch and fixed bed column studies, *MATEC Web of Conferences*. 149 (2018) 02088. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201814902088>.
- [144] S.M.A. El-Gamal, F.A. Selim, Utilization of some industrial wastes for eco-friendly cement production, *Sustainable Materials and Technologies*. 12 (2017) 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2017.03.001>.
- [145] R. Zhao, Y. Yuan, Z. Cheng, T. Wen, J. Li, F. Li, Z.J. Ma, Freeze-thaw resistance of Class F fly ash-based geopolymer concrete, *Construction and Building Materials*. 222 (2019) 474–483. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.166>.
- [146] B. Lee, Strength development properties of geopolymer paste and mortar with respect to amorphous Si/Al ratio of fly ash, *Construction and Building Materials*. (2017) 8.
- [147] P. Rožek, M. Król, W. Mozgawa, Spectroscopic studies of fly ash-based geopolymers, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 198 (2018) 283–289. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.03.034>.
- [148] Y. Fang, O. Kayali, The fate of water in fly ash-based geopolymers, *Construction and Building Materials*. 39 (2013) 89–94. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.05.024>.
- [149] W.K.W. Lee, J.S.J. van Deventer, The effects of inorganic salt contamination on the strength and durability of geopolymers, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 211 (2002) 115–126. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00239-X](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00239-X).
- [150] M. Cyr, R. Idir, T. Poinot, Properties of inorganic polymer (geopolymer) mortars made of glass cullet, *Journal of Materials Science*. 47 (2012) 2782–2797. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-6107-2>.
- [151] W.. McCarter, T.. Chrisp, G. Starrs, J. Blewett, Characterization and monitoring of cement-based systems using intrinsic electrical property measurements, *Cement and Concrete Research*. 33 (2003) 197–206. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00824-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00824-4).
- [152] H. Douiri, S. Louati, S. Baklouti, M. Arous, Z. Fakhfakh, Structural, thermal and dielectric properties of phosphoric acid-based geopolymers with different amounts of H₃PO₄, *Materials Letters*. 116 (2014) 9–12. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.10.075>.
- [153] J.G.S. van Jaarsveld, J.S.J. van Deventer, Effect of the Alkali Metal Activator on the Properties of Fly Ash-Based Geopolymers, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 38 (1999) 3932–3941. <https://doi.org/10.1021/ie980804b>.
- [154] A. Hosan, S. Haque, F. Shaikh, Comparative study of sodium and potassium based fly ash geopolymer at elevated temperatures, in: *Proceedings of the Second International*

- Conference on Performance-Based and Life-Cycle Structural Engineering (PLSE 2015), School of Civil Engineering, The University of Queensland, Brisbane, QLD, Australia, 2015: pp. 1085–1092. <https://doi.org/10.14264/uql.2016.545>.
- [155] S. Satpute, M. Shirasath, S. Hake, INVESTIGATION OF ALKALINE ACTIVATORS FOR FLY-ASH BASED GEO- POLYMER CONCRETE, 2 (2016) 7.
- [156] O.M. Damilola, Syntheses, Characterization and Binding Strength of Geopolymers: A Review, International Journal of Materials Science and Applications. 2 (2013) 185. <https://doi.org/10.11648/j.ijmsa.20130206.14>.
- [157] D.B. Istuque, L. Soriano, J.L. Akasaki, J.L.P. Melges, M.V. Borrachero, J. Monzó, J. Payá, M.M. Tashima, Effect of sewage sludge ash on mechanical and microstructural properties of geopolymers based on metakaolin, Construction and Building Materials. 203 (2019) 95–103. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.093>.
- [158] N. Belmokhtar, H. El Ayadi, M. Ammari, L. Ben Allal, Effect of structural and textural properties of a ceramic industrial sludge and kaolin on the hardened geopolymer properties, Applied Clay Science. 162 (2018) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.05.029>.
- [159] S.K. Amin, S.A. El-Sherbiny, A.A.M.A. El-Magd, A. Belal, M.F. Abadir, Fabrication of geopolymer bricks using ceramic dust waste, Construction and Building Materials. 157 (2017) 610–620. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.052>.
- [160] M. Zribi, B. Samet, S. Baklouti, Effect of curing temperature on the synthesis, structure and mechanical properties of phosphate-based geopolymers, Journal of Non-Crystalline Solids. 511 (2019) 62–67. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.01.032>.
- [161] N. Hamdi, I. Ben Messaoud, E. Srasra, Production of geopolymer binders using clay minerals and industrial wastes, Comptes Rendus Chimie. 22 (2019) 220–226. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.11.010>.

Résumé

Ce travail a pour objectif la valorisation du kaolin et des cendres volantes dans l'élaboration de liants aluminosilicatés de type géopolymère. Les matières premières ainsi que les géopolymères élaborés ont été caractérisés par spectrométrie de fluorescence X (FX), diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge (IR) et microscopie électronique à balayage (MEB). Les géopolymères synthétisés ont été appliqués dans le domaine de l'environnement pour l'adsorption du Bleu de Méthylène (BM) en modes statique (batch) et dynamique (colonne). Dans la méthode batch, différents paramètres expérimentaux ont été analysés tels que le temps de contact, la masse de l'adsorbant, le pH de la solution, la concentration initiale du BM et la température. L'étude cinétique a révélé que le modèle cinétique de pseudo-second-ordre est plus adapté pour décrire la cinétique d'adsorption du BM. L'étude des isothermes d'adsorption a montré que le modèle de Langmuir décrit mieux l'adsorption du BM sur les deux géopolymères. En mode dynamique, l'adsorption du BM en lit fixe garni par chacune des deux matrices géopolymères est effectuée en faisant varier la hauteur du lit afin de déterminer l'influence de ce paramètre sur le temps de percée.

Par ailleurs, les nouveaux matériaux à base de cendres volantes et différents activateurs alcalins (NaOH et KOH) ont été valorisés en génie civil, les nouveaux matériaux présentent une bonne résistance à la compression, une propriété diélectrique contrôlée par la nature de l'activateur utilisé et une bonne résistance au feu.

Mots-clés: Géopolymère; Cendres Volantes; Métakaolin; Adsorption; Bleu de Méthylène; Caractérisation.

Abstract

The aim of this work is the valorization of kaolin and fly ash for the elaboration of aluminosilicate binders called geopolymer. The raw materials and the synthesized geopolymers were characterized by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR) and scanning electron microscopy (SEM). The prepared geopolymers were applied in the environmental field for the adsorption of Methylene Blue (MB) in static (batch) and dynamic (column) modes. For the batch method, various experimental parameters were analyzed such as contact time, adsorbent mass, solution pH, initial MB concentration and temperature. The kinetic study revealed that the pseudo-second-order kinetic model is more suitable to describe the adsorption kinetics of the MB. The study of adsorption isotherms showed that the Langmuir model better describes the adsorption of MB on both geopolymers. In dynamic mode, the adsorption of MB into a fixed bed filled by each of the two geopolymer matrices is carried out by varying the bed height in order, to determine the influence of this parameter on the breakthrough time.

In addition, the new fly ash-based materials and various alkaline activators (NaOH and KOH) have been used in civil engineering, the new materials have a good compressive strength, a dielectric property controlled by the nature of the activator used and a good fire resistance.

Key Words: Geopolymer; Fly Ash; Metakaolin; Adsorption; Methylene Blue; Characterization.