

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHESCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE 8 MAI 1945 GUELMA

**Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la
Matière**

Département des Sciences de la Matière

Mémoire du projet de fin d'étude

Master 2



Spécialité : CHIMIE PHYSIQUE ET ANALYTIQUE

Présenté par :

Azaizia fatma zohra

Zerouloumalekyassmine

***Modification d'une zéolithe naturelle locale et son
application dans le traitement d'un colorant textile***

Sous la Direction de :

Pr . Fatima Zohra MAOUI.

Juillet 2021

Remerciements

Avant tout ...

nous remercions Dieu tout puissant pour la patience ; la santé ;
la volonté et l' aide qu' il nous a donnée durant tout ces années d' études et toutes les
épreuves de la vie.

Nous tenons a remercier très sincèrement (Madame) le président(e) de jury
et le membres de jury ayant d' acceptés d' évaluer ce travail .

Ce travail à été réalisé au laboratoire pédagogique de chimie (L6-20) de l' université 8
Mai 1945-Guelma sous la direction de *Pr Fatima Johra MAOUS*.

C' est un grand plaisir d' exprimer toute notre gratitude à notre encadreur le professeur
Fatima Johra MAOUS de nous avoir fait confiance pour mener à terme ce travail
sous sa direction et de nous avoir encouragé et conseillé;
plus particulièrement nous la remercions pour sa patience ; sa gentillesse ; son aide
précieuse.

Un grand merci à madame *Leila ESSALHI* pour son soutien effectif et surtout sa
gentillesse pour l' accomplissement de ce travail de mémoire.

Nos remerciement à Monsieur *Jahar DRABLA* et Madame *Siham* pour leurs
Précieuses aides.

Un énorme merci à tous nos amis et collègues d' études sans exception qui ont
contribuée de près ou de loin dans l' élaboration de ce travail.

Merci à tous .

Dédicace

*La vie n'est pas qu'un éclair, et un jour de réussite est un jour très
cher.*

*Avant tout je remercie Allah qui m'accorde la santé, la volonté de
persévérer*

Dans mes études

Je dédie ce modeste travail :

*A mes deux agréables et adorables parents, mon guide dans ma vie, le
symbole*

*de tendresse ma chère maman : Mme Bahloul raja et le généreux
papa : Mr Zeroulou DJAMEL,*

*A ma chère adorable petite sœur hadil et mes chers frères,
Et mon ami seddiki youcef*

Malek Yasmine

Dédicace

*La vie n'est pas qu'un éclair, et un jour de réussite est un jour très
cher.*

*Avant tout je remercie Allah qui m'a accordé la santé, la volonté de
persévérer*

Dans mes études

Je dédie ce modeste travail :

*A mes deux agréables et adorables parents, mon guide dans ma vie, le
symbole*

de tendresse ma chère maman : Mmerefadfella

et le généreux papa : Mr azaizia bedreddine

A mon chér frère yahia et mes chères sœurs asma, bouchra et chaima.

Fatma zohra

Résumé :

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la recherche et valorisation des adsorbants efficaces, moins coûteux et moins polluants. Nous nous sommes intéressés à la zéolithe naturelle de Tinebdar et son efficacité dans l'adsorption du Rouge Congo (RC).

Les essais d'adsorption ont montré que la cinétique d'adsorption est rapide et l'équilibre s'établit au bout de 100 min.

L'utilisation de la zéolithe naturelle et zéolithe synthétisée sous forme de composites montre la grande capacité des matériaux naturels notamment le kaolin DD3 dans le traitement des eaux polluées. L'objectif atteint dans notre travail est triple : diminuer la pollution, valoriser un matériau naturel et recycler les eaux.

Mots clés : Zéolithe, Kaolin DD, Zéolithe modifiée, Colorant anionique, Cinétique d'adsorption

Abstract:

This work is part of the research and development of effective, less expensive and less polluting adsorbents. We were interested in the natural zeolite of Tinebdar and its efficiency in the adsorption of Congo Red (RC).

Adsorption tests have shown that the adsorption kinetics are rapid and equilibrium is established after 100 min.

The use of natural zeolite and zeolite synthesized in the form of composites shows the great capacity of natural materials, in particular DD3 kaolin, in the treatment of polluted water. The objective achieved in our work is threefold: to reduce pollution, to add value to a natural material and to recycle water.

Key words: Zeolite, DD kaolins, Modified zeolite, Anionic dye, Adsorption kinetics

Table des matières

Introduction générale..... 2

Chapitre I Etude bibliographique

Partie I LES ZEOLITHES

I.1.Introduction..... 6
I.2.Généralités sur les zéolites..... 6
I.2.1 Définition..... 6
I.2.2. Type des zéolites..... 7
I.2.2.1. Zéolites naturelles..... 7
I.2.2.2. Les zéolites synthétiques..... 9
I.2.3. La structure de la zéolithe..... 9
I.2.4. Classification..... 10
I.2.4.1. Classification des zéolites selon leurs morphologies..... 10
I.2.4.2. Classification des zéolites à la base du diamètre effectif des pores..... 11
I.2.4.3. Classification des zéolites selon leur composition chimique..... 11
I.3. Applications des zéolites..... 12
I.3.1. Adsorption..... 12
I.3.2. Catalyse..... 13
I.3.3 Autres applications..... 13
I.4. Propriétés physico-chimique des zéolites..... 14
I.4.1 Les propriétés acido-basique..... 14
I.4.2 Les sites acides de Bronsted..... 14
I.4.3 les sites de Lewis..... 14
I.4.4 Autres propriétés..... 14
I.5. Synthèse des zéolites..... 15

PARTIE II : LES ARGILES

II.1 Généralités sur les argiles..... 16
II.1.1.Définition..... 16
II.1.2 Composition mineralogique..... 16
II.1.3 Structure des argiles..... 17
II.1.4 Types d'argile..... 19
II.1.4.1 Groupe kaolinite..... 19
II.1.4.2. Groupe montmorillonite..... 21
II.2 Classification des argiles..... 21
II.2.1.Groupe des minéraux du type 1/1 (Te-Oc) ou minéraux à 7Å..... 22
II.2.2.Groupe des minéraux du type 2/1 (Te-Oc-Te) ou minéraux à 10Å..... 22
II.2.3.Groupe des minéraux du type 2/1/1 (Te-Oc-Te-Oc) ou minéraux à 14Å..... 22

PARTIE III : LES COLORANTS

III.1. Généralités sur les colorants.....	24
III.2 Classification des colorants.....	24
III.2.1. Classification chimique des colorants	24
III.2.2 .Classification tinctoriale.....	26
III.3 Utilisation et application des colorants	28

Partie IV : PHENOMENE D'ADSORPTION

IV.1. Principe	29
IV.2. les Types d'adsorption	29
IV.2.1. Adsorption physique	29
IV.2.2. Adsorption chimique.....	30
IV.3. Mécanisme d'adsorption.....	30
IV.4. Capacité d'adsorption.....	31
IV.5. Les facteurs influençant l'adsorption.....	32

Chapitre II Synthèse et caractérisation des matériaux étudiée (DD et zéolithe)

II.1.Choix des Matériaux.....	35
II.1.1.La zéolithe naturelle étudiée vient de gisement de tuf de Tinebdar Béjaia.	35
II.1.2 Le kaolin de Djebel Debaghou kaolin DD.....	35
II.2. Préparation de la zéolithe.....	36
II.2.1. Traitement préliminaire	36
II.3 Préparation du kaolin DD	36
II.3.1 Traitement préliminaire	36
II.4 : Modification de la zéolithe naturelle.....	37
II.4.1 : Préparation de composites zéolithe/ kaolins DD.....	37
II.5 : préparation de composite zéolithe -PVP « poly (N-vinylpyrrolidone) ».....	37
II.6. Le colorant étudié dans l'adsorption.....	38
II.7. Méthodes de caractérisation des matériaux	40
II.7.1. La diffraction des rayons X	40
II.7.1.2. Principe général	40
II.8.Microscope électronique à balayage (MEB)	42
II.9. Caractérisation des matériaux à l'état brute (zéolithe, DD1 et DD3).....	43
II.10 Caractérisation de la zéolithe modifiée.....	46

Chapitre III Discussion et résultats

III.1.Détermination des λ_{\max}	50
III.2. Traçage de courbe d'étalonnage.....	50
II.3. L'adsorption du Rouge Congo sur les matériaux étudiés (zéolithe et / ou kaolin DD).....	51
III.4. Influence du temps de contact.....	52

III.5. Influence de la masse de la zéolithe	52
III.6. Influence de la concentration initiale du Rouge Congo	53
III.7. Influence du pH	54
III.8. Nature de l'adsorbant	55
III.9. Influence de la température	56
III.10. Adsorption sur composite zéolithe/DD3	57
III.11. Adsorption sur composite zéolithe/DD1	59
III.12. Adsorption sur composite zéolithe/PVP	59
III.13. Etude thermodynamique	60
<i>Conclusion Générale</i>	61
<i>Références bibliographiques</i>	61

Listes des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Structure de zéolithe.....	07
Figure I.2 : Des différentes zéolithes naturelles.....	08
Figure I.3 Enchaînement des tétraèdres SiO ₄ et AlO ₄	09
Figure I.4 Représentation schématique de la construction des zéolithes	11
Figure I.5 Domaines d'application des zéolithes	12
Figure I.6 : Synthèse hydrothermale des zéolithes	15
Figure I.7 : Structure générale des phyllosilicates	17
Figure I.8 : Eléments structuraux tétraédrique	17
Figure I.9 : Eléments structuraux des octaèdres	18
Figure I.10 : Agencements des tétraèdres et des octaèdres	18
Figure I.11 : Agencements des tétraèdres et des octaèdres en feuillets 1/1	19
Figure I.12 :Structure du Kaolin	20
Figure I.13 : Structure des minéraux argileux.	22
Figure I.14 : Formule chimique d'azoïque	24
Figure I.15 : Formule chimique d'Anthraquinone	24
Figure I.16 : Formule chimique d'indigoïdes	24
Figure I.17 : Formule développée du Bleu Capri.	25
Figure I.18 : Formule développée du rouge Congo.	26
Figure I.19 : Structures moléculaires de colorants à complexes métallifères.....	26
Figure I.20 : phénomène d'adsorption	28
Figure I.21 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain	30

Chapitre II

Figure II.1 : Extrait de la carte géologique de la région de Sidi Aich	34
Figure II.2 : Localisation de kaolins de Djebel Debagh	34
Figure II.3 : Traitement préliminaire de la zéolithe.....	35
Figure II.4 : Structure chimique du polyvinylpyrrolidone (PVP).....	36
Figure II.5 : Structure de la molécule du Rouge Congo	37
Figure II.6 .Appareil de diffraction des rayons X.....	39
Figure II.7 : Schéma de principe du diffractomètre en mode $\theta / 2 \theta$	40
Figure II.8 : Microscope électronique à balayage (MEB).	41
Figure II.9 :Diffractogramme de la zéolithe naturelle deTinebdar	42
Figure II.10 :Images de MEB de la zéolithe de Tinebdar.....	42
Figure II.11 : Diffractogrammes des RX des kaolins « DD »	43

Figure II.12 : Images MEB des kaolins DD	44
Figure II.13: Diffractogrammes des RX de Composite zéolithe/DD3.	44
Figure II.14: Image de MEB du composite zéolithe/DD3	45
Figure II.15: diffractogrammes du copositezeolithe /PVP	45
Figure II.16: Images MEB du composite zéolithe/ PVP	46

Chapitre III

Figure III.1. Détermination de λ_{\max} du Rouge Congo	48
Figure III.2 : Courbe d'étalonnage du Rouge Congo	49
Figure III.3 Influence du temps de contact sur l'adsorption du RC par la zéolithe Tinebdar (m = 0.1g, pH = libre , C _o = 20 mg/L, T=22 °C).	50
Figure III.4: Influence de la masse de la zéolithe sur l'adsorption du RC :(C _o = 20 mg/L, pH= 4, T=22 °C, temps de contact = 100 min)	51
Figure III.5 Influence de la concentration initiale du RC(m = 2 g, pH= libre, T=22 °C, temps de contact = 100 min).	52
Figure III.6: Influence de pH sur l'adsorption du RC par la zéolithe naturelle.(m = 2g, C _o = 20 mg/L, T=22. °C, temps de contact = 100 min).	53
Figure III.7 Influence de la nature d'adsorbant sur l'adsorption (m = 2g, pH = libre ,Co =20 mg/L, T=22 °C).	54
Figure III.8: Influence de la température sur l'adsorption du RC par la zéolithe (m= 2g, C _o = 20 mg/L, pH = libre, temps de contact =100 min)	55
Figure III.9: Influence de la composition du composite zéolithe/DD3 sur l'adsorption du Rouge Congo (m= 2 g, pH=libre , T=22).	56
Figure III.10 : Influence de la composition du composite zéolithe/DD1 sur l'adsorption du Rouge Congo (m= 2 g, pH=libre , T=22°C).	57
Figure III.11 : Influence de la taille du PVP sur l'adsorption de RC sur zéolithe(m=2C _o = 20 mg/L, pH = libre, T=22C ⁰).....	58
Figure III.12.1. Détermination de l'enthalpie et de l'entropie de l'adsorption du RC sur la zéolithe naturelle.	59

Listes des tableaux

Chapitre I

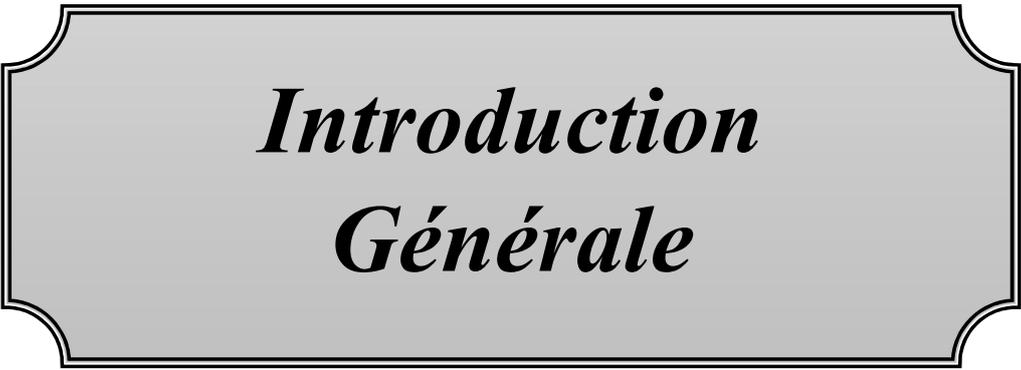
Tableau I.1 : Tableau récapitulatif des types des zéolites.....	08
Tableau I.2 : Classification des zéolithes selon leurs compositions chimiques.....	11
Tableau I.3 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.....	23
Tableau I.4: Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption Chimique.	29

Chapitre II

Tableau II.1: Les propriétés chimiques et physiques du Rouge Congo.	38
Tableau II.2 : Identification des pics de diffraction X concernant la zéolithe.....	41

Chapitre III

Tableau III.1 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration du Rouge Congo	49
Tableau III.2 : Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du RC sur zéolithe de Tinebdar.	60



*Introduction
Générale*

Introduction générale

L'économie de l'eau pour sauver la planète et pour faire l'avenir d'humanité est ce que nous avons besoin maintenant. Avec la croissance de l'humanité, de la science et de la technologie, notre monde atteint de nouveaux horizons mais le coût que nous payerons dans le futur proche va sûrement être trop haut. Parmi les conséquences de cette croissance rapide est le désordre environnemental avec un grand problème de pollution. Sans compter d'autres besoins, la demande de l'eau a augmenté énormément avec la consommation de l'agricole, de l'industriel et des secteurs domestiques qui consomment 70, 22 et 8% de l'eau douce disponible, respectivement et de ceci a eu comme conséquence la génération de grandes quantités d'eau usagées contenant un certain nombre de polluants. Dans le cadre de « mieux produire et moins polluer », il y a une tendance envers l'application des matériaux naturels qui possèdent une porosité accessible aux polluants de taille inférieure à 2 nm et dont font partie les argiles et les zéolithes.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'utilisation des sources naturelles dans les synthèses par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature comme la zéolithe et les argiles et l'importance de leurs surfaces et leur prix bas [1,2].

Dans une démarche à valoriser les substances minérales locales qui sont la zéolite de Tinebdar autrement connue sous nom de **tuf** de Tinebdar de la wilaya de Béjaïa ; qualifiée d'aluminosilicate cristallin, poreux et adsorbant et le kaolin de Djbel Debagh de la wilaya de Guelma.

Le travail de ce mémoire intitulé « » se compose de trois chapitres :

Le premier chapitre de l'étude bibliographique comporte 4 parties :

- Généralités sur les zéolithes (structure et propriétés).
- Rappel sur les argiles, leurs structures et leurs classifications.
- Adsorption et colorants

Le deuxième chapitre consiste à la préparation des composites et leurs caractérisations par les différentes techniques .

Le troisième chapitre est consacré à l'application des matériaux synthétisés à base de zéolithe naturelle et kaolins DD dans l'adsorption du Rouge Congo.

Enfin, une conclusion générale fera ressortir les résultats de ce travail.

REFERENCE INTO

[1]Marcelo L. Mignoni, Diego I. Petkowicz ,Nádia R.C. Fernandes Machado b, SibebeB.C. Pergher, Synthesis of mordeniteusing kaolin as Si and Al source, Applied Clay Science 41 (2008) 99–104]

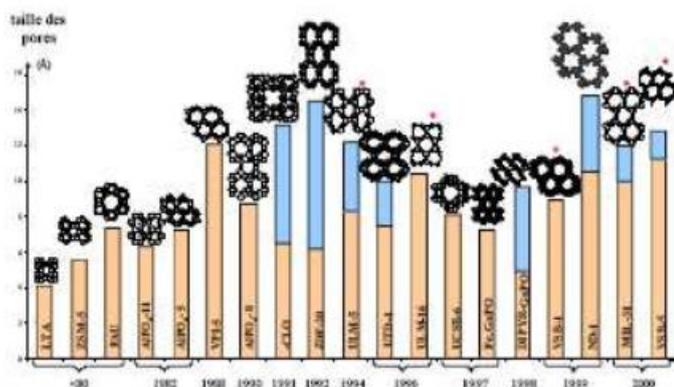
[2]M.M.Mohamed,F.I. Zidan,M.Thabet,Synthesis of ZSM-5 ZeolitefromRiceHuskAsh: Characterization and Implications for Photocatalytic Degradation Catalysts, Microporous and Mesoporous Materials,2008,108(1):193-203.

Chapitre I

Etude bibliographique

Partie I

Les zéolites



Résumé

Ce chapitre présente une mise au point sur les composés microporeux, méso poreux et composite micro/méso poreux. Un historique général retrace l'évolution des synthèses chimiques des premières zéolites aux composés hybrides

I.1 Introduction

Les matériaux poreux peuvent être de différentes natures ; ceux d'origine minérale sont d'un grand intérêt dans l'industrie. Selon la taille de leurs pores et d'après la nomenclature IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), on distingue :

- les solides microporeux dont le diamètre des pores est inférieur à 2 nm ;
- les solides mésoporeux dont le diamètre des pores est compris entre 2 et 50 nm
- les solides macroporeux dont le diamètre des pores est supérieur à 50 nm [1]

Dans cette étude nous nous intéressons aux microporeux type zéolithes et argiles.

I.2 Généralités sur les zéolithes

Les zéolithes ont été décrites la première fois par le minéralogiste Cronstedt en 1756, après avoir découvert un minéral (Stilbite) qui perdait de l'eau quand il était chauffé sans que sa structure aluminosilicate se désintègre. D'où, l'origine du mot zéolite, qui vient du grec *zeo* (bouillir) et *lithos* (pierre). Dès lors, les zéolithes sont considérées comme un groupe de minéraux à part, composé d'une grande variété d'espèces, qui peut être subdivisée en zéolithes fibreuses, zéolithes lamellaires et zéolithes cubiques [2]. Les zéolithes naturelles sont de plus en plus substituées par des zéolithes synthétiques et aujourd'hui plus de 150 structures cristallines différentes de la zéolite sont connues [3].

I.2.1 Définition

Les zéolithes ont une structure microporeuse très régulière formée par un réseau tridimensionnel [4]. La structure est composée de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ et $[\text{AlO}_4]^{5-}$ dont les tétraèdres sont liés à leurs coins pour former des canaux et des cages. La charge négative sur le réseau est neutralisée par la charge positive des cations, généralement, des ions de métaux alcalins ou alcalino-terreux (M^+) situés à l'intérieur des pores du matériau. La composition des zéolithes peut être représentée par la formule générale : $\text{M}_{x/n} [(\text{AlO}_2)_x (\text{SiO}_2)_y] \text{mH}_2\text{O}$ où n est la valence du cation M et $x + y$ le nombre total de tétraèdres SiO_4 et AlO_4^- par maille élémentaire. [5]

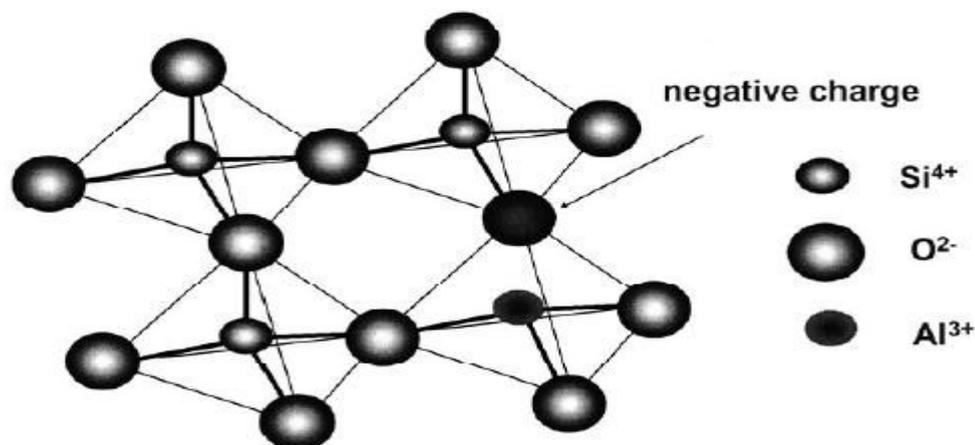


Figure I.1 : Structure de zéolithe

I.2.2. Type des zéolithes

Plus de 150 zéolithes synthétiques et 40 zéolithes d'origine naturelle sont connues. [6].

I.2.2.1. Zéolithes naturelles

Il y'a plus de 40 zéolithes recensées dans le monde. Les zéolithes naturelles ont été utilisées assez largement dans de nombreux domaines de la construction de pierre, ciment, pouzzolane, charge pour papier ... etc. Elles sont également intensivement étudiées pour leur applicabilité dans la suppression des polluants, tels que les métaux lourds, les anions inorganiques, les phénols, les pesticides et les colorants dans les milieux aqueux. Elles ont une capacité d'échange d'ions relativement élevée et un coût faible [7]. Parmi les zéolithes naturelles découvertes on trouve : la modernité, la clinoptilolite, l'analcime, la heulandite, la natrolite, la thomsonite, la stilbite et la laumontite. Les zéolithes naturelles sont plus applicables lorsqu'il n'y a pas de besoins énormes et moins d'exigences de qualité mais elles ne peuvent pas répondre aux besoins énormes de l'industrie et donc il devient nécessaire d'utiliser des zéolithes synthétisées [8].

MOR: La Mordenite appartient au type des zéolithes naturelles, sa formule générale est $\text{Si}_{48-x}\text{Al}_x\text{O}_{96} \text{M}_{x/m}^{m+}$ Les MOR sont utilisées comme agents de séparation ou catalyseurs [9].

FER: La famille des zéolithes Ferrierite inclut une zéolite naturelle. La première caractérisation expérimentale de cette zéolite naturelle date de 1966 [10].

La formule générale des matériaux de la famille FER est $\text{Al}_x\text{Si}_{36-x}\text{O}_{72}\text{M}_{x/m}^{m+}$ Ces matériaux sont utilisés en catalyse.

Tableau I.1 : Tableau récapitulatif des types des zéolites.

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



Natrolite



Gonnardite

Figure I.2: Des différentes zéolithes naturelles.

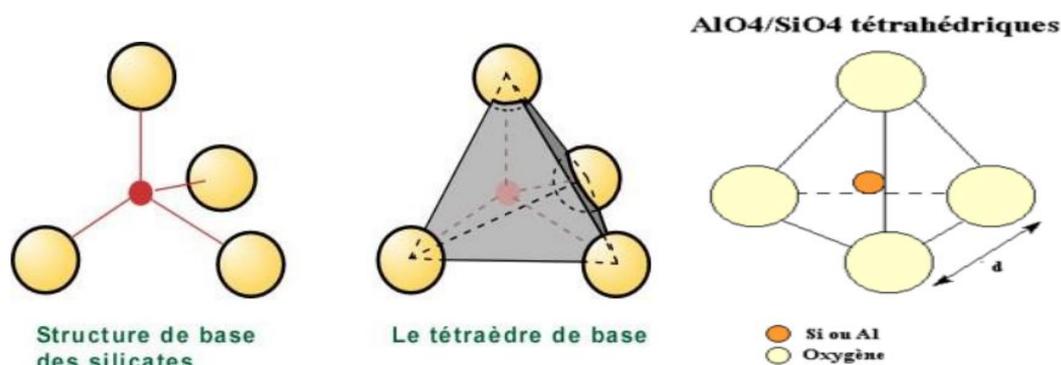
I.2.2.2. Les zéolithes synthétiques

L'avènement de zéolithes synthétiques et simultanément à la découverte de larges bassins sédimentaires qui ont permis leur utilisation pour de nombreuses applications. Les premières zéolithes synthétiques (appelées X, Y, A) ont rapidement trouvé des applications dans différents domaines.

Les zéolithes de synthèse présentent de nombreux avantages comme une pureté élevée, la taille de pores uniforme, et de meilleures capacités d'échange d'ions [11].

I.2.3. La structure de la zéolithe

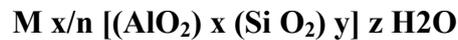
La composition chimique des différentes zéolithes est proche de celle des argiles : ce sont des aluminosilicates plus ou moins hydratés. La différence très importante sur le plan cristallographique est que les argiles présentent une structure feuilletée (phyllosilicates) ou fibreuse (sépiolite et palygorskite), tandis que les zéolites présentent une structure tridimensionnelle. C'est la même différence qu'entre le graphite (structure en feuillets hexagonaux) et le diamant (assemblage de structures tétraédriques).

Figure I.3 Enchaînement des tétraèdres SiO_4 et AlO_4

Les charges négatives de la charpente dues à la substitution partielle du silicium tétravalent par l'aluminium trivalent sont compensées par des cations appelés, cations de compensation. Généralement, ce sont des cations de métaux alcalins (Na^+ , K^+ ...) ou alcalinoterreux (Ca^{2+} , Ba^{2+} ...)[12] auxquels s'ajoutent, dans le cas des zéolithes synthétiques, des cations ammonium [13]. Il convient de noter également que le terme "zéolithe" n'est plus restreint aux aluminosilicates mais désigne également tout solide microporeux cristallisé à base de silice dans lequel une partie du silicium est substituée par

d'autres éléments tels que des éléments trivalents (T = Al, Ga, B, Fe...) ou tétravalents (Ge, Ti ...) [14].

D'une manière générale, la formule chimique d'une zéolithe de type aluminosilicate se rapportant à une maille élémentaire peut s'écrire



Où

M: désigne un cation échangeable de valence n,

X: est le nombre d'atomes d'aluminium, responsable du nombre de cations M ;

Y : est le nombre d'atomes de silicium ;

X+ Y : représente le nombre de tétraèdres par maille élémentaire ;

Y/X : représente le rapport Si/Al ;

Y : représente le nombre de molécules d'eau adsorbées, éliminées après activation thermique du solide.

La plupart des zéolithes sont classées en trois catégories définies par le nombre d'atomes T (8, 10 ou 12 atomes) dans les ouvertures des pores.

I.2.4. Classification

Les zéolithes sont classés selon leur morphologie [15], structure cristalline [16,17], composition chimique [18], diamètre des pores [19,20].

I.2.4.1. Classification des zéolithes selon leurs morphologies

Smith [21], Fischer [22] et Breck[23] ont classé les zéolithes selon leurs différents SBU, ces SBU sont des aluminosilicates qui forment la composition de base des charpentes zéolithiques.

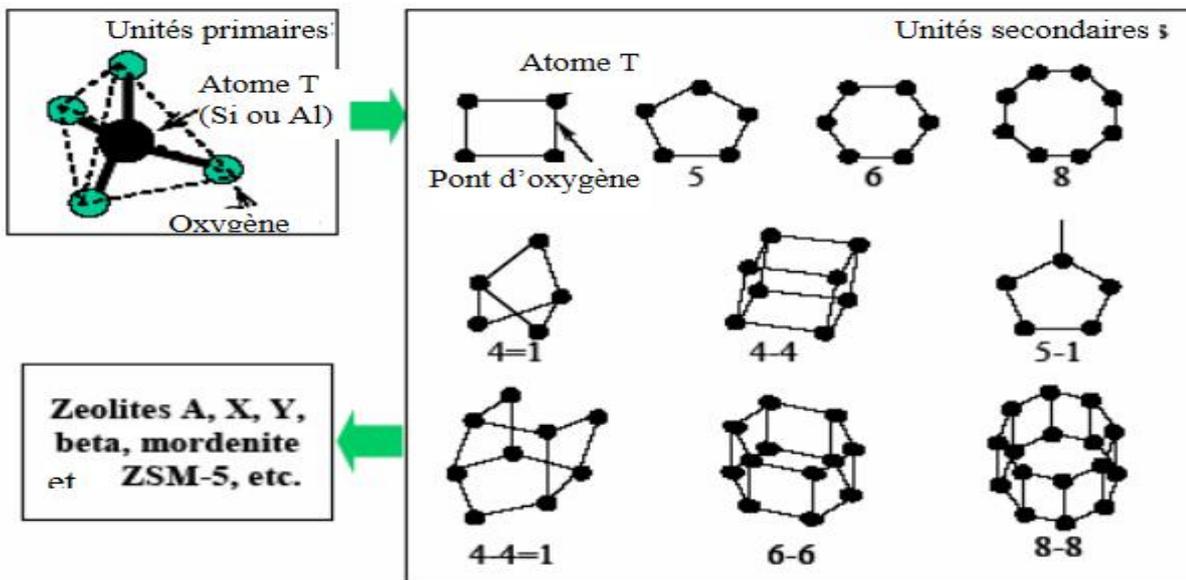


Figure I.4 Représentation schématique de la construction des zéolithes

I.2.4.2. Classification des zéolithes à la base du diamètre effectif des pores

Les zéolithes sont aussi classées selon le diamètre des pores qui dépend du nombre de tétraèdres présents dans les ouvertures des anaux qui entourent les pores, Barrer [19] a classé les zéolithes en 5 groupes. Sand et al [20] a modifié la classification en 3 groupes (la table). En 1988, Davies et al, ont découvert le tamis moléculaire aluminophosphate à très large pore la VPI-5, qui contiennent 18 anaux dans l'ouverture des pores . Des tamis moléculaires avec des pores extra large qui contiennent 20 anaux dans leurs ouvertures nommés cloverite ont été synthétisé, des matériaux dans les ouvertures contiennent 14 anaux nommés UTD-1 sont aussi reportés [24].

I.2.4.3. Classification des zéolithes selon leur composition chimique

Flanigen[18] a classé les zéolithes selon leur composition chimique.

Tableau I.2 :Classification des zéolithes selon leurs compositions chimiques

Zéolithes faiblement siliciques	Si/Al = 1- 1,5	A, X, Sodalite, etc.
Zéolithes moyennement siliciques	Si/Al = 2,0- 5,0	Erionite, chabazite, mordenite, X, Y, L, Ω , etc.
Zéolithes fortement	Si/Al = 5- 500	MFI, FER, BEA, etc.

siliciques		
Zéolithes purement siliciques	Si/Al = ∞	Si-MFI (silicalite-1), Si-MEL (silicalite-2), Si-ZSM-48, Si-UTD-1, etc.

I.3. Applications des zéolithes

Les propriétés des zéolithes induisent un certain nombre d'applications parmi lesquels on peut citer trois principales applications.

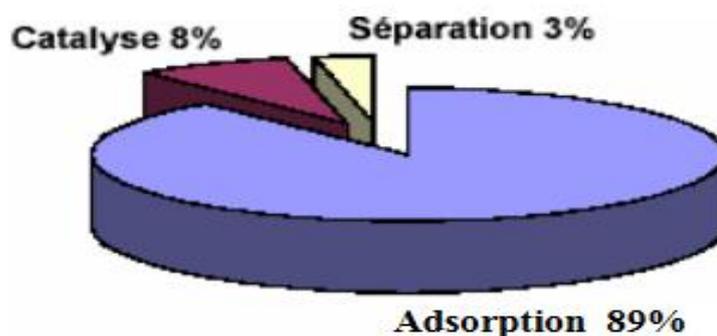


Figure I.5 Domaines d'application des zéolithes

I.3.1. Adsorption

Traditionnellement les méthodes biologiques et chimiques sont utilisées pour l'enlèvement des polluants, mais ces techniques n'ont pas eu beaucoup de succès en raison de leur nature non-biodégradable. Les Techniques d'adsorption ont fait leurs preuves dans l'élimination des polluants [25]. Les zéolithes naturelles et synthétiques sont couramment utilisées dans des traitements par adsorption en raison des caractéristiques tridimensionnelles de leurs pores [26].

La diversité de structure et de composition chimique permet la construction de matériaux présentant des propriétés d'adsorption très sélectives vis-à-vis d'un composé précis, ce qui fait que le matériau pourra être utilisé par exemple pour l'extraction et le stockage de ce composé. On emploie souvent le terme de « tamis moléculaire » pour désigner les zéolithes. Elles permettent de séparer des molécules de taille et de nature différentes. Les Faujasites sont utilisées dans la séparation d'hydrocarbures provenant du traitement de Pétrole. Enfin, les zéolithes sont aussi utilisées dans la production d'oxygène médical à partir de l'air, ou pour piéger une partie du CO₂ libéré lors de la production du ciment [27, 28].

I.3.2. Catalyse

L'activité catalytique des zéolites serait due aux groupements hydroxyles superficiels (sites de Bronsted) et dépendrait de la nature du cation échangé dans la zéolithe et de la température de la réaction. En effet, il existerait une certaine proportionnalité entre l'activité catalytique et l'un des trois paramètres suivants : l'acidité protonique, la nature du cation échangé et la température d'activation. La réaction de dismutation en phase gazeuse a lieu, généralement, entre des températures allant de 350 à 500 °C. Dans ce domaine, l'activité catalytique est optimale. La nature du cation échangé a une influence considérable sur l'activité. Selon la littérature, l'activité catalytique des catalyseurs à base de zéolithes varie selon la nature de l'élément introduit comme suit :

Cations de terres rares > H⁺ > cations divalents > cations monovalents.

L'activité de chaque catalyseur serait, essentiellement, liée au caractère plus ou moins polarisant de chaque cation introduit. Plus le cation est petit et fortement chargé et plus il est polarisant et confère à la zéolithe une acidité de surface élevée. Le degré d'hydratation du cation introduit joue, également, un rôle important en ce qui concerne l'activité catalytique [29]. Aujourd'hui les catalyseurs zéolitiques jouent un rôle essentiel dans l'industrie du raffinage de pétrole et dans la pétrochimie ainsi que dans la protection de l'environnement [30]. La catalyse est l'une des technologies les plus importantes dans notre monde. Elle est largement utilisée dans l'industrie de production et de traitement de déchets pour l'élimination des polluants [31].

I.3.3 Autres applications

Différentes applications sont apparues dans le domaine des photo-commutateurs, des capteurs (détection de gaz), des semi-conducteurs, de la biochimie [32].

Des colorants organiques peuvent être incorporés dans la charpente zéolithique par synthèse in-situ ou par adsorption. Ainsi le 6-nitro-1,3,3-triméthylindolino-spiro benzopyrane a été synthétisé in-situ dans la Faujasite Y (FAU) pour l'utilisation comme photo-commutateur.

Ces matériaux peuvent donc avantageusement être utilisés comme capteurs pour déterminer, avec une grande précision, la concentration d'un gaz donné. Les zéolithes peuvent également être utilisées comme stabilisants de semi-conducteurs hautement dispersés et ce pour des applications comme la photolyse de l'eau [33]. Les applications des zéolithes en

biochimie et dans le cadre de l'industrie alimentaire sont diverses, parmi ces applications on peut mentionner :-des supports pour enzymes (les zéolithes 4A (LTA) et X (FAU) pour glucose oxydase) [34];

-des compléments nutritionnels dans l'alimentation animale (Clinoptilolite) [35];

-des agents antibactériens (nanoparticules d'Ag, Cu ou Zn dans les zéolites [36];

I.4. Propriétés physico-chimique des zéolithes

I.4.1 Les propriétés acido-basique

Les propriétés acido-basiques de nombreux catalyseurs solides, en particulier les argiles et les zéolithes, sont en général attribuées à leur acidité de surface, que celle-ci soit de Bronsted ou Lewis[37].

I.4.2 Les sites acides de Bronsted

Les sites acides de types Bronsted qui sont des groupements hydroxyles de forte acidité portée par des tétraèdres AlO_4^- et des groupements hydroxyles terminaux de faible acidité qui se trouvent en bout des chaînes polymériques aluminosilicatées[38].

I.4.3 les sites de Lewis

Les sites de Lewis sont capables d'accepter un doublet d'électrons. Seuls les sites protoniques sont actifs en catalyse acide, les sites acides de Lewis pouvant toutefois jouer un rôle, par exemple en exaltant la force acide des sites protoniques [39].

I.4.4 Autres propriétés

Toxicité

Les zéolithes sont reconnues non toxiques. Ils n'ont pas des effets négatifs sur le traitement biologique de l'eau, ni de toxicité aiguë sur les algues, les invertébrés ou les poissons.

Réactivité

Les zéolithes aluminiques présentent des réactions exothermiques avec les composés polaires adsorbables, en particulier l'eau ou les oléfines.

Risques d'explosion et d'incendie

Ces risques sont sans objet pour les zéolithes n'ayant adsorbé aucune substance.

Stockage et manutention

Le stockage des zéolites déshydratantes doit évidemment se faire dans des récipients adaptés à l'usage. Il est vivement recommandé de porter masque, gants et lunettes et d'éviter la formation de poussières par écrasement ou attrition [40].

I.5. Synthèse des zéolites

La majorité des protocoles de synthèses de zéolites décrivent des synthèses en milieu aqueux, à température modérée (80-350°) et à pression autogène. Le gel de synthèse est particulièrement complexe puisque les espèces chimiques mises en jeu évoluent au cours du temps (hydrolyse/condensation des espèces aluminosilicatées, dégradation du Template, ...) ainsi que leur état (colloïde/amorphe/cristallin). Cette complexité rend possible de nombreuses réactions chimiques dans le gel, dont les équilibres évoluent au cours de la cristallisation.

La cristallisation se produit en deux étapes : nucléation et croissance cristalline. Tout d'abord des entités de taille suffisante se forment. Dans un second temps, des entités constructives diffusent vers la surface du nucleus où elles sont intégrées

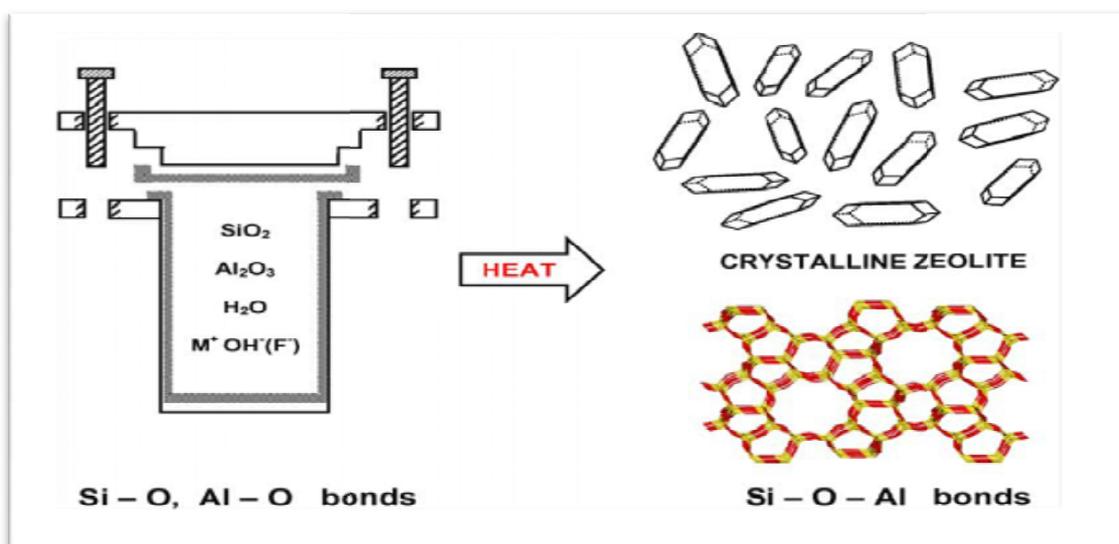


Figure I.6 : Synthèse hydrothermale des zéolites

PARTIE II : LES ARGILES

II.1 Généralités sur les argiles

Le mot argile vient du grec « Argilos » qui veut dire blanc ou du latin « argila ». Elles comptent parmi les constituants les plus importants de la croûte terrestre. C'est une matière première utilisée par l'homme depuis la haute antiquité : poteries, statuettes, briques, crues furent façonnées par nos ancêtres. Aujourd'hui, les argiles sont encore l'une des plus importantes matières premières industrielles, les argiles sont des roches composées d'une juxtaposition de minéraux qui évoluent au cours du grand cycle géologique [41].

II.1.1. Définition

Les argiles sont généralement décrites en termes pédologiques et granulométriques comme les particules du sol dont le diamètre est inférieur à $2\mu\text{ m}$ [42]. Ce sont des silicates d'aluminium plus ou moins hydratés, microcristallins, à structure en feuillet (phillites), provenant de l'altération géochimique et biochimique progressive des minéraux primaires du sol dépourvus de divers éléments tels que le fer, le magnésium, le calcium et le potassium. Elle présente une surface de contact très importante et une forte réactivité physico-chimique du fait des caractéristiques physico-chimiques suivante : particules élémentaires de très petite taille, structure philliteuse et présence de charges négatives sur les feuillets.

Les argiles les plus fréquemment rencontrées dans les sols sont la kaolinite, la montmorillonite, l'illite, vermiculite et les chlorites.

II.1.2 Composition mineralogique

Les principaux composants des argiles sont [43]:

- a. minéraux argileux (phyllosilicates) supérieure à 60%;
- b. quartz : micro quartz d'origine éolienne jusqu'à 30% de la roche; c. calcédoine, opale forme mal cristallisée et hydratées de la silice origine organique (plante, plancton);
- d. oxydes et hydroxydes de fer: hématite, goethite;

- e. sulfure de fer (pyrite) en milieu réducteur ;
- f. gibbsite (oxyde d'aluminium) sous climat chaud et humide ;
- g. carbonates (calcite, dolomite);
- h. matière organique.

II.1.3 Structure des argiles

Les minéraux argileux sont principalement des phyllosilicates, c'est à dire qu'ils sont constitués par un empilement de feuillets. Chaque feuillet est un ensemble de molécules. La figure III -1 montre la disposition des feuillets d'une structure générale des phyllosilicates[43].

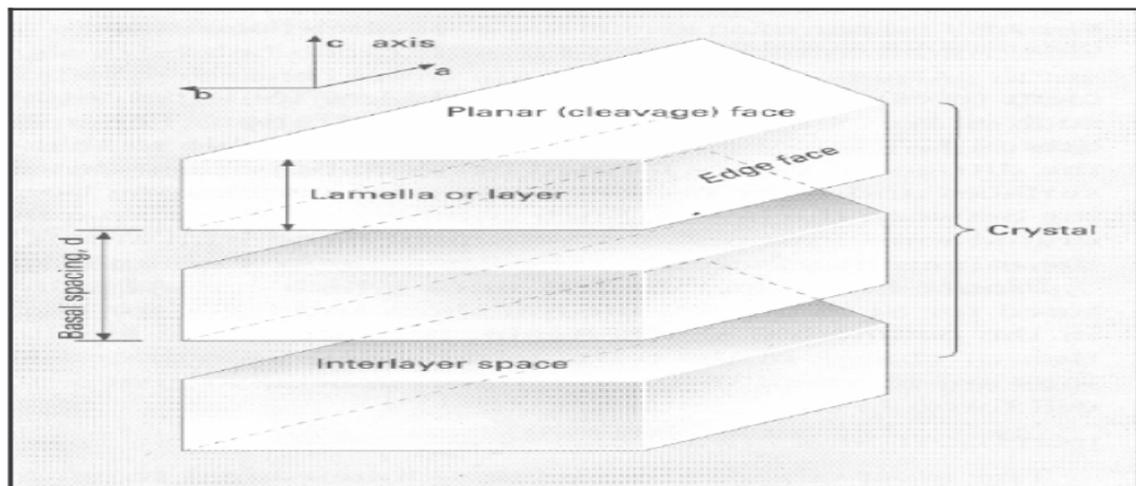


Figure I.7: Structure générale des phyllosilicates[43]

Les figures (I-8), (I-9), (I-10) et (I-11) montrent les différents éléments structuraux, les silicates constituant le modèle de base sont constitués d'un empilement généralement hexagonal compact. Ils sont formés par un agencement de tétraèdres de SiO_4 dans lesquels un atome de Si est entouré de quatre atomes d'oxygène. Les tétraèdres s'agencent en se partageant les oxygènes en mailles hexagonales. Dans les phyllosilicates, les tétraèdres forment des feuillets composés de six tétraèdres, les oxygènes non partagés pointent tous dans la même direction. La formule de base est 4SiO_2 .

La charge négative est compensée par accommodation de cations de petite taille.

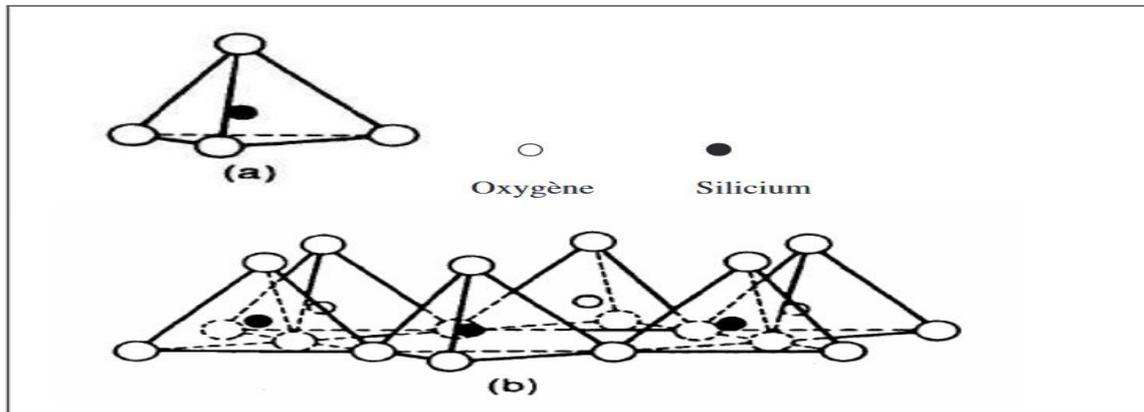


Figure I.8 : Eléments structuraux tétraédrique [43]

Le feuillet octaédrique est composé d'un métal (divalent ou trivalent) au centre entouré de six OH-(Figure I.9), il est constitué de deux plans d'hydroxyle ou d'oxygène.

Cette configuration permet de fixer des cations plus volumineux. Ce feuillet peut exister seul dans le cas de:

- la brucite, $Mg(OH)_6$, toutes les positions cationiques sont occupées (3/3 =minéral trioctaédrique).
- la gibbsite, $Al_2(OH)_6$, par contre deux positions sur trois sont occupées (minéral dioctaédrique).

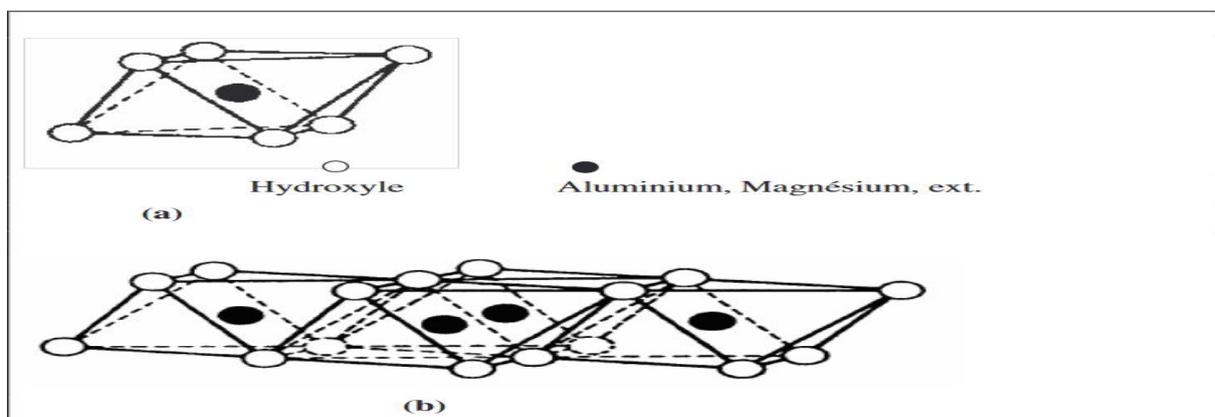


Figure I.9: Eléments structuraux des octaèdres [51]

Les tétraèdres s'agencent avec les octaèdres pour constituer des couches (Figures I.10 et I.11). Les couches peuvent être neutres ou chargées négativement, compensées par des cations qui se logent dans l'espace entre les couches (espace interfoliaire). La charge de la couche dépend des substitutions de cations dans les feuillets tétraédriques ou octaédriques.

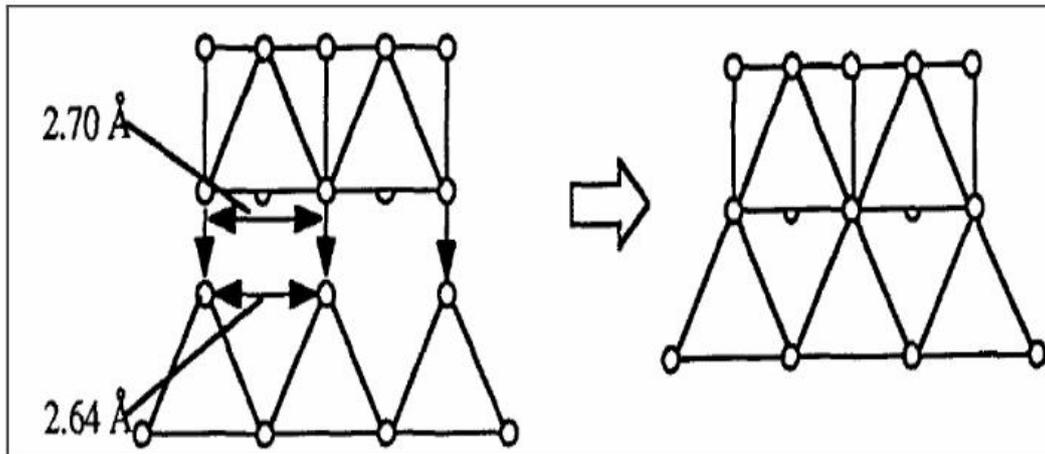


Figure I.10: Agencements des tétraèdres et des octaèdres [43]

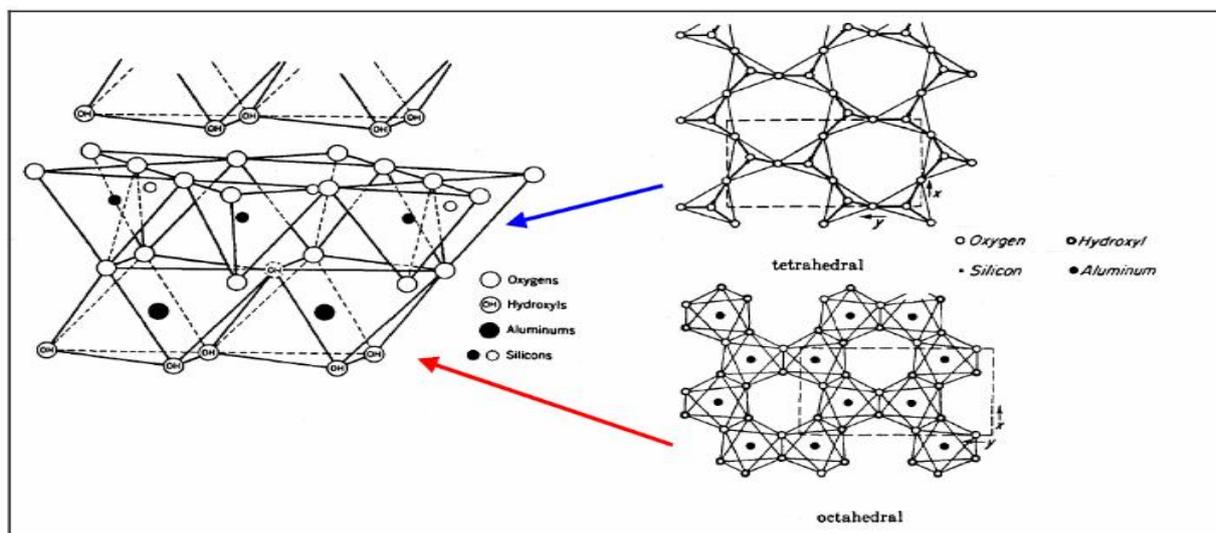


Figure I.11: Agencements des tétraèdres et des octaèdres en feuillets 1/1 [43]

II.1.4 Types d'argile

Il y a sept groupes d'argiles, dans lesquels se distinguent environ 50 espèces, les six premiers groupes sont constitués de minéraux en feuillets (phyllosilicates), le septième groupe est formé de minéraux en lattes.

II.1.4.1 Groupe kaolinite

Ce sont des argiles blanches utilisées pour la confection de la porcelaine et pour le blanchissement du papier. La kaolinite est constituée de multiples feuillets empilés. L'espace entre deux feuillets consécutifs est de 7Å , la formule chimique de la kaolinite est $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_3$. Il existe une dizaine d'espèces qui se distinguent les unes des autres par un remplacement partiel de l'aluminium par le fer ou du magnésium, du nickel ou du manganèse.

a/ Composition chimique et structure du kaolin

Le kaolin est un phyllosilicate, constitué d'une couche tétraédrique et octaédrique. La couche octaédrique est formée par des octaèdres d' $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$. L'aluminium, est l'élément le plus courant en position octaédrique. Les couches successives tétraédriques et octaédriques sont superposées de façon à former la structure de la kaolinite (**Figure I.7**)[44-46]

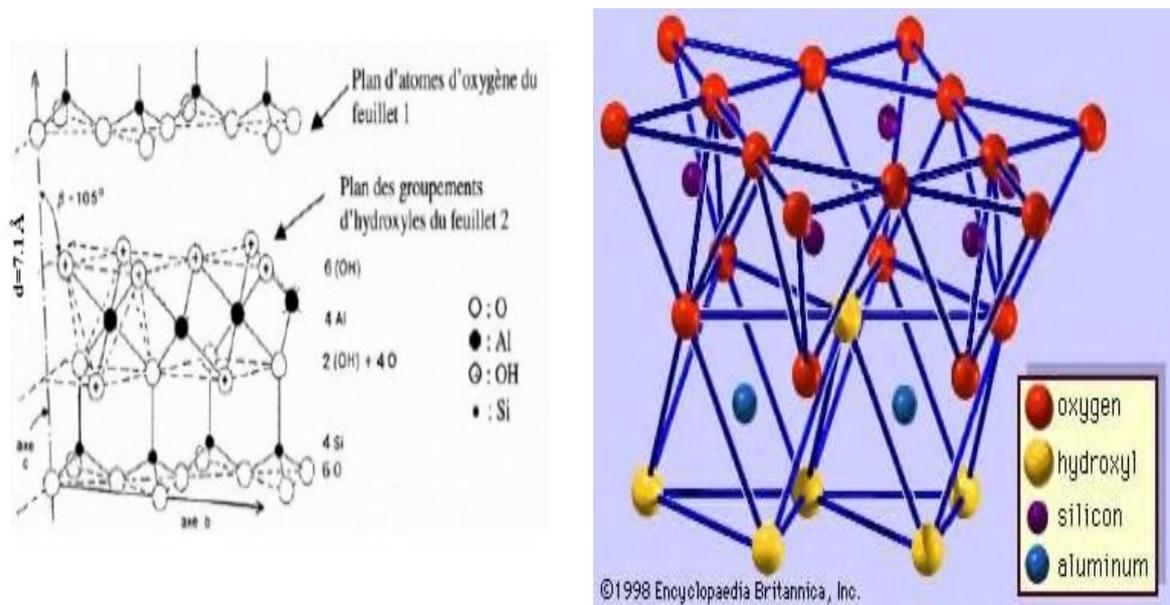


Figure I.12 :Structure du Kaolin [44-47].

b/ Propriétés des kaolins

Les utilisations du kaolin sont fonctions de plusieurs paramètres incluant la composition minéralogique et les propriétés physiques et chimiques de l'ensemble. Ces caractéristiques étant déterminées par les conditions géologiques dans lesquelles le kaolin a été formé. Les caractéristiques importantes concernant les applications des minéraux argileux sont les suivantes :

- **La nature** et les dimensions des particules formant l'argile, leurs formes, la cristallinité, la surface spécifique, la charge électrique de la surface et de la bordure
- **La Couleur** : Le kaolin pur est de couleur blanche. Cependant la plupart du temps, le kaolin est associé à une quantité mineure de minéraux auxiliaires contenant des éléments de transitionnels tels que le fer et le titane dans des oxydes, hydroxydes, oxyhydroxydes, sulfures et carbonates [48].

- **La Forme et la taille :** Les cristaux de kaolinite sont plats en forme de minces feuillets de $\sim 2\mu$ d'épaisseur et quelques microns de diamètre, pseudo-hexagonaux, quelques fois en forme de livres ou de piliers vermiculés. Le paramètre utilisé pour quantifier la morphologie d'un kaolin varie au fil du temps [49].
- **La capacité d'échange cationique :** La capacité d'échange cationique (CEC) est définie par le nombre de charges échangeables par une masse donnée d'argile. Elle s'exprime en milléquivalent par 100 g d'argile. Cette caractéristique est fonction de la nature de l'argile (type d'argile), de ses caractéristiques cristallographiques, de ses cations et du pH du milieu. Pour une kaolinite idéale la valeur de la CEC à un pH donné va dépendre uniquement du degré de dissociation des différents sites amphotères situés sur les faces latérales [50].

II.1.4.2. Groupe montmorillonite

Du nom de la ville de Montmorillon près de la Vienne (France). On regroupe des minéraux sous le vocal de smectites « du grec smectos qui signifie je nettoie » en raison des propriétés dégraissantes de ces argiles.

Les feuillets sont très minces et peu liés entre eux ; ainsi de l'eau, de la matière organique et de nombreux éléments peuvent pénétrer dans les espaces interfoliaires, la distance entre deux feuillets consécutifs peut ainsi varier de 10 à 17.5Å°. Cette caractéristique donne aux smectites des propriétés d'absorption et d'adsorption. Parmi les smectites, on trouve la beidellite, dont le silicium est remplacé par l'aluminium, la saponite et la stévensite où le magnésium est remplacé par l'aluminium.

II.2 Classification des argiles

Les principaux critères de classification sont basés sur les paramètres suivants [41, 48]:

- la combinaison de feuillets (T/O ou 1/1; T/O/T ou 2/1; T/O/T/O ou 2/1/1);
- le type de cations dans l'octaèdre (dioctaédrique, trioctaédrique);
- la charge de la couche;
- le type de l'espèce dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau,...).

Quelques critères secondaires sont :

- le polytypisme (mode d'empilement);
- la composition chimique;

- le type d'espèces argileuses et le mode d'empilement pour les interstratifiés.

II.2.1. Groupe des minéraux du type 1/1 (Te-Oc) ou minéraux à 7Å

Le feuillet élémentaire est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Dans la couche octaédrique, deux cavités octaédriques sur trois sont occupées par des cations Al^{3+} , tandis que la couche tétraédrique est dépourvue en principe de substitution isomorphe. Donc le feuillet est neutre et sa capacité d'échange cationique est très faible (0,03 à 15 méq/100 g) (cas des kaolinites).

II.2.2. Groupe des minéraux du type 2/1 (Te-Oc-Te) ou minéraux à 10Å

Ce type correspond aux illites, smectites et vermiculites; il comporte trois couches: deux couches tétraédriques de silice, encadrant une couche octaédrique alumineuse; mais cette couche octaédrique a une composition différente suivant les argiles, de sorte qu'il convient de distinguer deux types : le premier type est dioctaédrique telles que les illites et les smectites (montmorillonites, saponites, beidellites et les nontronites) et le second type est trioctaédrique (cas des vermiculites).

La couche est dite trioctaédrique si tous les sites octaédriques sont occupés par des cations divalents et dioctaédrique si seuls deux octaèdres sur trois sont occupés par des cations trivalents. La plupart des espèces de ce groupe sont des minéraux présentant des substitutions tétraédriques ou octaédriques, ou les deux simultanément et conduisent de ce fait à des feuillets chargés avec compensation des charges par l'intermédiaire de cations interfoliaires. Ces feuillets, séparés par des intervalles plus au moins larges, accusent une capacité d'échange cationique élevée (45 à 140 meq/100g).

II.2.3. Groupe des minéraux du type 2/1/1 (Te-Oc-Te-Oc) ou minéraux à 14Å

Les minéraux argileux de ce groupe sont caractérisés par un feuillet constitué, en plus des trois couches de la série 2/1, par une quatrième couche octaédrique qui s'insère dans l'espace interfoliaire (cas des chlorites). Ces trois groupes caractérisent les phyllites vraies, un quatrième groupe est représenté par les pseudophyllites, ou argiles fibreuses, telles que la sépiolite et la palygorskite.

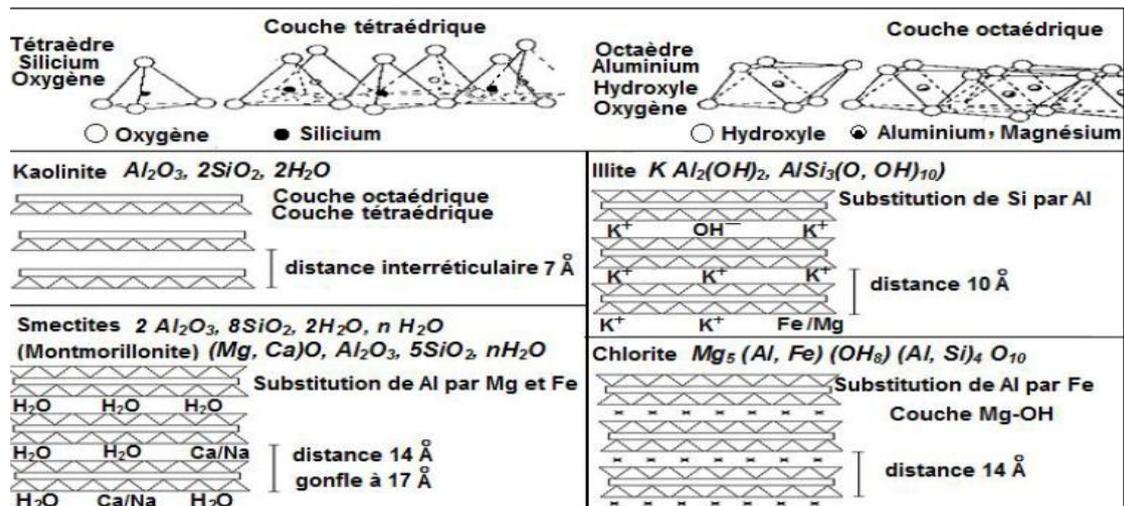


Figure I.13 : Structure des minéraux argileux .

PARTIE III : LES COLORANTS

III.1. Généralités sur les colorants

Les colorants sont des composés généralement organiques, naturels ou synthétiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués [51, 52]. Ils sont caractérisés par leur capacité à adsorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). En général, les colorants consistent en un assemblage de groupe chromophores, auxochromes et de structure aromatiques (Tableau II.1) [53]. Ils sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis et les produits alimentaires.

Tableau I.3 :Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante[53]

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)
Sulphure (>C=S)	Groupement donneur d'électron

III.2 Classification des colorants

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc...) [54].

III.2.1. Classification chimique des colorants

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

Colorants azoïques

Les colorants azoïques sont des composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-), unissant deux groupements alkyle ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Suivant le nombre de groupement azo rencontré dans la structure du colorant, on distingue les mono-azoïques, les bi-azoïques et les polyazoïques (Figure I.13) [55].

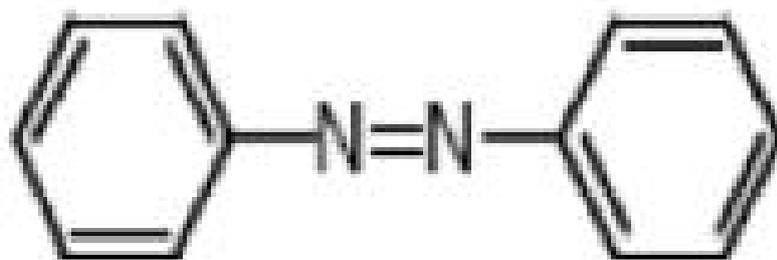


Figure I.14: Formule chimique d'azoïque

Colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines (Figure I.14) [56].

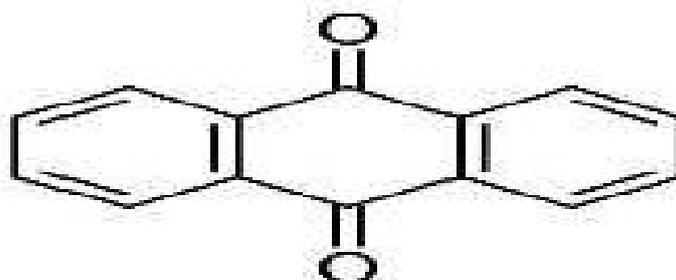


Figure I.15 : Formule chimique d'Anthraquinone

Colorants indigoïdes

Leur appellation de l'Indigoïdes dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise (Figure I.15)[57].

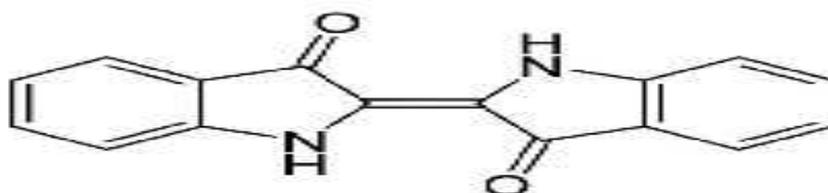


Figure I.16: Formule chimique d'indigoïdes

III.2.2 .Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les autochromes [58].

Colorants basiques ou cationiques

Classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques se composent de grosses molécules et ce sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton. La solidité des colorants basiques sur ces fibres est très faible. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes. [59].

Comme exemple de colorant basique fournissant des teintes très brillantes, nous citerons Le Bleu Capri (Figure I.16)[60].

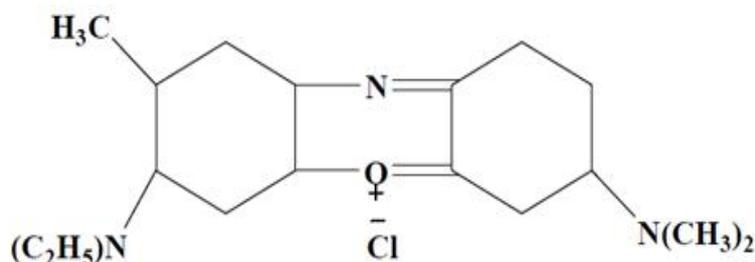


Figure I.17: Formule développée du Bleu Capri.

- **Colorants acides ou anioniques**

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [61] et sa formulation représente dans la (Figure I.17).

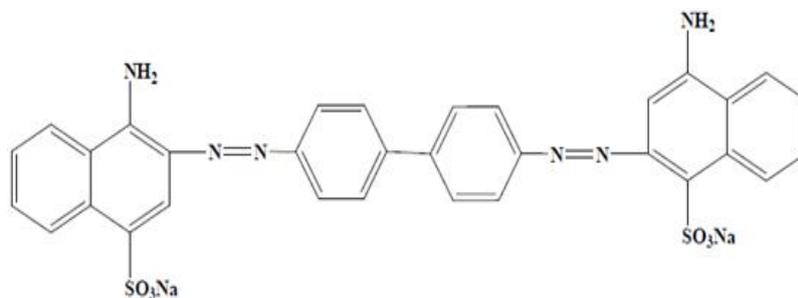


Figure I.18: Formule développée du rouge Congo.

Colorants à complexe métallique

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des azoïques et des anthraquinoniques sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium. Ces sels sont appelés **mordants**.

Un mordant est donc un produit chimique, habituellement un sel métallique ou un acide, avec lequel est traitée avant teinture la fibre à teindre. Durant le processus de teinture il se forme le complexe insoluble au sein des pores de la fibre ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre .

Plus de 65 % de la laine est aujourd'hui teinte à l'aide de colorants au chrome (voir section suivante) ou de colorants à complexes métallifères et environ 30 % du polyamide est teint à l'aide de colorants à complexes métallifères 1:2 [62] et sa formulation représente dans la (Figure I.18).

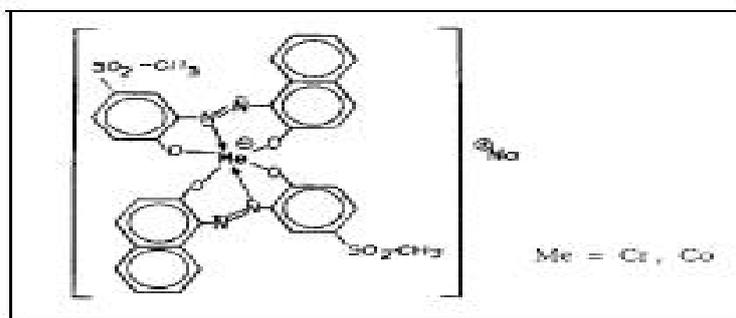


Figure I.19 : Structures moléculaires de colorants à complexes métallifères

Colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [63].

III.3 Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [64] :

Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile a usage médicale ...).

- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants)
- Dans l'industrie des cosmétiques.
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles.

Partie IV : phénomène d'adsorption

IV.1. Principe

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs (**figure I.19**). L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant [65].

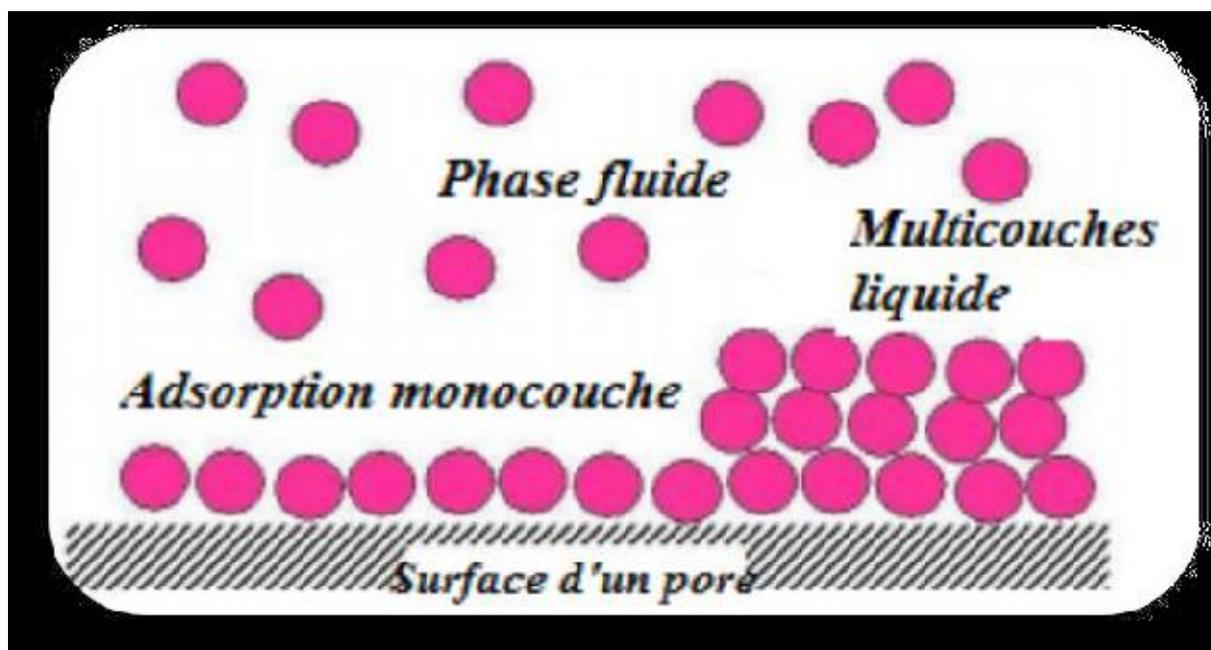


Figure I.20 : phénomène d'adsorption [66].

IV.2. les Types d'adsorption

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption :

IV.2.1. Adsorption physique

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent

sur plusieurs couches (multicouches). Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées [67].

IV.2.2. Adsorption chimique

Dite chimisorption est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de Type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorptions élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes [67].

- La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles [68]. Les majeures caractéristiques des deux types d'adsorption sont résumées dans le **tableau I.3** :

Tableau I.4: Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

PARAMETRE	PHYSISORPTION	CHIMISORPTION
Type de liaison (adsorbant-adsorbat)	Vander Waals (Electrostatique)	Covalente ou ionique
Chaleur d'adsorption (KJ/mol)	50	100 à 500
Nombre de couches adsorbées	Une ou plusieurs couches Superposées	Souvent une monocouche
Spécificité	Processus non spécifiques	Dépend de la nature de l'adsorbant et l'adsorbat
Température ambiante	Le rendement est plus appréciable pour une température plus basse que celle du point d'ébullition de l'adsorbat	L'adsorption a lieu même à une plus haute température
Domaine de Température	Relativement faible	Plus élevée
Réversibilité	Facile	Difficile
Energie de liaison	Faible	Forte

IV.3. Mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant (**figure I.20**). Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes [68] :

✓ *1ère étape (Diffusion externe)*

Transfert de matière de la solution vers la couche limite située autour des particules de l'adsorbant. Transfert de la couche limite vers la surface adsorbant [68].

✓ 2^{ème} étape (diffusion interne « dans les pores »)

Transfert de la surface vers les sites adsorbants (diffusion intra particulaire dans le Solide et dans les micropores et les macropores) [68].

✓ 3^{ème} étape (diffusion de surface)

C'est la fixation de l'adsorbat sur les sites actifs de l'adsorbant, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [68].

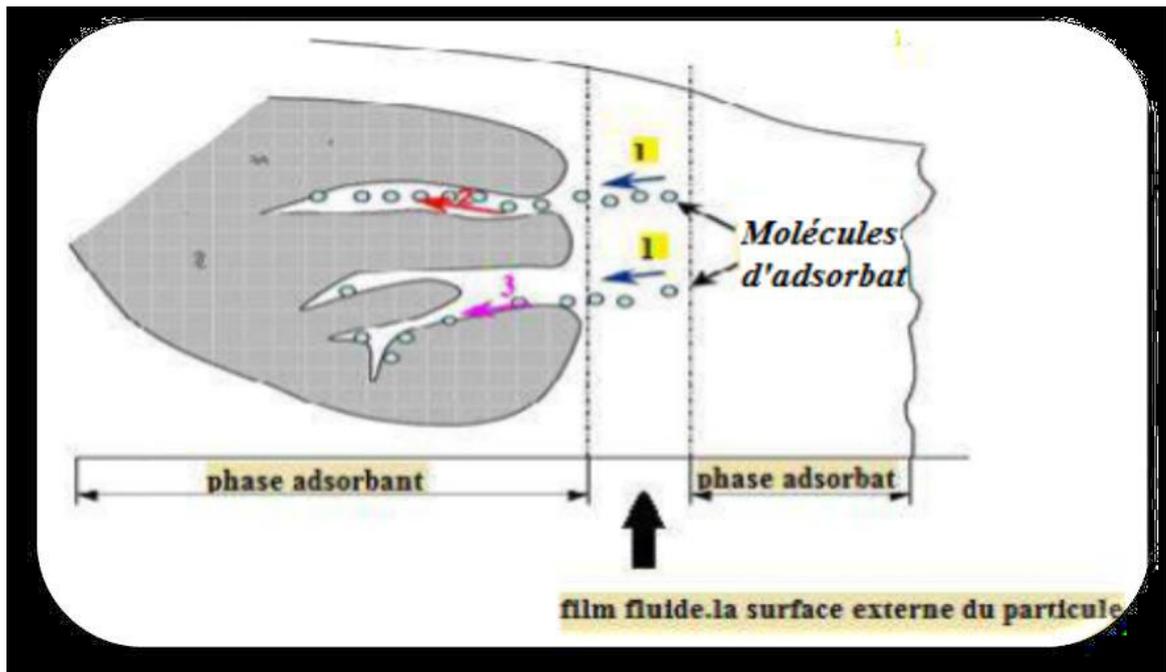


Figure I.21 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain [68].

IV.4. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (Masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant etc...). Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante [4] :

$$Q = (C_o - C_i) \cdot V / m \quad \% = 100(C_o - C_i) / C_o$$

Sachant que :

Q : Capacité d'adsorption du support (mg/g) ;

C_o : Concentration initiale du substrat (mg/L) à t = 0 ;

C_i : Concentration du substrat (mg/L) à l' instant t du processus d'adsorption ;

V : Volume de la solution (L) ;

m : Masse du support (g).

$P \%$: le pourcentage d'adsorption.

La capacité d'adsorption d'un solide dépend d'un certain nombre de paramètres, on

Peut citer : En résumé, la capacité d'adsorption augmente lorsque [68] :

- La concentration du soluté adsorbable augmente ;
- La surface spécifique de l'adsorbant augmente ;
- Le poids moléculaire du soluté augmente ;
- Le pH diminue, pour autant que cette diminution de pH s'accompagne d'une

Diminution de la solubilité des solutés [68].

IV.5. Les facteurs influençant l'adsorption

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

a) La température

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé à basse température [69].

b) Le pH

Le pH a parfois des effets non négligeables sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux valeurs de pH les plus faibles. Cette propriété s'applique à l'adsorption des substances acides [70].

c) La nature de l'adsorbat

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat [69].

d) La surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Plus la surface spécifique est grande plus l'adsorption est meilleure [71].

e) La masse de l'adsorbant

La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante. A cause du coût élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide-solide Optimal est recommandé [71].

f) La polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbat soient de polarité voisine [71].

..

Chapitre II

*Synthèse et caractérisation des
matériaux étudiée (DD et zéolithe)*

Chapitre II synthèse et caractérisation des matériaux étudiée (DD et zéolithe)

Le but de ce chapitre est de présenter les techniques de caractérisation ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés pour caractériser la zéolithe naturelle et les kaolins DD. En premier lieu, une présentation des matériaux étudiés : la zéolithe de Tindebar de Béjaia et les kaolins de Djebel Debagh DD1 et DD3. Ensuite, une description de différentes techniques d'analyse pour la caractérisation des matériaux avant et après traitement, en l'occurrence la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage MEB.

II.1.Choix des Matériaux

II.1.1.La zéolithe naturelle étudiée vient de gisement de tuf de TinebdarBéjaia.

Le gisement de tuf est situé sur le territoire de la commune de Tinebdar, daïra de Sidi Aich, wilaya de Bejaia. Il est localisé sur la rive Gauche (Ouest) d'oued Remila, soit à 1700 m de la piste au Nord de la route nationale RN 26 reliant EL Kseur à sidi Aich :

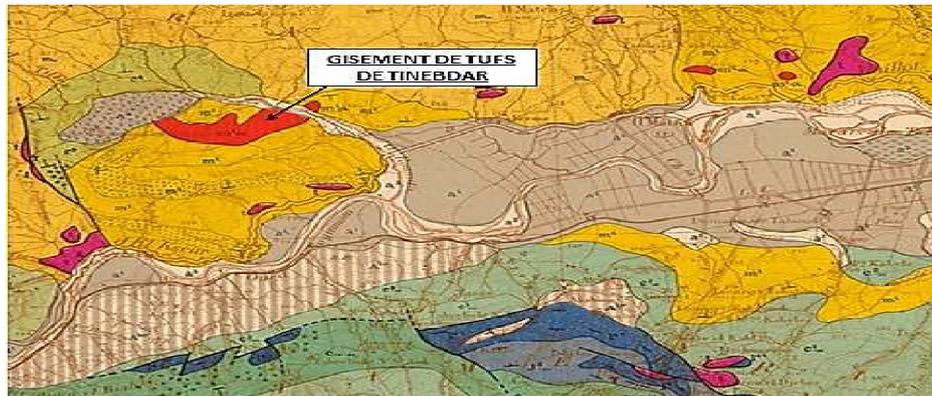
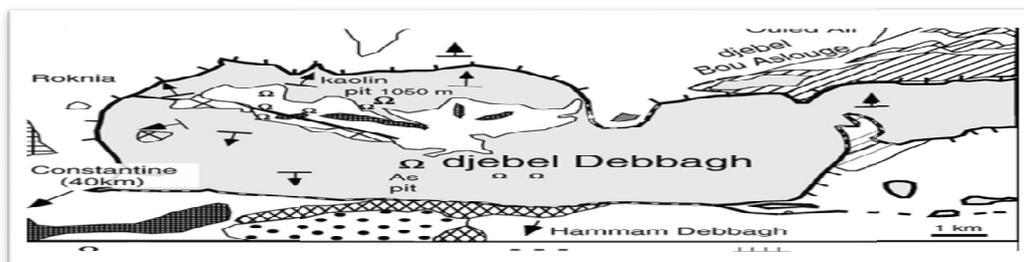


Figure II.1 : Extrait de la carte géologique de la région de Sidi Aich .

II.1.2 Le kaolin de Djebel Debaghou kaolin DD

Le Gisement de Djebel Debagh s'étale sur une superficie de 391 hectares. Il se trouve à 17 Km de la ville Hammam Debagh, chef-lieu de daïra. Les villes de Guelma et d'Annaba sont respectivement à 35 km au Sud-Est et à 90 Km au Nord-Est.



FigureII.2:Localisation de kaolins de Djebel Debagh

II.2. Préparation de la zéolithe

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

II.2.1. Traitement préliminaire

Avant tout usage, la zéolithe est prétraitée comme suit :

- 1- Concassage de la zéolithe dans un mortier.
- 2- Broyage.
- 3- Tamisage de la poudre d'argile (0,02mm).



Figure II. 3: Traitement préliminaire de la zéolithe

II.3 Préparation du kaolin DD

II.3.1 Traitement préliminaire :

Le traitement consiste à les débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, calcite, feldspath...). Les argiles ont subi les opérations préliminaires suivantes :

Broyage : Pour l'obtention de grains réduites et homogènes du kaolin DD.

Tamisage : au terme du broyage, les tailles des particules de l'argile utilisées pour la synthèse ont été isolées au moyen d'un tamis dont la dimension des mailles correspond à 0,125 mm. Seule la masse de matériau passant à travers le tamis a été considéré.

Séchage : le séchage de l'argile a été réalisé jusqu'à masse constante au moyen d'une étuve type MEMMERT à T=100 °C pendant 3 heures.

II.4 : Modification de la zéolithe naturelle

II.4.1 : Préparation de composites zéolithe/ kaolins DD

a/ Mode opératoire

Mélanger à sec les matériaux selon différentes proportions : Zéolithe + kaolins naturels (DD1 et DD3). Ensuite mettre le mélange en contact avec 20 ml d'eau pendant 2 heures sous agitation à température ambiante. Le mélange est séché à 90°C pendant 24 heures. Un broyage est effectué pendant 2 heures pour le mélange. En se référant à quelques travaux sur les synthèses des composites à base de kaolins, nous nous sommes.....

II.5 : préparation de composite zéolithe -PVP « poly(N-vinylpyrrolidone) »

L'adsorption ou l'enrobage des polymères neutres sur des supports minéraux (alumine, gel de silice) est largement étudiée. Contrairement à la plupart des études menées sur le sujet, notre objectif est l'amélioration des propriétés d'adsorption de zéolithe en y incorporant du polymère.

Le polymère choisi est le poly (N-vinylpyrrolidone) (PVP), un polymère hydrophile doué de propriétés très intéressantes, son introduction dans de nouveaux matériaux est susceptible de leur conférer un large aspect d'application.

En effet le poly (N-vinylpyrrolidone) est un polymère qui possède un pouvoir complexant vis-à-vis certain réactifs[1]. Il est capable de former des liaisons hydrogènes, il présente une excellente biocompatibilité et une très faible toxicité [2].

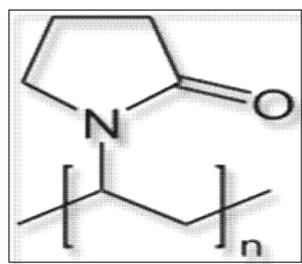


Figure II.4 : Structure chimique du polyvinylpyrrolidone (PVP).

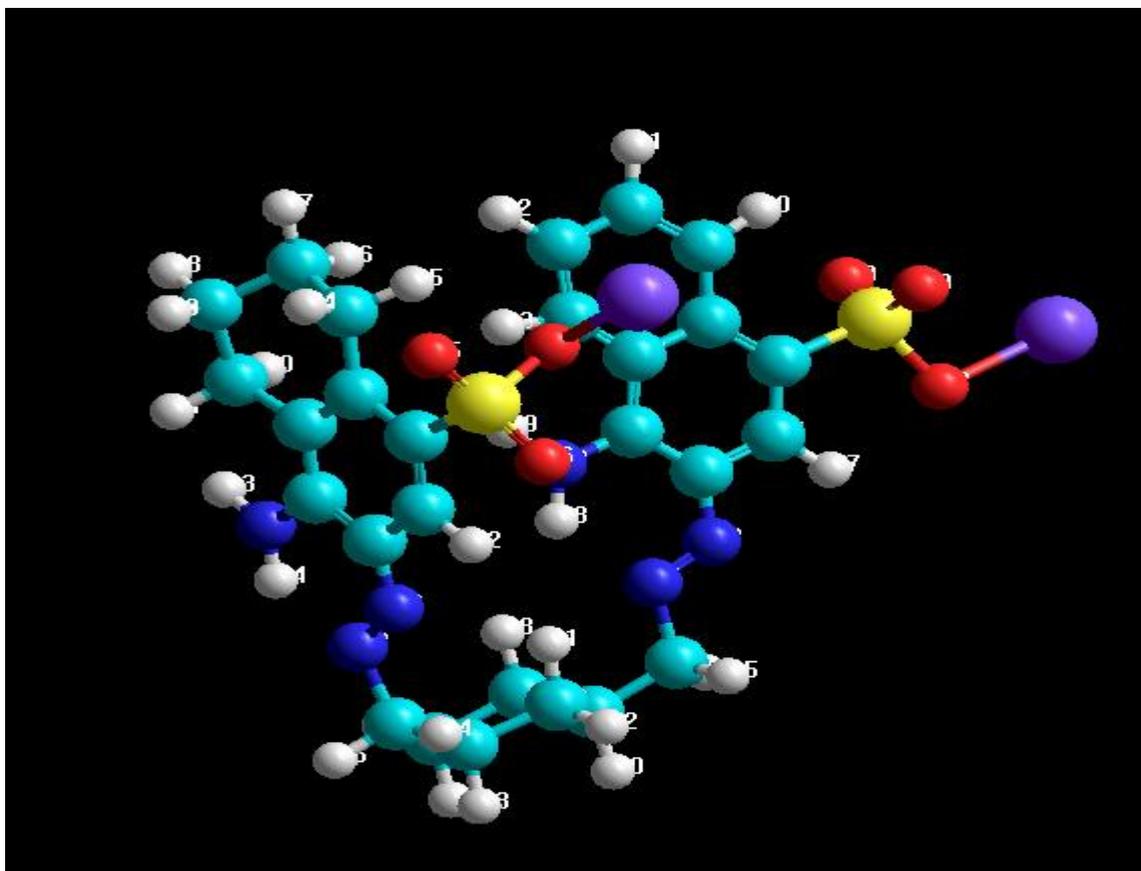
a, Mode opératoire

Les composites zéolithe-poly (N-vinylpyrrolidone) ont été préparé à pH libre. Une concentration constante en zéolithe de 200 g/L a été utilisée avec 60g/L de PVP. Après 24 heures d'agitation de zéolithe, on ajoute goutte à goutte la solution de poly (N-vinylpyrrolidone) et on laisse le mélange sous agitation modérée pendant 24 heures. A la fin de la réaction, la phase solide est séparée par centrifugation à une vitesse de 4500 t/min pendant 20 min.

Le composite obtenu est lavés plusieurs fois et séché à l'aire libre pendant 24 heures et broyer.

II.6. Le colorant étudié dans l'adsorption

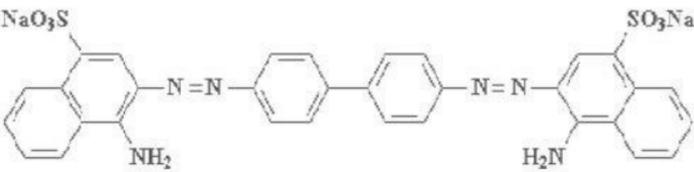
Le (RC), est un colorant anionique (acide) faisant partie de la classe des azoïques, de formule brute chimique $C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na_2$ (**Figure II.5**), de masse molaire $696,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Son utilisation dans l'industrie chimique est multiple. Une étude de son spectre UV visible à des longueurs d'ondes comprises entre 200 et 750 nm, réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre type UV-1700 PRIM (SECOMAM) a permis de déterminer la longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorbance, $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$ Les propriétés physico-



chimiques du colorant sont regroupées dans le **tableau II.1**

Figure II.5: Structure de la molécule du Rouge Congo

Tableau II.1: Les propriétés chimiques et physiques du Rouge Congo.

Nom	Rouge Congo
Famille	colorant anionique
Formule brute	$C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na_2$
Masse molaire (g/mol)	$696,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
λ max	500 nm
Structure	

II.7. Méthodes de caractérisation des matériaux

II.7.1. La diffraction des rayons X

II.7.1.2. Principe général

La technique de diffraction des rayons X (**Figure II.6**) a pour but la détermination de l'état de cristallisation des matériaux et leur état d'amorphisation [WILSON, M.J., (1987)] [4]. Un faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg [3].

Cette technique est basée sur le phénomène de diffusion cohérente des rayons X par les couches électroniques des atomes. Les rayons X proviennent de la désexcitation des atomes ionisés par interaction avec un rayonnement ou une particule.

Ce processus d'interaction conduit à l'excitation et / ou l'ionisation des atomes de la matière. La désexcitation de l'atome conduit à l'émission d'électrons Auger ou de rayons X. Chaque espèce cristalline donne un diagramme de rayons X spécifique. Donc Elle permet l'identification des phases argileuses, des minéraux associés (impuretés), des répartitions entre les phases et des empilements entre les feuillets [5].

Cette méthode a été utilisée dans cette étude pour caractériser les argiles avant et après activation et pour identifier les modifications structurales induites par ces interactions.

Les argiles sont formées d'empilements de feuillets eux-mêmes constitués de séries de couches de cristaux. La distance entre les feuillets et le nombre de couches formant ceux-ci est caractéristique de chaque minéral.

Chapitre II synthèse et caractérisation des matériaux étudiée (DD et zéolithe)

Chaque minéral est caractérisé par une série de pics en des places bien déterminées du diffractogramme. Le diffractogramme d'un échantillon réel est la somme de ceux de ses constituants [6].

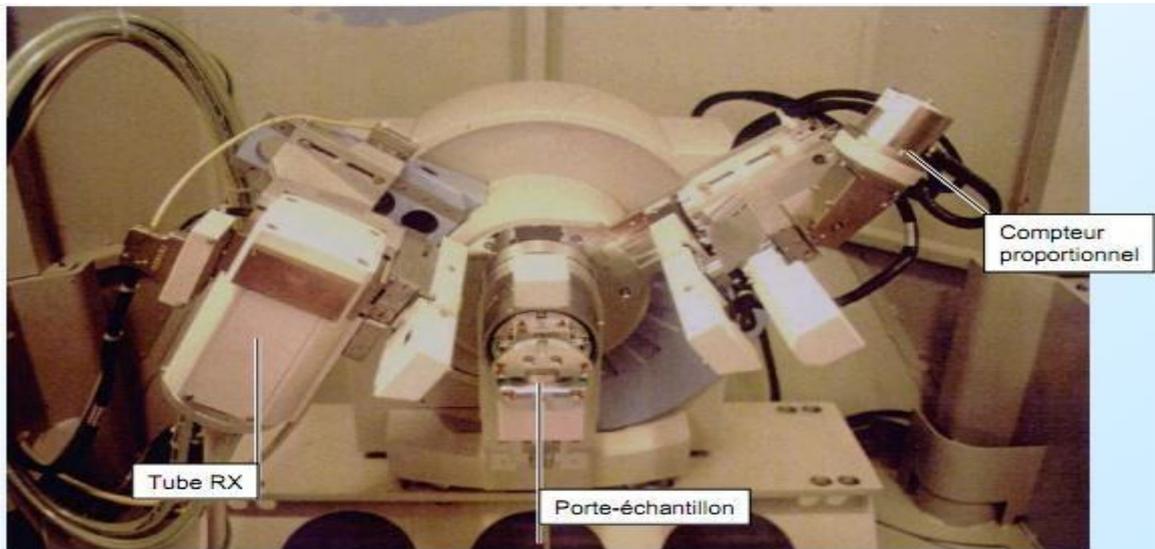


Figure II.6.Appareil de diffraction des rayons X

La technique de la diffraction des Rayon X consiste à envoyer un faisceau de rayons X vers l'échantillon et à mesurer l'intensité du faisceau diffracté. Lorsque la longueur d'onde du faisceau incident est un multiple entier de la distance inter-réticulaire d , l'interférence devient constructive et donne lieu à un pic de diffraction.

L'observation d'un rayonnement diffracté est donc soumise à des conditions relatives à l'existence d'interférences constructives ou cohérentes. La loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction, à savoir : deux rayons diffusés par un cristal sont en phase et s'additionnent si la différence entre leurs chemins parcourus au sein du cristal est égale à n fois

($n =$ nombre entier) leur longueur d'onde :

$$2d\sin\theta = n\lambda \text{ Avec}$$

λ : la longueur d'onde du rayonnement utilisé ;

θ : l'angle de réflexion. ;

d : la distance réticulaire entre deux plans atomiques adjacents d'une même famille ;

n : l'ordre de réflexion.

En utilisant la raie K_{α} d'une longueur d'onde $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, fonctionnement en mode $\theta / 2 \theta$. Le schéma de principe du diffractomètre est donné sur la **Figure II.7**

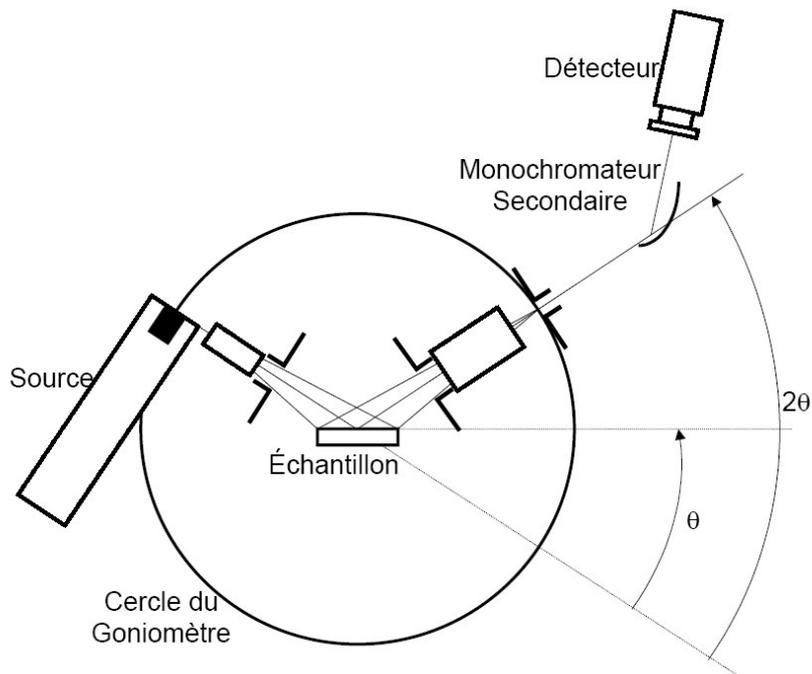


Figure II.7 : Schéma de principe du diffractomètre en mode $\theta / 2 \theta$ [7]

Cette relation permet, à partir des valeurs de l'angle d'incidence, de déterminer les équidistances des différentes familles de plans caractéristiques du matériau analysé. Les imperfections de la périodicité peuvent cependant limiter l'étendue des domaines diffractants en phase.

II.8. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'observation a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage type « SDD Apollo 10 ». Le microscope électronique à balayage est utilisé afin de déterminer la morphologie et les dimensions moyennes des cristaux. Les mesures des dimensions sont faites directement sur les images agrandies des différentes particules [8,9].

Cette technique est basée sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et une matrice cristalline ou non. Le faisceau d'électrons secondaire, celui des électrons rétro diffusés est utilisé pour obtenir une image de l'échantillon irradié avec une résolution de 0.01 micron.

Cette technique donne des informations sur le relief de l'échantillon, la morphologie des grains et leur agencement.



Figure II.8:Microscope électronique à balayage (MEB).

II.9. Caractérisation des matériaux à l'état brute (zéolithe, DD1 et DD3)

Les matériaux zéolithe de Tinebdar et kaolins DD ont été caractérisés par diffraction des rayons X DRX et microscopie électronique à balayage MEB.

a. Zéolithe naturelle de Tinebdar

DRX :

Les pics de diffraction concernant la zéolithe révèlent la présence de la mordénite, quartz et chabazite, où la mordénite constitue la phase cristalline majeure contenue dans la zéolithe, caractérisée par un pic intense à ($d= 9.26430\text{\AA}$, $2\theta= 9.539^\circ$) [10].

Le **tableau II.2** regroupe les positions des pics, les plans hkl ainsi que les valeurs des distances inter-réculaires de l'échantillon de zéolithe.

Tableau II.2 :Identification des pics de diffraction X concernant la zéolithe.

2θ (°)	9.539	13.238	13.769	16.341	17.202
d (Å)	9.26430	6.68300	6.42620	5.42000	5.15080
Plans hkl	1 0 1	1 1 0	0 1 2	0 2 1	0 0 3

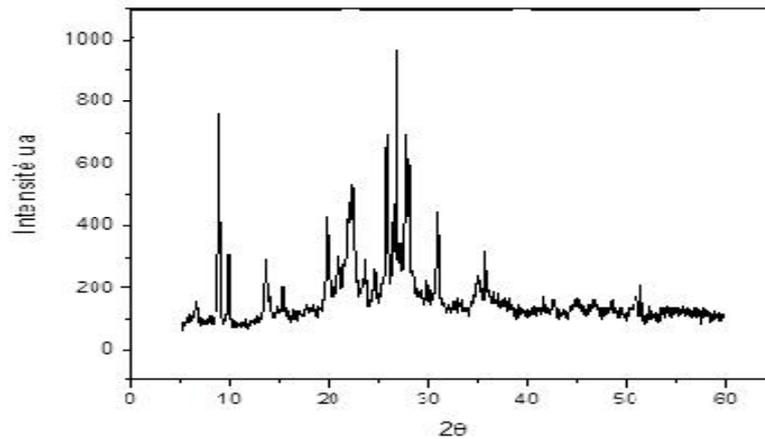


Figure II.9 :Diffractogramme de la zéolithe naturelle deTinebdar

MEB

La microscopie électronique par balayage MEB de la zéolithe naturelle montre des particules de kaolin sous forme de plaquettes de 1 à quelques μm de diamètres fragmentées et dispersées d'une manière hétérogène. Nous constatons l'absence de cristaux dans la morphologie de la zéolithe et cela s'explique par la présence des impuretés.

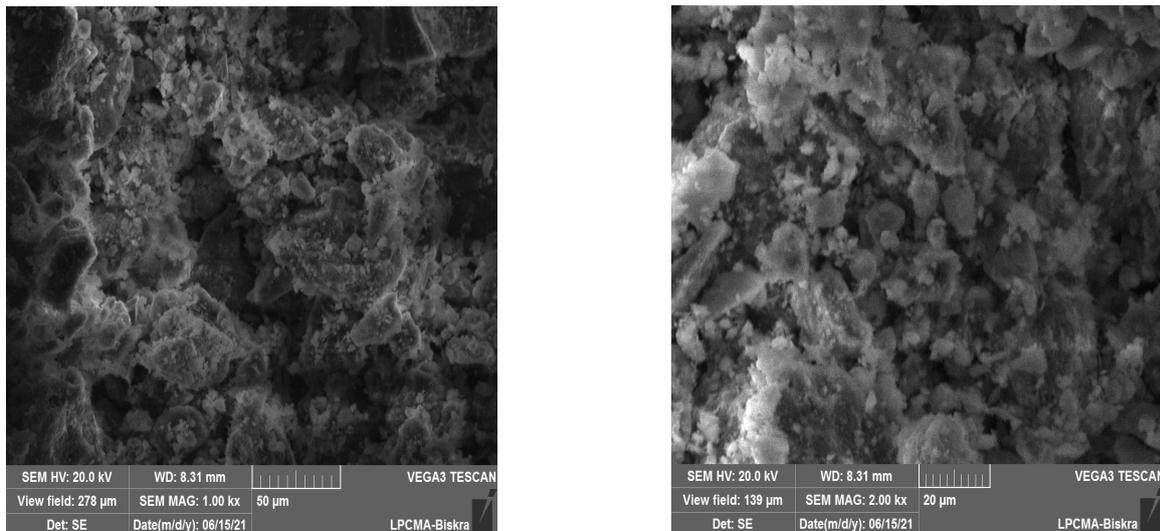


Figure II.10 :Images de MEB de la zéolithe de Tinebdar

b.Kaolins DD : DD1 et DD3

DRX

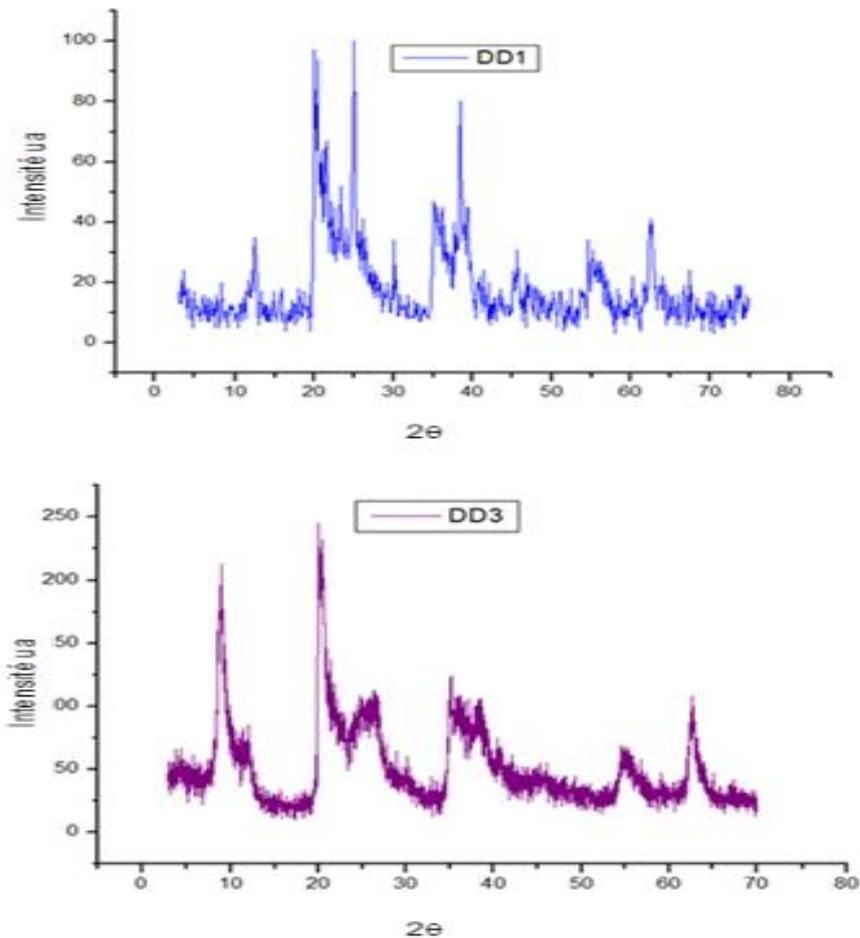
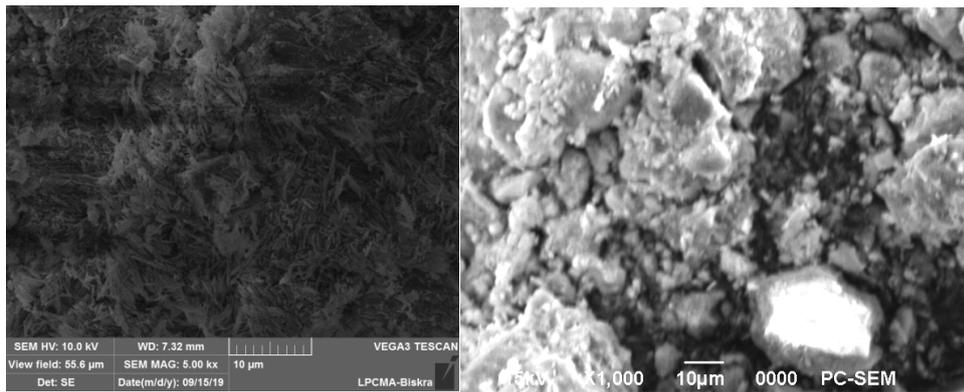


Figure II.11: Diffractogrammes des RX des kaolins « DD »

Les principaux pics des diffractogrammes des kaolins DD1 et DD3 (**Figure II.11**) met en évidence la structure des kaolins par la présence d'une raie intense caractéristique à la kaolinite à des valeurs 2 theta plus importantes pour le DD1 et à l'halloysite pour le DD3, nous avons la présence de la calcite et du quartz pour les 2 théta plus élevées.

MEB :



A :DD1

B :DD3

Figure II.12 : Images MEB des kaolins DD

La morphologie des kaolins DD est compacte. Nous observons également, dans les kaolins DD1 et DD3 que les pores interparticulaires sont petits avec une dispersion hétérogène des particules.

II.10 Caractérisation de la zéolithe modifiée :

Nous avons caractérisé les composites de zéolithe à base du kaolin DD3 et du poly (N-vinylpyrrolidone) PVP.

a.Composite zéolithe/DD3

DRX

Le diffractogramme du composite zéolithe/DD3 présente les mêmes pics que la zéolithe naturelle avec un léger déplacement aux 2 thêta plus élevées. D'autre part, le diffractogramme du composite est moins ordonné que la zéolithe naturelle de départ par la présence du kaolin DD3.

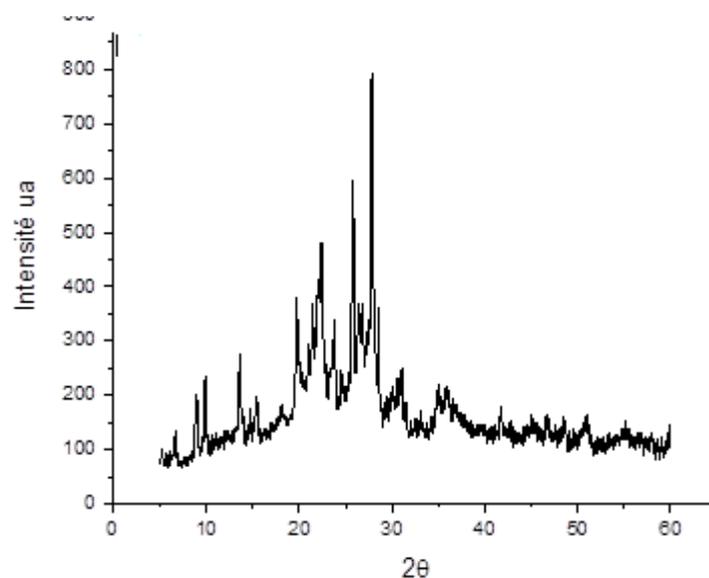


Figure II.13: Diffractogrammes des RX de Composite zéolithe/DD3.

MEB

Les photos MEB à basse résolution du composite DD3/zéolithe montre des cristaux présentent une surface poreuse hétérogène due à la présence des particules du kaolin dispersées sur la surface de la zéolithe.

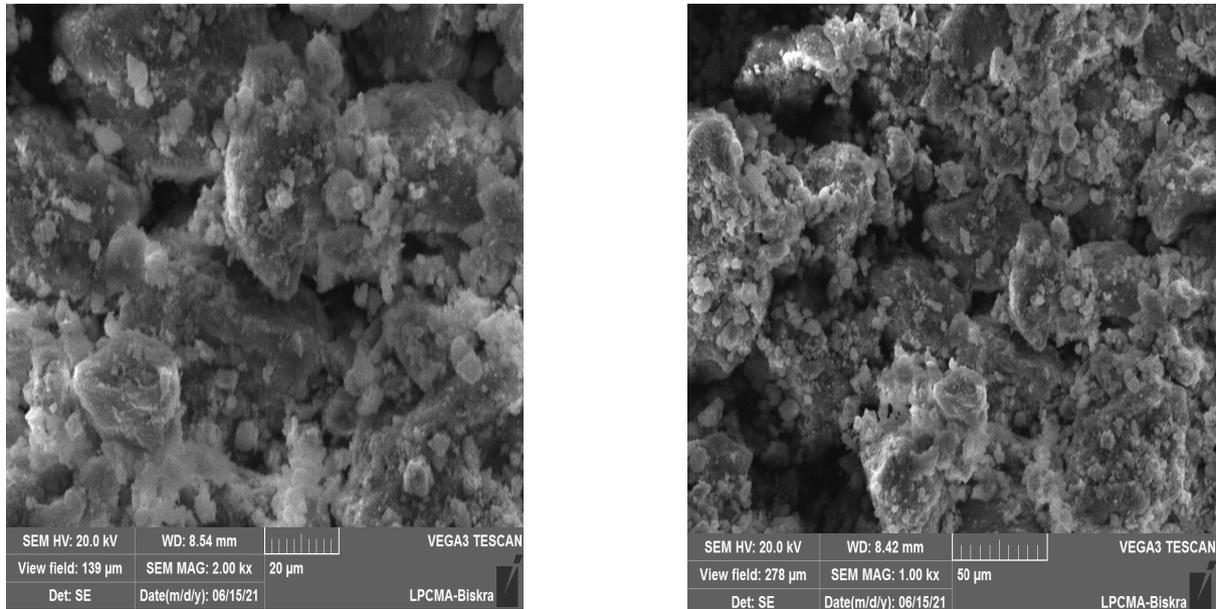


Figure II.14: Image de MEB du composite zéolithe/DD3

b.Composite zéolithe /PVP

DRX

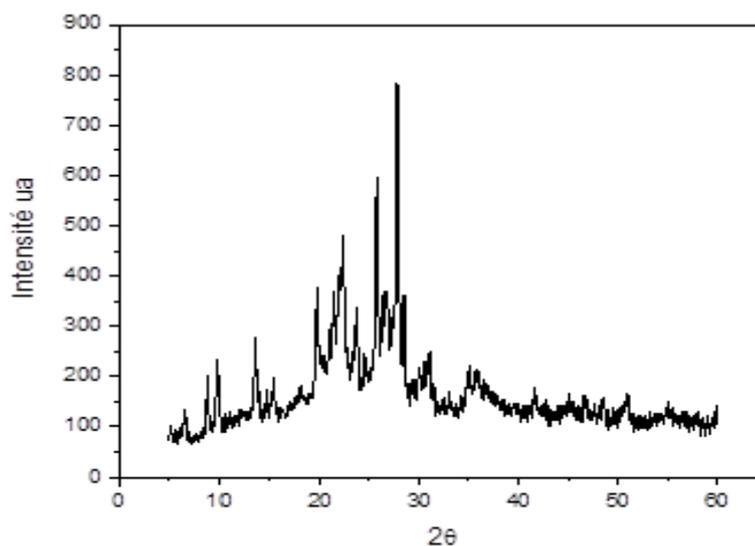


Figure II.15 : Diffractogramme du composite zéolithe/PVP

Chapitre II synthèse et caractérisation des matériaux étudiée (DD et zéolithe)

Le diffractogramme du composite zéolithe/PVP présente les mêmes pics présents dans la zéolithe naturelle de départ avec un déplacement des pics vers les petits angles par la présence du poly(N-vinylpyrrolidone) PVP qui élargit les pores de la zéolithe

MEB

L'imagerie par microscopie électronique à balayage (**Figure II.16**) montre que le composite PVP/zéolithe est montrent clairement qu'elles sont chargées de PVP et masquées par une couche sur toute la surface de la zéolithe. Les molécules du PVP semblent avoir formé un film exempt de vides masquant les reliefs des particules et la porosité des agrégats.

Cette image prouve les résultats présentés dans le **chapitre III** de la faible adsorption du composite PVP/zéolithe par rapport à la zéolithe naturelle.

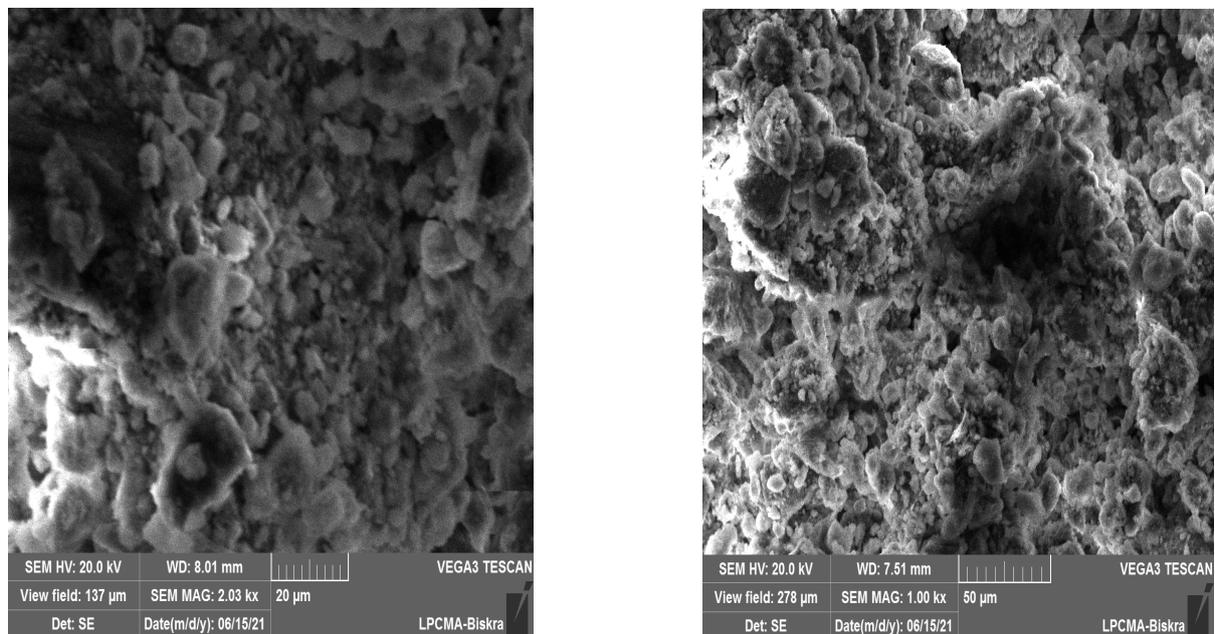


Figure II.16: Images MEB du composite zéolithe/ PVP

Chapitre III

***Application de la
zéolithe et la zéolithe
modifiée dans
l'adsorption du Rouge
Congo***

Avant d'entamer l'étude des cinétiques et des équilibres d'adsorption de la zéolithe naturelle et les composites de zéolithe, la première approche consiste en la détermination des propriétés spectrophotométriques visible de ce colorant c'est-à-dire la détermination de λ_{\max} pour laquelle l'absorbance est maximale et vérifier la validité de la loi de Beer-Lambert pour le domaine de concentration étudié .

III.1.Détermination des λ_{\max}

Pour déterminer λ_{\max} , les mesures ont été faites sur une série des solutions filles préparées par dilution des solutions mères de 1g/l pour le colorant étudié.

Les mesures de l'absorbance en fonction des longueurs d'onde de (330-850 nm) nous a permis de déduire λ_{\max} pour le colorant.

La courbe,représente la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour le colorant utilisé dans l'étude de la cinétique d'adsorption.

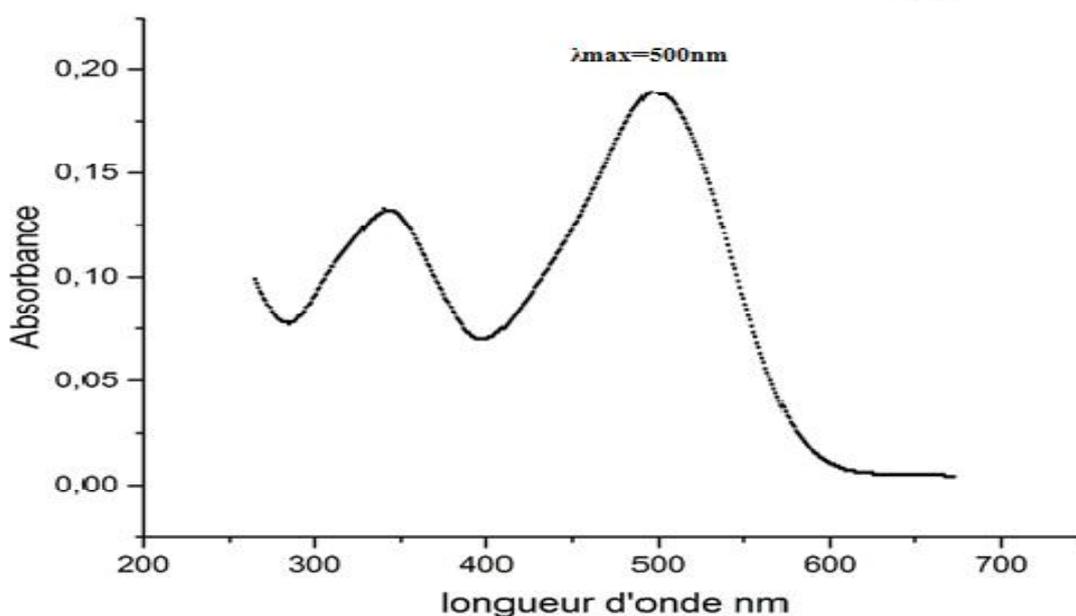


Figure III.1.Détermination de λ_{\max} du Rouge Congo

III.2. Traçage de courbe d'étalonnage

La solution mère du Rouge Congo est préparée à raison de 1g/L dans l'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Des courbes d'étalonnage du colorant ont été établies pour déterminer les concentrations résiduelles.

Les valeurs de l'absorbance en fonction de la concentration du Rouge Congo sont représentées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 :Variation de l'absorbance en fonction de la concentration du Rouge Congo

C mg/L	5	10	15	20	25	30	35	40	45
A	0.155	0.273	0.431	0.615	0.761	0.957	1.119	1.280	1.469

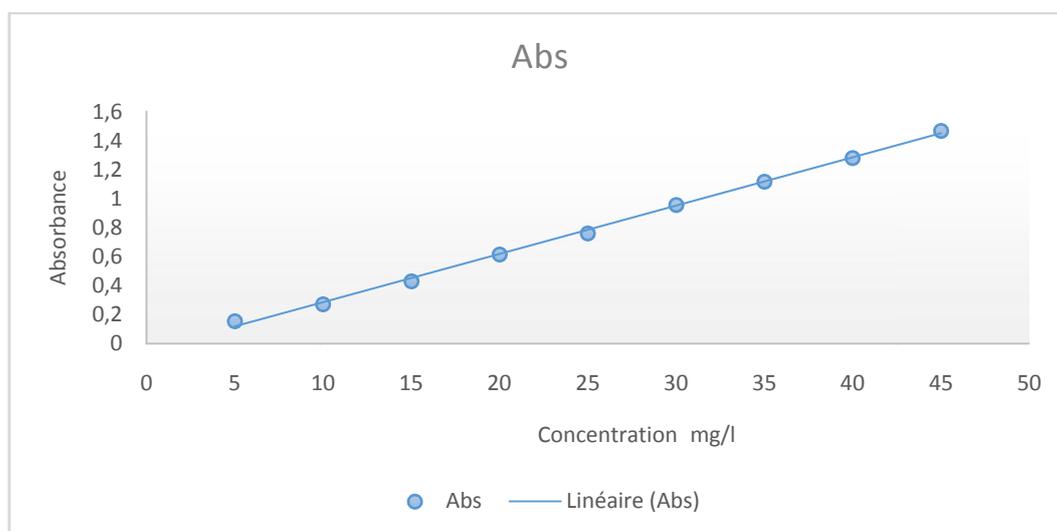


Figure III.2 :Courbe d'étalonnage du Rouge Congo

La concentration résiduelle du Rouge Congo est également déterminée à partir de l'absorbance sur un spectrophotomètre Visible PRIM (secomam) à $\lambda=500$ nm.

II.3. L'adsorption du Rouge Congo sur les matériaux étudiés (zéolithe et / ou kaolin DD)

Mode opératoire :

Une masse m du matériau (zéolithe et/ou kaolin DD) est mise en contact avec 200ml de solution du colorant de concentration $C_0 = 20$ mg/L. Le mélange est agité à une vitesse de 450 tours par minute pendant 2 h à 22 °C et à pH libre. Des aliquotes de 2 ml de la solution ont été prélevés à des intervalles de temps appropriés. Les échantillons sont ensuite centrifugés pendant 15 min à 5000 tour/min, puis le surnageant est immédiatement dosé par un spectrophotomètre Visible « PRIM secomam » à une longueur d'onde λ maximale du colorant (Figure III.1).

III.4. Influence du temps de contact

Les cinétiques d'adsorption du Rouge Congo sur les zéolithes naturelles sont présentées en quantité d'adsorption et en pourcentage en fonction du temps sur la figure (Figure III.3).

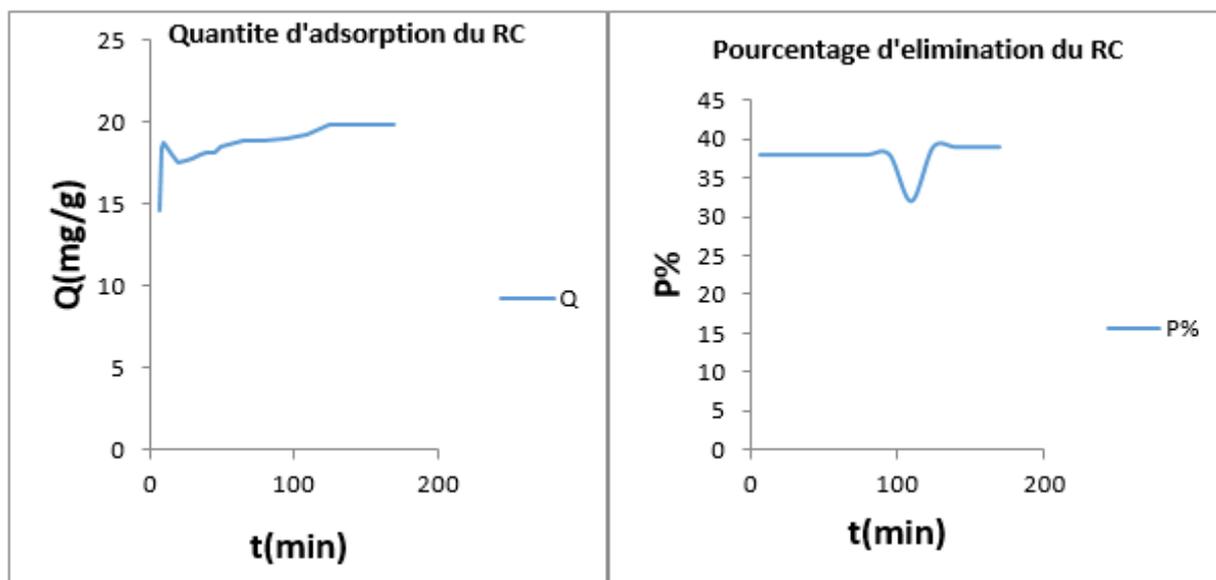


Figure III.3 Influence du temps de contact sur l'adsorption du RC par la zéolithe Tinebdar ($m = 0.1g$, $pH = libre$, $C_o = 20 mg/L$, $T=22 ^\circ C$).

Nous remarquons que la cinétique d'adsorption du Rouge Congo sur les la zéolithe présentent une forte adsorption dès les premières minutes de contact (Temps en min) colorant- zéolite, suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un temps d'équilibre à (temps en min).

La cinétique d'adsorption est rapide, dès les premières minutes de réaction, par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant, sont beaucoup plus importants que ceux restants après un certain temps.

III.4. Influence de la masse de la zéolithe

L'étude de l'effet de la dose de l'adsorbant donne une idée de son efficacité et la capacité d'un colorant à s'absorber avec une dose minimale, de manière à identifier la capacité d'adsorption d'un colorant d'un point de vue économique [1].

D'après la figure III.4, nous constatons que le pourcentage d'élimination du colorant (P%) augmente avec la masse de zéolithe, jusqu'à une décoloration totale à 99% pour une masse

de 6g de zéolithe. Ceci s'explique par l'augmentation du nombre de sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant avec sa masse.

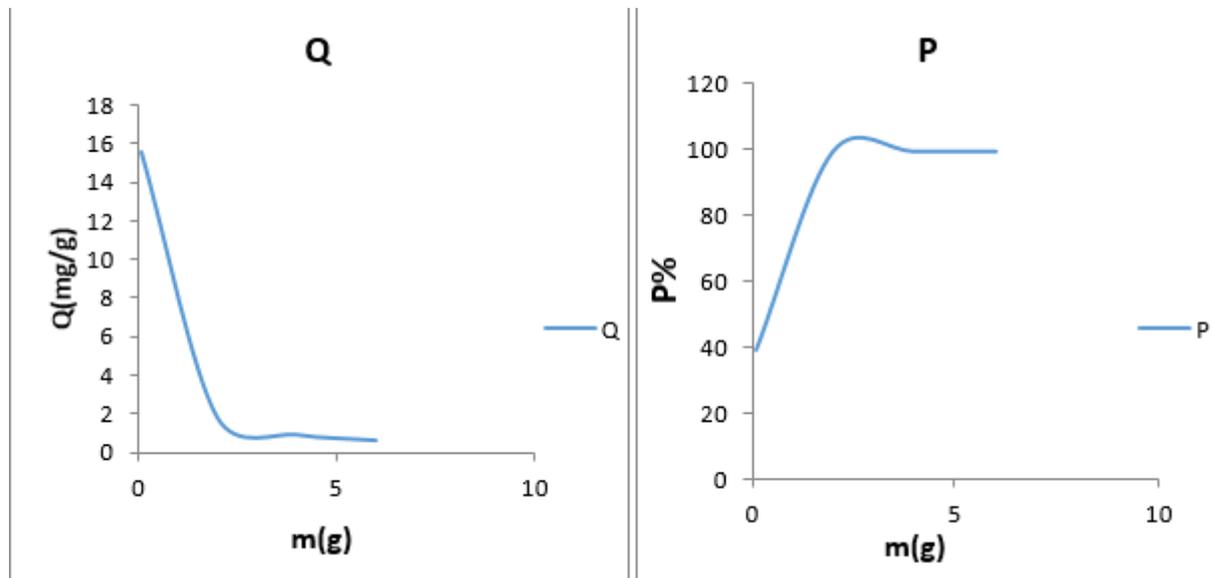


Figure III.4: Influence de la masse de la zéolithe sur l'adsorption du RC :

($C_0 = 20$ mg/L, pH= 4, T=22 °C, temps de contact = 100 min)

D'autre part, la quantité d'adsorption diminue de 16 mg/g pour une masse de 0.1g à

1 mg/g de masse de 6g. Ce comportement peut être expliqué par le nombre de sites d'adsorption qui augmente avec la quantité d'adsorbant jusqu'à la masse 2 g à partir de laquelle le nombre de sites devient constant [2]. Nous pouvons supposer que :

- i) Tant que la quantité d'adsorbant ajoutée à la solution du colorant est faible, les anions du colorant peuvent accéder facilement aux sites d'adsorption. L'ajout d'adsorbant permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les anions du colorant ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement ;
- ii) Une grande quantité d'adsorbant crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant.

III.5. Influence de la concentration initiale du Rouge Congo

D'après les résultats (Figure III.5), l'évolution de la quantité d'adsorption du RC par mg de zéolithe en fonction des concentrations initiales (20, 50, 100 et 200 mg.L⁻¹) est

importante, ceci est dû au fait que la diffusion des molécules du Rouge Congo de la solution à la surface de l'adsorbant est accélérée par l'augmentation de la concentration en colorant.

Nous remarquons également, que l'évolution n'atteint pas un seuil de saturation, ce qui explique que la quantité adsorbée pourrait être importante à une concentration du colorant importante à une masse fixe de zéolithe ($m=2g$).

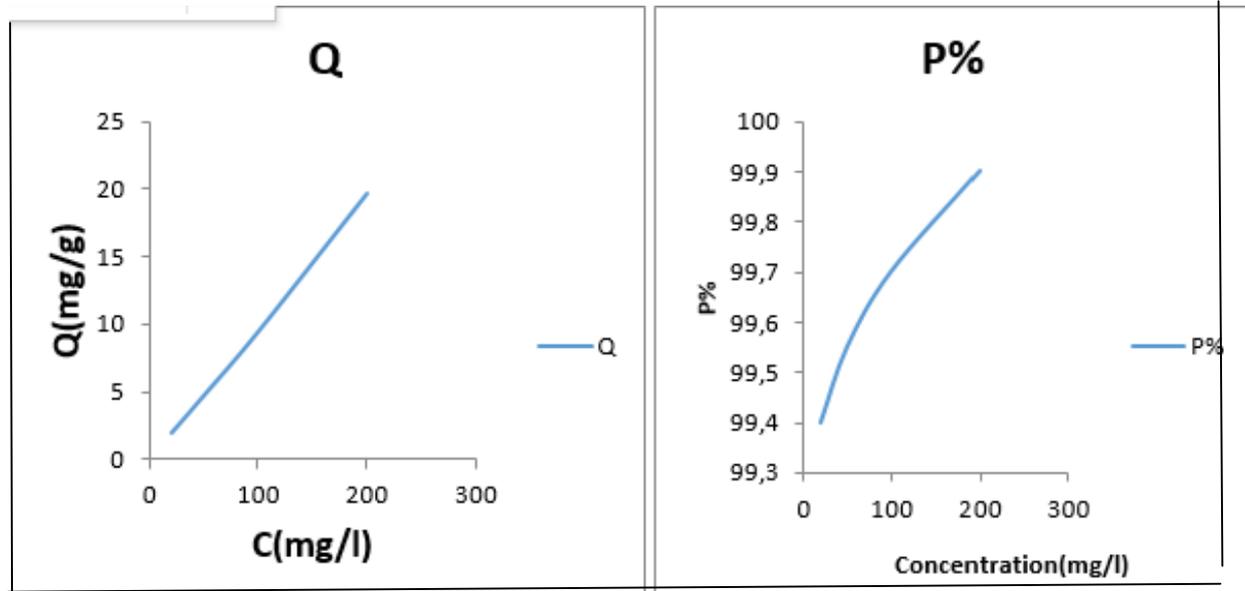


Figure III.5 Influence de la concentration initiale du RC
($m = 2 g$, $pH = \text{libre}$, $T = 22 ^\circ C$, temps de contact = 100 min).

III.6. Influence du pH :

Le pH est un facteur important pour toute étude d'adsorption du colorant, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption [3-4].

Nous avons étudié l'influence du pH entre 2.0 et 10 sur la quantité d'adsorption du Rouge Congo sur la zéolithe naturelle.

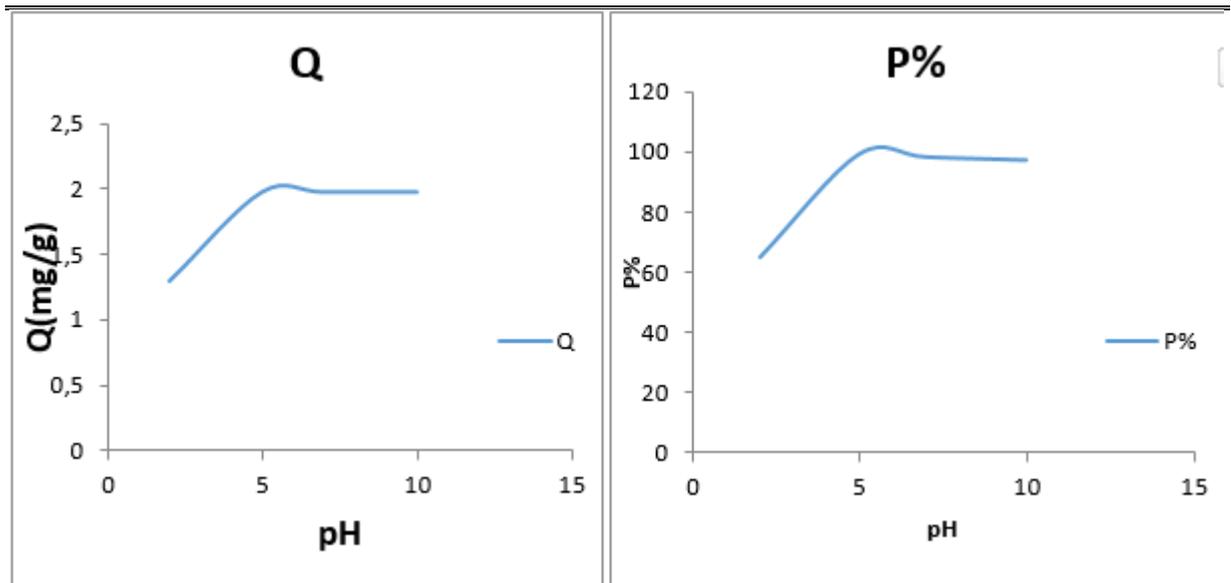


Figure III.6:Influence de pH sur l'adsorption du RC par la zéolithe naturelle.

($m = 2\text{g}$, $C_o = 20\text{ mg/L}$, $T=22. ^\circ\text{C}$, temps de contact = 100 min).

Nous remarquons que la quantité d'adsorption augmente quand le pH augmente jusqu'à ce qu'elle atteigne son maximum (2mg/g) à pH 5. Ensuite, elle devient constante quel que soit le pH de la solution.

Bousid [5].ont rapporté que l'adsorption du colorant anionique orange II par des bentonites modifiés atteint un maximal à pH acide puis elle se diminue en augmentant le pH cela explique qu'à des pH acide la surface des bentonites modifiés est chargée positivement ce qui induit à une interaction avec le colorant anionique.

III.7. Nature de l'adsorbant

Nous avons comparé la capacité d'adsorption de la zéolithe naturelle aux kaolins DD1 et DD3 dans l'adsorption du colorant Rouge Congo dans les mêmes conditions opératoires.

La figure III.7 montre clairement que le DD3 présente une quantité d'adsorption 1.9 mg/g voisine à celle de DD1 (1.8mg/g) et plus importante à celle de la zéolithe 1.6 mg/g. Cependant, le temps d'équilibre est atteint après 100min pour les trois matériaux.

Ces résultats montrent que les kaolins ont plus d'affinité à adsorber le Rouge Congo par rapport à la zéolithe. Ceci est probablement lié à la charge de surface du support accessible au colorant anionique, sa nature utilisée et sa capacité d'échange.

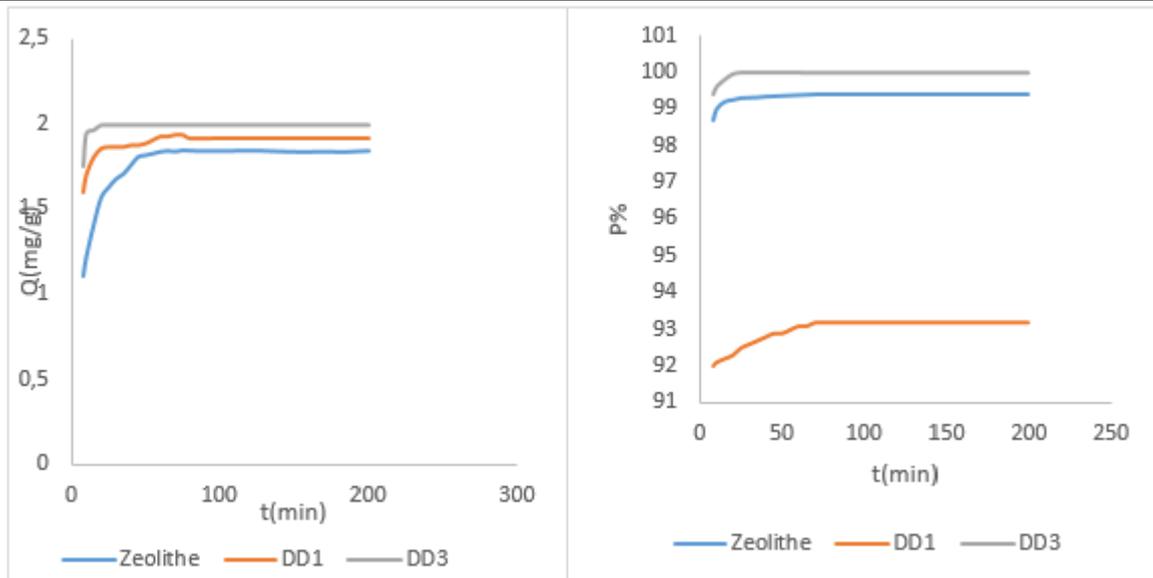


Figure III.7 Influence de la nature d'adsorbant sur l'adsorption ($m = 2\text{g}$, $\text{pH} = \text{libre}$, $C_0 = 20\text{ mg/L}$, $T = 22\text{ }^\circ\text{C}$).

III.8. Influence de la température

La température est un indicateur de la nature de l'adsorption que ce soit un procédé exothermique ou endothermique. A cet effet, nous avons étudié l'influence de la température en utilisant un bain thermostat permettant le maintien de la température à une valeur constante. Les expériences ont été réalisées aux températures : 30°C , $40\text{ }^\circ\text{C}$, 50°C et 80°C avec une masse de zéolithe 2g dans une solution de 200 mL de la solution du Rouge Congo à pH libre.

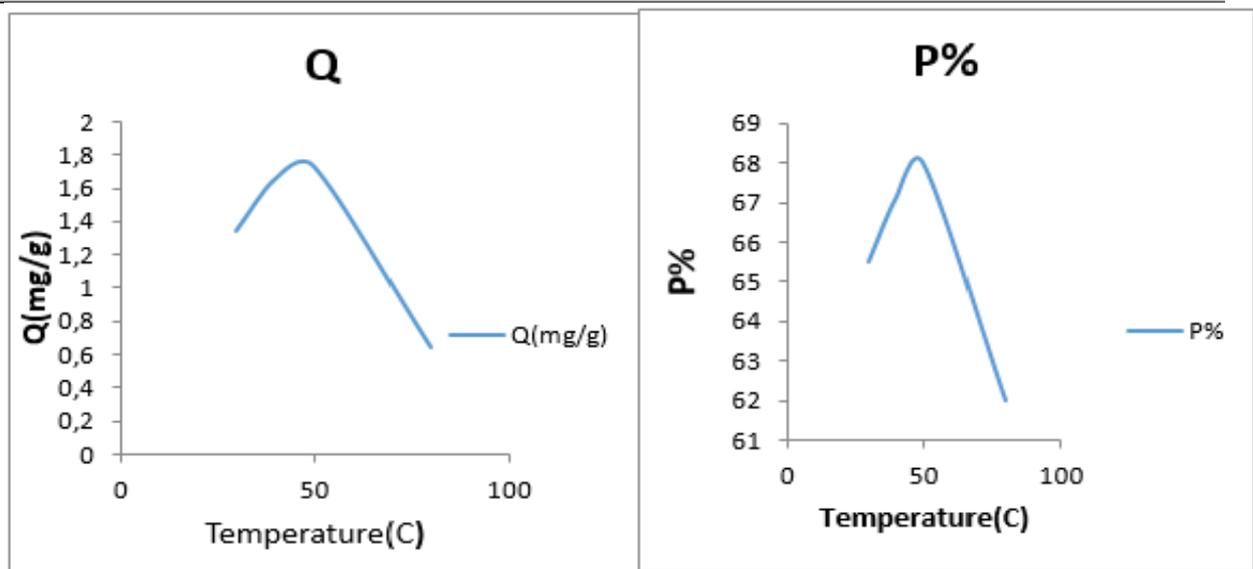


Figure III.8: Influence de la température sur l'adsorption du RC par la zéolithe ($m = 2\text{g}$, $C_0 = 20\text{ mg/L}$, $\text{pH} = \text{libre}$, temps de contact = 100 min)

La figure III.8 montre que la quantité d'adsorption atteint son maximum (1.8mg/g) à 50°C puis elle diminue en augmentant la température. La diminution de la quantité d'adsorption en augmentant la température affaiblit les forces d'attraction d'ordre physique ou chimique ce qui est fréquemment observé dans les phénomènes d'adsorption [6].

III.9. Adsorption sur composite zéolithe/DD3

Les cinétiques d'adsorption du Rouge Congo sur composite zéolithe/ DD3 a été réalisé sur différentes proportions des matériaux zéolithe et kaolin. Les résultats sont présentés dans la figure III.9.

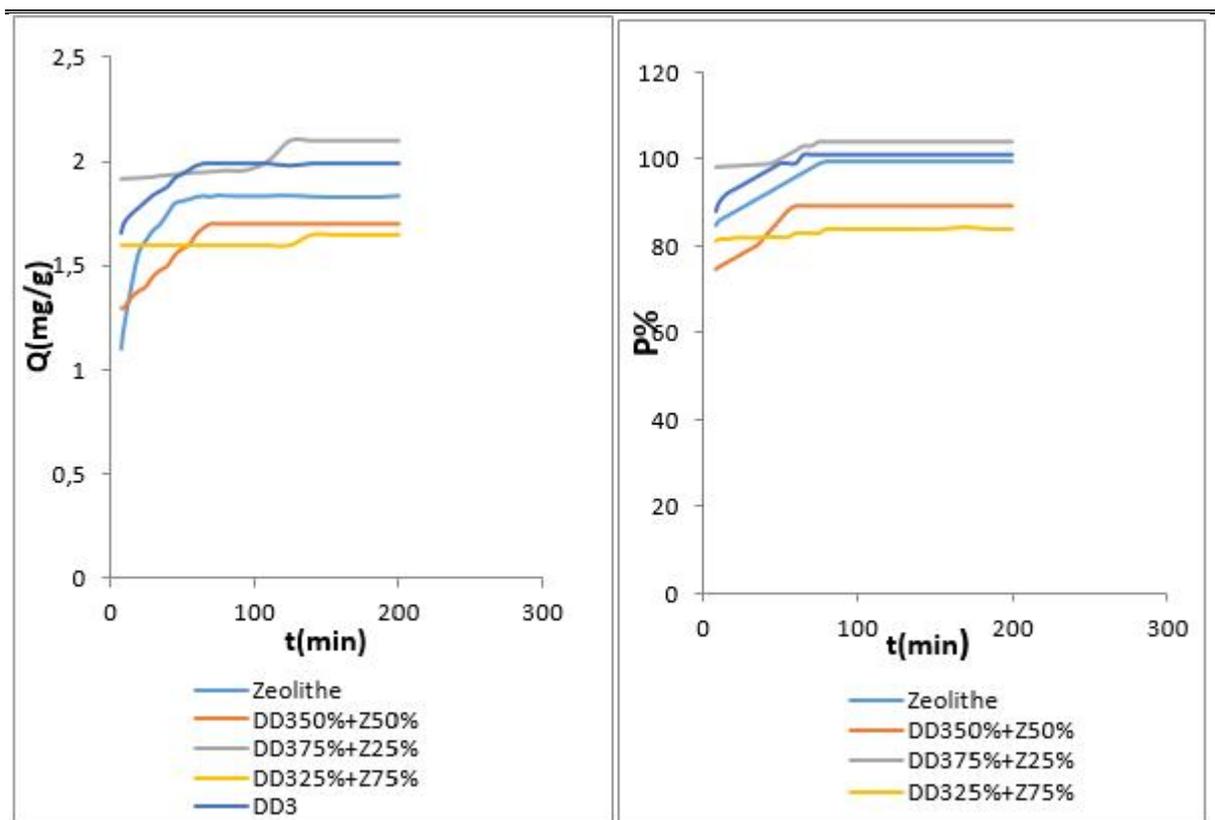


Figure III.9:Influence de la composition du composite zéolithe/DD3 sur l'adsorption du Rouge Congo ($m= 2 \text{ g}$, $\text{pH}=\text{libre}$, $T=22$).

Nous remarquons que la quantité adsorbée ainsi que le pourcentage d'adsorption des composites à différentes proportions augmentent avec le temps. Le processus de la quantité adsorbée en fonction de temps s'effectue en deux étapes. Une première étape qui se caractérise par une adsorption rapide du Rouge Congo dans les premières minutes pour la zéolithe et le composite DD3 75%+ zéolithe 25% après 100 min suivie par une phase plus lente jusqu'à l'atteinte de l'équilibre. Cependant pour les autres composites, la quantité d'adsorption évolue très lentement et maintient la même valeur dès les premières minutes d'adsorption : 1.6 mg/g et 1 mg/g pour DD3 50%+zéolithe 50 % et DD3 25%+zéolithe 75% respectivement.

Par ailleurs, la figure montre que le composite de plus grand pourcentage de DD3 (75%DD3+25% zéolithe) a la plus grande quantité et pourcentage d'adsorption (2.1 mg/g, 100 %). Ceci s'explique par l'effet dominant du kaolin DD3 sur l'adsorption du Rouge Congo et sa grande efficacité autant que bon adsorbant par rapport à la zéolithe naturelle. Ceci montre que l'ajout du kaolin DD3 en grande quantité améliore la capacité d'adsorption de la

zéolithe et il contribue par un nombre de sites actifs qui se trouvent intensément sur le kaolin DD3 par rapport à la zéolithe.

III.10 Adsorption sur composite zéolithe/DD1

Les cinétiques d'adsorption du composite zéolithe /DD1 à différentes proportions des matériaux ont été suivies dans les mêmes conditions que la zéolithe seule.

Les résultats de la figure III.10 montrent que les composites ont la même capacité d'adsorption que la zéolithe naturelle avec une quantité d'adsorption voisine à 1,7mg/g et un pourcentage de rétention du Rouge Congo égal à 98%. Ceci explique que l'ajout du kaolin DD1 n'amorce pas l'adsorption de la zéolithe.

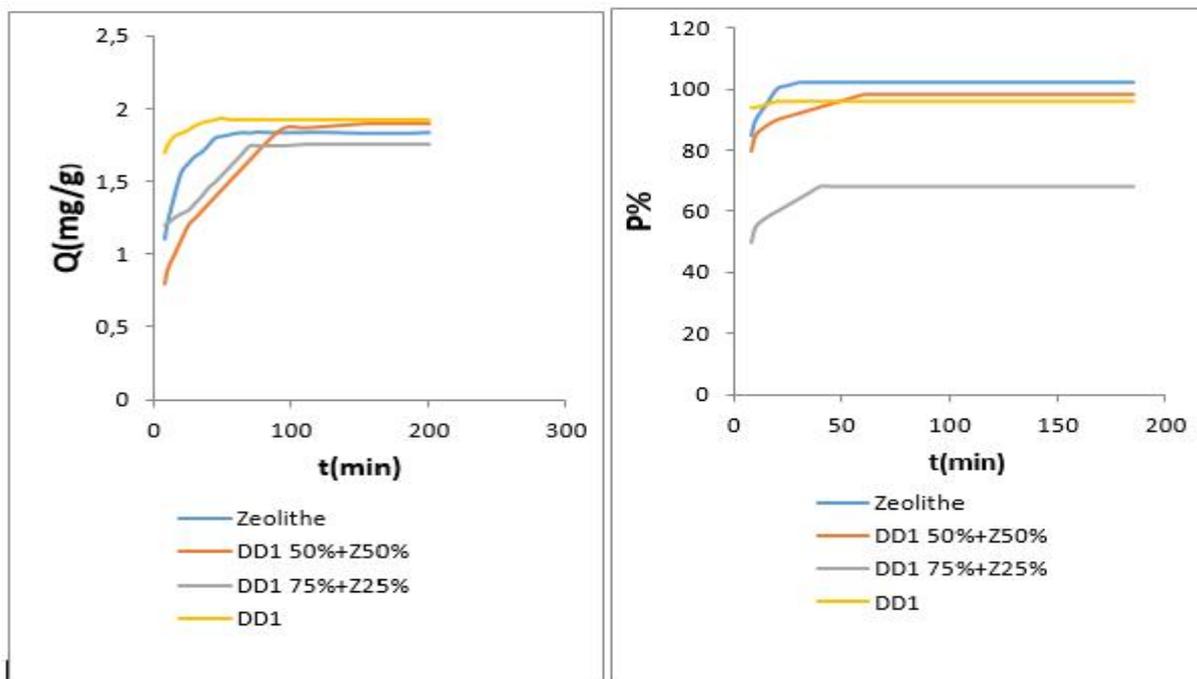


Figure III.10 :Influence de la composition du composite zéolithe/DD1 sur l'adsorption du Rouge Congo (m= 2 g, pH=libre , T=22°C).

III.11. Adsorption sur composite zéolithe/PVP

Nous nous sommes intéressés au composite préparé PVP/zéolithe à la rétention du Rouge Congo. Les résultats de la rétention par le PVP/zéolithe ont été comparés avec celles trouvées par zéolithe naturelle toute seule.

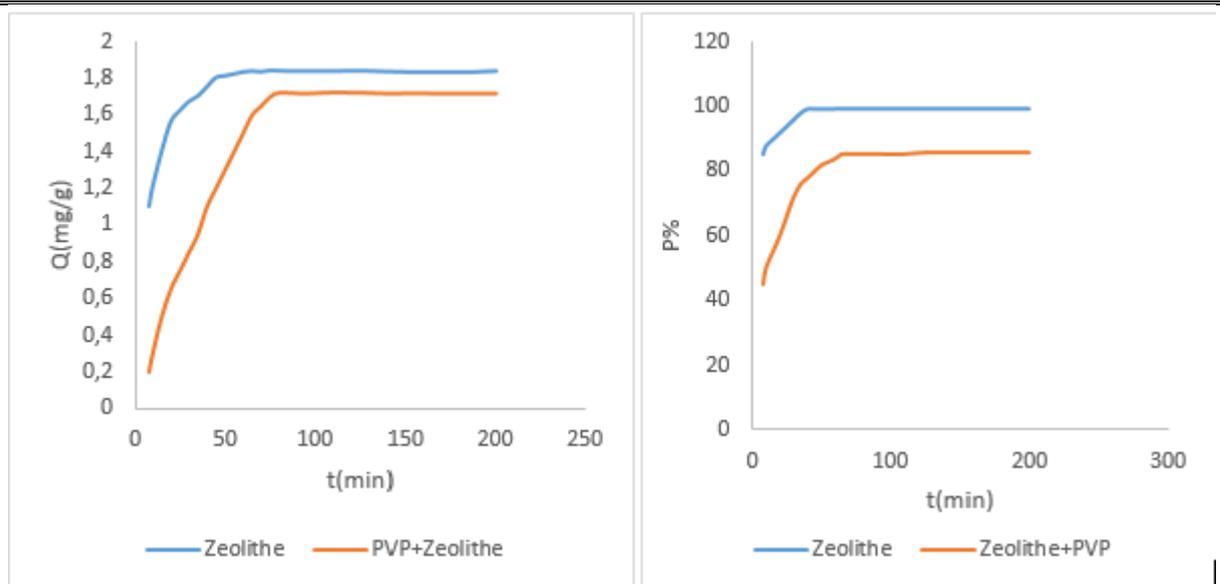


Figure III.11 : Influence de la taille du PVP sur l'adsorption de RC sur zéolithe($m=2C_0 = 20$ mg/L, pH = libre, $T=22C^0$)

Nous constatons d'après la figure III.11 une faible différence d'affinité d'adsorption du colorant Rouge Congo par la zéolithe naturelle seule et le composite de 1.8 mg/g à 1.6 mg/g.

Une rétention lente du Rouge Congo qui augmente de 40% à 80% (0,2mg/g à 1,8mg/g) par le composite PVP/zéolith par rapport à la zéolithe naturelle où son pourcentage de rétention est 100% (1,8mg/g). Le composite du poly (N-vinylpyrrolidone) (PVP) n'améliore pas la capacité d'adsorption de la zéolithe mais la diminue légèrement. Cela s'explique par le blocage des pores de la zéolithe qui empêchent l'accessibilité du colorant.

III.12. Etude thermodynamique

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique, soit Exothermique ou endothermique [7, 8].

La variation ou la transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'enthalpie libre de Gibbs (ΔG°), cette variation dépend de l'état initial et l'état final de $\Delta G^\circ =$ l'enthalpie libre de l'état final - l'enthalpie libre de l'état initial Dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH°) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface de l'adsorbant, et un terme entropique (ΔS°) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide sur la surface [7, 8].

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier l'adsorption chimique de la physisorption. La chaleur d'adsorption ΔH° est donnée par la relation de Van't Hoff :

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

Avec :

$K_c = C_e/C_0$;

K_c : constante d'équilibre.

ΔG° : l'enthalpie libre (KJ.mole⁻¹)

ΔH° : variation de l'enthalpie (cal/mole)

ΔS° : variation de l'entropie (J.mole⁻¹ K⁻¹)

C_e : concentration initial de l'adsorbat

C_0 : concentration à l'équilibre de l'adsorbat

T : température (K)

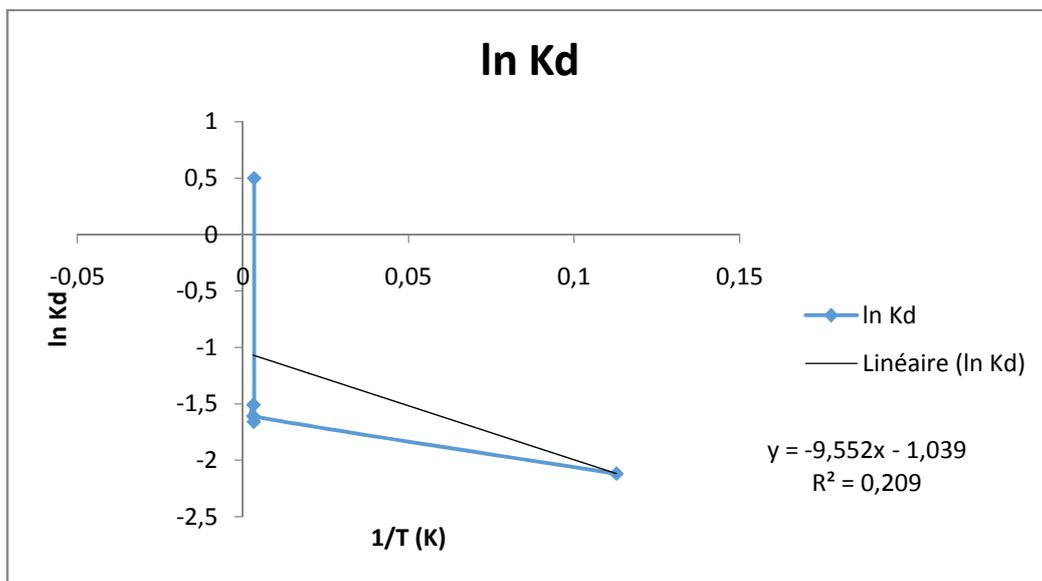


Figure III.12.1. Détermination de l'enthalpie et de l'entropie de l'adsorption du RC sur la zéolithe naturelle.

Le coefficient de distribution de sorption k est défini comme étant le rapport de la quantité de colorant fixé Q (mg.g⁻¹) sur la quantité du colorant restant en solution (mg.cm⁻³). Les paramètres thermodynamiques ; chaleur d'adsorption ΔH° et l'entropie ΔS de la zéolithe naturelle est déterminée graphiquement en portant $\ln k_c$ en fonction de $1/T$, tels que : ΔH°

étant la pente et ΔS ordonnée à l'origine. D'après la Figure III.....nous avons obtenu une droite avec un bon coefficient de corrélation, ce qui nous permet de calculer ΔH° et ΔS° d'adsorption du Rouge Congo sur la zéolithe de Tinebdar.

Les paramètres thermodynamiques sont regroupés dans le tableau III.2 :

Tableau III.2 : Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du RC sur zéolithe de Tinebdar.

	T °(K)	293	303	313	323	353
Zéolithe	Qt (mg/g)	1.835	1.34	1.65	1.73	0.64
	Ln kc	0.50	-1.66	-1.51	-1.61	-2.12
	ΔG° (J/mol)	-1217.41	4179.96	3927.55	1637.31	6218.87
	ΔH° (J/mol)	79.4186				
	ΔS° (J/mol)	-8.6440				

Les résultats tirés du tableau sont :

1/ l'enthalpie ΔH° est positive pour la zéolithe naturelle ce qui indique que le processus d'adsorption du Rouge Congo est un processus endothermique.

2/ L'entropie ΔS° une mesure de désordre. La valeur négative de ΔS° indique un ordre à l'interface zéolithe-solution pendant l'adsorption du Rouge Congo.

3/ Les valeurs de ΔG° sont positives indiquant que le processus d'adsorption est non spontané à des températures élevées.

Il est admis que la chaleur d'adsorption $< 84\text{KJ/mol}$ est attribuée à une adsorption physique alors qu'une chimisorption peut avoir une chaleur qui varie de 84 à 420KJ/mol. Sur cette base, l'adsorption du Rouge Congo sur la zéolithe naturelle est qualifiée de processus physique.

Conclusion Générale

Le travail, faisant l'objet de ce mémoire, est une contribution à la valorisation des zéolithes naturelles et des argiles très abondantes en Algérie, notamment dans l'Est de l'Algérie : zéolithe naturelle Tinebdar et les kaolins de Djebel Debagh « DD3 et DD1 » dans l'élimination du colorant anionique Rouge Congo.

Les résultats obtenus lors de cette étude à l'échelle laboratoire, confirment l'intérêt pratique et économique de l'utilisation des matériaux dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par les colorants. Cette étude nous a permis de dégager des conclusions importantes :

1. La caractérisation par DRX de la zéolithe et les kaolins DD1 et DD3 ont confirmé leur structure microporeuse. Ainsi la présence des raies principales caractéristiques de la mordénite dans la zéolithe de Tinbdar et la kaolinite dans les kaolins DD1 et DD3 respectivement.

2- L'analyse par microscopie électronique à balayage MEB montre une morphologie spécifique à chaque matériau qui permet de distinguer la mordénite du kaolin avec une répartition hétérogène des cristaux. La zéolithe présente une surface poreuse importante avec des grains de tailles semblables.

3. La synthèse des composites de zéolithe à base du kaolin zéolithe/DD3 et zéolithe/PVP (poly (N-vinylpyrrolidone)) ont été caractérisés et ont confirmé la structure du composite présente.

4. La cinétique d'adsorption du colorant Rouge Congo « RC » sur la zéolithe naturelle de Tinebdar et les composites : zéolithe/DD1, zéolithe/DD3, zéolithe/PVP ont montré que la zéolithe modifiée est un bon adsorbant du colorants anionique en solution aqueuse. Il ressort que :

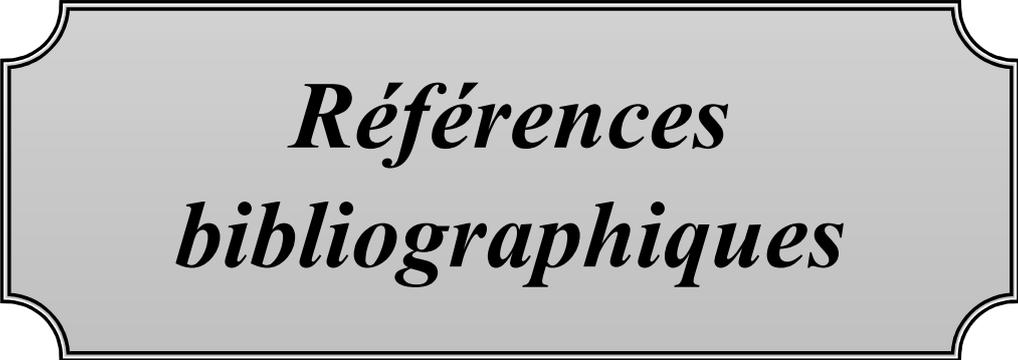
- ✓ La cinétique d'adsorption était assez rapide pour la zéolithe naturelle de Tinebdar avec une élimination rapide dès les premières minutes et un temps d'équilibre atteint après 100 min.
- ✓ Afin de promouvoir le pouvoir adsorbant de la zéolithe naturelle, nous avons pris des composites zéolithe avec kaolins DD à différentes compositions et zéolithe/PVP. Nous avons constaté que la quantité d'adsorption du Rouge Congo augmente considérablement pour le composite zéolithe dopée par le

DD3 montre une capacité d'adsorption plus importante par rapport aux autres matériaux.

- ✓ La cinétique d'adsorption est importante à partir d'un pH =5 pour la zéolithe Tinebdar. Cela veut dire que le pH neutre est favorable à une adsorption efficace sur la zéolithe naturelle.
- ✓ Tous ces éléments démontrent l'excellente capacité de décoloration de la zéolithe mélangée à l'argile DD3 dans des conditions expérimentales bien déterminées.

5.L'utilisation de la zéolithe naturelle et zéolithe mélangée aux kaolins dans un nouveau procès de traitement s'inscrirait dans un cadre de développement durable. Par l'aspect environnemental et sociétal ; mais il faut aussi tenir compte de l'aspect économique et ce fait chercher à utiliser un matériau naturel à proximité afin de réduire les coûts de transport.

L'objectif atteint dans notre travail est triple : diminuer la pollution, valoriser un matériau naturel et recycler les eaux.



*Références
bibliographiques*

Chapitre I

- [1] Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J.D. F. Ramsay, K. S. W. Sing et K. K. Unger : Recommendations for the characterization of porous solids, *Pure and Applied Chemistry* .66, 1739–1758 (1994).
- [2] Dyer (1988), Fleisher et al, (1991).
- [3] Bekkum et al, (1991), Rabo et al, (2001).
- [4] X. Zhang, D. Tang, M. Zhang, R. Yang, Synthesis of NaX zeolite: Influence of crystallization time, temperature and batch molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ on the particulate properties of zeolite crystals, *Powder Technology* , 2013, 235, 322–328.
- [5] H. Tounsi, S. Mseddi, S. Djemel, Preparation and characterization of Na-LTA zeolite from Tunisian sand and aluminum scrap, *Physics Procedia*, 2009, 2, 1065–1074.
- [6] R. Ugal, K. H. Hassan and I.H. Ali, Preparation of type 4A zeolite from Iraqi kaolin: Characterization and properties measurements, *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences, University of Bahrain*. Production and hosting by Elsevier B.V, 2010, Vol. 9, 1-8.
- [7] E. Alver, A. Ü. Metin, Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies, *Chemical Engineering Journal*, 2012, 200–202, 59–67.
- [8] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, John Wiley et Sons (Asia), 2007, 2-3.
- [9] Schlenker, J.L., et al., *Positions of cations and molecules in zeolites with the mordenite-type framework: VIII Dehydrated sodium exchanged mordenite* *Materials Research Bulletin*, Vol. 14(6) 1979. p. 751-758.
- [10] Vaughan, P., *The crystal structure of the zeolite ferrierite*. *Acta Crystallographica*, Vol. 21(6) 1966. p. 983-990.
- [11] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, John Wiley et Sons (Asia), 2007, 2-3.
- [12] D.S. Coombs, A. Alberti, T. Armbruster, G. Artioli, C. Colella, E. Galli, J. D. Grice, F. Liebau, J.A. Metarino, H. Minato “*European Journal of Mineralogy*”, 10 (1998) 1037.
- [13] R.M. Barrer, et P.J. Denny, *J. Chem. Soc.*, (1961) 971.
- [14] R. Aiello, J. B. Nagy, G. Giordano, A. Katovic and F. Testa, Isomorphous substitution in zeolites, *Comptes Rendus de Chimie*, 8 (2005) 321-329.
- [15] Bragg, W.L.; *The Atomic Structure of Minerals*. Cornell University Press, Ithaca, New York (1937).

- [16] Barrer, R.M.; "Hydrothermal Chemistry of Zeolites" academic press, New York (1982).
- [17] Meier, W.M.; "Molecular Sieves" Soc. of Chem. Ind. London (1968) 10.
- [18] Flanigen, E.M.; "In Proceedings of the fifth International Conference of Zeolites", L.V.C Rees Eds.) Naples, Italy, June 2-6, (1980) 760.
- [19] Barrer, R.M., "Molecular Sieves" Soc. of chem. Ind. London (1968) 10.
- [20] Sand, L.B.; Econ. Geol. (1967) 161.
- [21] Freyharett, C.C. Tsapatsis, M.; Lobo, R.F. Balkus Jr., K.J. and Davis, M.E.; Nature 381(1998) 295.
- [22] Smith, J.V., Mineral Soc. Amer. Spec. paper # 1 (1963).
- [23] Fischer, K.F.; Meier, W.M.; Fortsch Mineral 42 (1965) 50.
- [24] Breck, D.W.; "Molecular Sieves Zeolites", Adv. Chem. Ser., Amer. Chem. Soc., Washington DC, 101 (1971) 1.
- [25] I. Chaari, M. Feki, M. Medhioub, J. bouzid, E. Fakhfakh, F. Jamoussi, Adsorption of a textile dye "Indanthrene Blue RS (C.I. Vat Blue 4)" from aqueous solutions onto smectite-rich clayey rock, Journal of Hazardous Materials ,2009 ,172,1623–1628.
- [26] C.R. Melo, H. G. Riella ,N. C. Kuhnena, E. Angioletto, A. R. Meloc, A .M. M.R.d. Rochab, L.d. Silva, Synthesis of 4A zeolites from kaolin for obtaining 5A zeolite through ion exchange for adsorption of arsenic, Materials Science and Engineering B ,2012 ,177,345– 349.
- [27] R. W. Neuzil, US patent, 1971, 362, 6020.
- [28] C. M. Roeseler, S. Kulprathipanja, J. E. Rekoske, U. S International Classification C07C 2,585.
- [29] D. Nibou , S. Amokrane, Catalytic performance of the exchanged Y faujasites by Ce^{3+} , La^{3+} , UO_2^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Tl^+ and NH_4^+ cations in the disproportionation reaction of toluene, C. R. Chimie, 2010 ,13 ,527–537.
- [30] F. M. Mota, C. Bouchy , E. Guillon , A. Fecant , N. Bats ,J. A. Martens, IZM-2: A promising new zeolite for the selective hydroisomerization of long-chain alkanes, Journal of Catalysis ,2013,301 ,20–29.
- [31] V. J. Inglezakis, S. G. Pouloupoulos, Adsorption, Ion Exchange and Catalysis Design Of Operations and Environmental Applications, 2006 ,Elsevier, 33-34.
- [32] M. A. Zanjanchi, S. Sohrabnezhad, Sens. Actuators, B105(2005) 502.
- [33] M. Abrishamkar, F. Bagherfard Kahkeshi, Microporous Mesop. Mater., 167(2013) 51.

- [34] S. Mitchell, J.P. Ramirez; Mesoporous zeolites as enzyme carriers: Synthesis, characterization and application in biocatalysis; Switzerland Catalysis Today 168 (2011) 28-37.
- [35] Fiferi P. G. Pasquali C, Tocco M. G, Domini-Pellerano, I M., Technol. Alimen. 3, (1999) 4.
- [36] A. Aguiar, G. Botelho, A. M. Fonseca, C. I. C. Neves; Antimicrobial activity of faujasite zeolites; Stud. Surf. Sci. Catal.,150 (2011) 106-112
- [37]. B. Imelik, C. Naccache, G. Coudurier, Y. Ben Taarit, J.C. Vedrine, Catalysis by Acids and Bases, Elsevier Science Publishers B.V, 1985, 319.
- [38]. W. Oehme, D. Freude et H. Shmiedel, Phy. Chem, 1974, 255, 566.
- [39]. M. Guisnet et F. R. Ribeiro, Les Zéolithes Un Nanomonde Au Service De La Catalyse, édition EDP Sciences, 2006, 1 – 52.
- [40]. D. PLEE, Zéolithes, Techniques de l'Ingénieur, 249 rue de Crimée 75019 Paris – France 2003, J 667,5-4.
- [41]: S. Caillere. S, Henin, M Rautureau, « Minéralogie des argiles » 2ème Ed. Masson, (1982)
- [42]: Tarek A.T.Aboul-kassim et Bernd R.T.Simoneit, “Pollutant-Solid Phase Interactions”, Ed. Springer, (2001) [32]: Nuclear Energy Agency, “Fluid Flow, Through faults and Faults and Fractures in Argillaceous formation”, Ed. Organisation for Economic Co- operation and Development (1998)
- [43]: R. E White, « Principals and Practice of Soil Science », Ed. Blackweel Publishing, (2005)
- [44]: **MOHAMED REDA BOUDCHICHA**, thèse de doctorat en physique, étude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de kaolin-dolomite, université El-hadj Lakhder Batna, 2010.
- [45]: **BOUAZZA FAYZA**, mémoire de magister, élimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, université Aboubekr Belkaid, Tlemcen, 2012.
- [46]: **IMA, Europe**, Les minéraux industriels façonnent notre univers, Le Kaolin, Association Européenne du Kaolin, Belgique.
- [47]: **ERNOULD Audrey**, thèse de doctorat en Pharmacie, Les vertus de l'orange amer et l'orange doux, Université de Nantes, 2008.
- [48]: Cases, J.M., et al., Methods of Analysing Morphology of Kaolinites: Relations Between Crystallographic and Morphological Properties. Vol. 21. 1986. p. 55-68.
- [49]: Aparicio, P. et al., Mineralogical Interference on Kaolinite Crystallinity Index Measurements. Vol. 47. 1999. p. 12-27.

- [50]:Delineau, T., Les argiles kaoliniques du bassin des Charentes (France): analyses typologique, cristallographique, spéciation du fer et applications. 1994. p. 627
- [51]:Needles, H.L., Textile fibers, dyes, finishes, and processes. A concise guide. 2018.
- [52]:Sen, D., Reference Book On Chemical Engineering. 2005: New Age International (P) Limited, Publishers.
- [53]:Guivarch, E., Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton" : application à la minéralisation des colorants synthétiques. 2004.
- [54].Chouat M. Laboubi F. Etude de l'adsorption du bleu méthylène par charbon actif, Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider-Biskra, Juin 2013.
- [55].Guettari S. Benkhatou K. Elimination D'un Mélange De Colorants Par Les Procédés D'oxydation Avancée, Mémoire De Master, Université des Sciences et de la technologie d'Oran - Mohamed Boudiaf-, 2013/2014.
- [56].Hammami S. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de doctorat, l'université Paris- Est et Tunis el Manar, 12/12/2008.
- [57].Bengrine A. Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane- Bentonite, Mémoire de Magistère, Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, 2011.
- [58].Lamri N. Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Mémoire de Magister, Université Mentouri- Constantine, 02/12/2010.
- [59]. Ben Mansour H. Boughzalaa O. Dradic D. Barilliera D. Chekir-Ghedirab L. Mosratia R. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 24, n° 3, 2011, p. 209-238, 2010.
- [60].Reffas A. Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine-, 5/12/2010.
- [61].Boulal A. Bouachema M. Etude cinétique de la dégradation d'un colorant par oxydation, Mémoire de Master, Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, 2013/2014.
- [62]. Industrie textile, Document de référence sur les meilleures techniques disponibles,
- [63].Lemlikchi W. Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de Co-précipitation, thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri- Tizi Ouzou-, 31/10/2012.
- [64].Bendou S. Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, Mémoire de Magistère, Université M'hamed Bougara-Boumerdes-, 12/2009.

[65] ACADEMIE NATIONALE DE PHARMACIE. Médicament : Produits de santé, Biologie, santé et environnement, 1877.

[66] SEKIRIFA. ML. Etude des propriétés adsorbants des charbons activés issus des noyaux Des dattes. Applications au traitement d'effluent aqueux. Thèse de doctorat. Université BADJI MOKHTAR d'ANNABA, 2013.

[67]. ETIENNE. R, MARIE HANITRINIAINA. R et PIERRE. R. Article, Valorisation Chimique du kaolin dans le traitement des eaux : préparation de nouveaux coagulants minéraux, Reçu (2010), accepté (2011).

[68] BOUTCHICHE.M. Etude de la capacité d'adsorption d'un charbon actif végétal sur le méthyle parabène. Mémoire de Master. Université TAHAR MOULAY de SAIDA, 2018.

[69] MadanimedA (2014). Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite). Mémoire de master en : Génie des procédés, Université Mohamed Khaiderde Biskra, 75 P.

[70] Zahaf F(2017). Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des Polluants. Thèse de doctorat en sciences, université Mustapha Stambouli de Mascara ,243 P.

[71] Yahia oui (2012) .Etude de calcium de l'adsorption des composés phénoliques des Margines d'olives sur carbonate calcuim, hydroxyapatite et charbon actif. Mémoire de magistère, université Mouloud Mammeri de Tizi ousou ,106 P.

Chapitre II

[1] Gao H., Min K., Matyjaszewski K., Macromol. Chem. Phys., 208 (2007).

[2] Vachaud M., Suriano F., Gerbaux P., Coulembier O., Degée P., Flammang R., Dubois P., Macromol Rapid Commun., 28, 2151 (2007).

[3]. Z. Belmri, (2008) Elaboration et caractérisation des matériaux polycristallins à base de Kaolin DD et KT2. Mémoire magister, Constantine.

[4]. Ch. Bich. (2005) Contribution à l'étude de l'activation thermique du Kaolin: Evolution de la structure cristallographique et activité Pouzzolonique. Thèse de Doctorat .Lyon.

[5]. M. Ghayaza. (2012) Réactivité argiles-polluants métalliques : simulation des barrières argileuses des sites de stockages déchets. Thèse de Doctorat ; Orléans.

[6]. M. Harrat. (2007). Contribution à l'amélioration du procédé de Fabrication de la céramique. Etude sur site : unité Mergheb céramique de Touggourt. Mémoire de Magister. Ouargla.

[7]. A.L. Auzende. Techniques analytiques en science de la terre, quelques techniques de la minéralogie. Université de Paris 7-Denis Diderot.

[8] A. Garcia Sanchez, A. Alastuey, X. Querol, Heavy metal adsorption by different minerals application to the remediation of polluted soils, Journal of The Science of the Total Environment 242 (1999) 179-188.

[9] Elaboration de catalyseurs Faujasitiques contenant des cations multivalents dont l'ion Uranyle en vue de l'obtention de solvants aromatiques et d'amines lourdes, Thèse de Magister, USTHB, 1990.

[10] **B. Jha and D.N. Singh**, Basics of zeolite, Fly Ash Zeolite, advanced structural materials, Springer, Hardcover, 2016.

Chapitre III

[1]. G.H. Sonawane, V.S. Shrivastava. (2009) Kinetics of decolourization of malachite green from aqueous medium by maize cob (*Zea maize*): an agricultural solid waste, *Desalination* 247 430–441.

[2].VK.Gupta, I. Ali, VK. Saini, T. VanGerven, B. Van der Bruggen, C .Vandecasteele. Removal of dyes from wastewater using bottom ash. *IndEngChem Res* 44(2005) 3655–3664.

[3]. A. Bousher, X. Shen, R.G.J. Edyvean. (1997) Removal of coloured organic matter by adsorption onto low-cost waste materials. *Water Res* 31:2084–2092.

[4]. KR. Ramakrishna, T. Viraraghavan . (1997) Use of slag for dye removal. *Waste Manage* 17: 483–488.

[5]: Etude de l'aspect physico-chimique des caractéristiques mécaniques d'une argile gonflante bentonite. Bouzid, Farid. Thèse de magister. 1997.

[6]. T Makhoukhi. (2008) Modification de la bentonite par divers sels organiques- Application à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants textiles. Thèse de doctorat, Tlemcen].

[7]. A. Hamouche. (2013) Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels; thèse de Doctorat. Boumerdes.

[8].B. Makhoukhi. (2008) Modification de la bentonite par divers sels organiques- Application à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants textiles. Thèse de doctorat, Tlemcen.