

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

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 :

MEKHANCHA KHAWLA

ZEROUALI BAHYA

Modification du kaolin DD1 en matériaux microporeux et mésoporeux et leur application dans l'adsorption du colorant de teinture « HolColex » .

Sous la Direction de :

Pr . Fatima Zohra MAOUI.

Septembre 2020



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 à remercier très sincèrement Monsieur (Madame) le président(e) de jury
et les membres de jury ayant accepté d'évaluer ce travail .

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

C'est un grand plaisir d'exprimer toute notre gratitude à notre encadreur le professeur
Fatima Zohra MAOUI 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 remerciements à ***Monsieur Tahar DRABLA*** et ***M^{lle} Nadia CHIHEB*** pour leurs
Précieuses aides.

Remerciement spécial adressé à ***Roqiya BOUKHILI*** et ***Aicha Nihed BENOETHMEN***
pour leur aide amicale et leur soutien durant toute cette période
de préparation de mémoire.

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

Merci à tous .



Dédicace

*Je tiens à remercier ALLAH le tout puissant; qui avec
Son aide j'ai pu accomplir mon mémoire.*

J'ai le grand honneur de dédier ce modeste travail:

A l'âme pure de ma mère ... que Dieu le bénisse.

A mon père que Dieu le protège.

A mes chères frères et sœurs

A ceux qui m'ont encouragé et soutenu moralement pendant

Les moments les plus difficiles et durant toute ma vie.

Khawla

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 adorables et agréables parents, mon guide dans ma vie, le symbole de
tendresse ma chère maman : Mme AZIADI et le généreux papa : M. DJAB ALLAH,*

A ma chère sœur et mon cher frère.

Bahya



Sommaire

INRTRODUCTION GENERALE.....	1
-----------------------------	---

CHAPITRE I : ETUDE BIBILIOGRAPHIQUE.

Partie I : Généralités sur les argiles.

Introduction.....	4
I.1 Définition.....	4
I.2 Structure des argiles.....	4
I.3 Famille des argiles.....	5
I.3.1 La kaolinite.....	5
I.3.2 Les montmorillonite.....	5
I.3.3 Les illites.....	6
I.3.4 Les argiles fibreuses	7
I.4 Classification des argiles.....	7

Partie II : Les zéolithes.

II.1 Historique.....	10
II.2 La structure de la zéolithe.....	11
II.3 Propriétés physico-chimique des zéolithes.....	13
a. Les sites acides de Bronsted	13
b. Les sites de Lewis.....	13
II.3.2 Autres propriétés.....	13
II.4 Applications des zéolithes.....	14
II.5 Nouvelles application... ..	17
II.6 synthèse des zéolithes... ..	17
II.6.1 synthèse par voie hydrothermale.....	17
II.6.2 Mécanismes de cristallisation des zéolithes	18

II.6.3 Paramètres déterminant la zéolisation.....	18
II.7 La zéolithe Y.....	20
II.7.1 Faujasite naturelle.....	20
II.7.2 Structure et composition de la zéolithe Y.....	21
II.7.3 Sites cationiques.....	23
II.7.4 Synthèse de zéolithe Y.....	24
II.7.5 Propriétés et application industrielles des zéolithes de type Y.....	24

Partie III : Matériaux mésoporeux M41S.

Introduction	26
III.1 Historique des matériaux mésoporeux M41S.....	26
III.2 La structure des matériaux mésoporeux M41S.....	27
III.3 synthèse des matériaux mésoporeux	27
III.4 Les tensioactifs.....	29
III.5 Comportement des surfactants en solution aqueuse.....	30
III.5.1 Effet de la concentration et de la température.....	30
III.5.2 Effet de la nature du surfactant.....	31
III.5.3 Effet de contre cation.....	31
III.6 Application des matériaux mésoporeux.....	31

Partie IV : Adsorption et colorants.

IV.1 Adsorption.....	32
IV.1.1 Définition.....	32
IV.1.2 Différentes types d'adsorption.....	32
a. L'adsorption physique.....	32
b. L'adsorption chimique.....	33
IV.1.3 Interface d'adsorption.....	33

IV.1.4 Description du mécanisme d'adsorption.....	33
IV.1.5 Principaux facteurs influençant l'adsorption.....	34
IV.1.6 Classification des isotherme d'adsorption.....	36
IV.2 Colorants.....	37
IV.2.1 Définition.....	37
IV.2.2 Classification des colorants.....	38
a. Classification chimique.....	38
b. Classification tinctorial.....	40
IV.2.3 La toxicité des colorants.....	42
IV.2.4 Utilisations et applications des colorants.....	42
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE.....	44

CHAPITRE II : ETUDE EXPERIMENTALE.

Partie I : Synthèse des adsorbants.

Introduction.....	48
I.1 Traitement d'argile.....	48
I.1.1 Description de l'argile étudiée.....	48
I.1.2 Traitement préliminaire.....	48
I.2 Synthèse de la zéolithe Y à partir d'une source naturelle.....	49
I.3 Synthèse des matériaux mésoporeux.....	51

Partie II : caractérisation du kaolin DD1.

II.1 Analyse chimique.....	54
II.2 Observation par MEB.....	54
II.3 Composition minéralogique.....	55
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE.....	56

Conclusion Générale.....	57
---------------------------------	-----------

Liste des figures

CHAPITRE I

Figure I.1 : Schéma d'un feuillet élémentaire phyllosilicate.....	4
Figure I.2 : Représentation schématique de la structure de kaolinite.....	5
Figure I.3 : Représentation schématique de la structure de montmorillonite.....	6
Figure I.4 : Représentation schématique de la structure de l'illite.....	6
Figure I.5 : Schéma de la structure des minéraux argileux fibreux.....	7
Figure I.6 : Représentation schématique de type 1 :1(kaolinite).....	8
Figure I.7 : Représentation schématique d'une structure phyllosilicate de type T-O-T.....	8
Figure I.8 : Représentation schématique de type 2 :1 :1.....	9
Figure I.9 : Minéraux argileux interstratifiés régulier et irrégulier.....	9
Figure I.10: Enchaînement des tétraèdres SiO_4 et AlO_4	11
Figure I.11: Schéma des domaines d'application des zéolithes.....	16
Figure I.12: Schéma de la synthèse des zéolithes.....	18
Figure I.13: Faujasite naturelle.....	21
Figure I.14: Structure de la zéolithe Y.....	22
Figure I.15: Empilement des motifs sodalites et emplacement des sites cationique Dans la zéolithe Y.....	23
Figure I.16: Principalement famille de solide poreux.....	26
Figure I.17: Structure des matériaux mésoporeux.....	27
Figure I.18: Schéma simplifié de la synthèse des matériaux mésoporeux.....	28
Figure I.19: Schéma simplifié de la synthèse des matériaux avec 3 intermédiaire possible.....	29

Figure I.20: Schéma des différents type de tensioactifs.....	30
Figure I.21: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.....	32
Figure I.22: Configuration possible de l'interface.....	33
Figure I.23: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	34
Figure I.24: Classification des isothermes d'adsorption.....	37
Figure I.25: Formule chimique d'azoïque.....	39
Figure I.26: Formule chimique d'Anthraquinone.....	39
Figure I.27: Formule chimique d'indigoïdes.....	40
Figure I.28: Formule développée du Bleu Capri.....	40
Figure I.29: Formule développée du rouge Congo.....	41
Figure I.30: Structures moléculaires de colorants à complexes métallifères 1 :2.....	42

CHAPITRE II

Figure II.1: Traitement préliminaire du kaolin DD1.....	49
Figure II.2: Schéma de synthèse de la zéolithe Y.....	50
Figure II.3: Protocole expérimental de la synthèse du matériau mésoporeuxMCM41.....	52
Figure II.4: La synthèse du matériau MCM41.....	53
Figure II.5: Micrographie des grains de kaolin.....	54
Figure II.6: Diffractogramme des RX du DD1.....	55

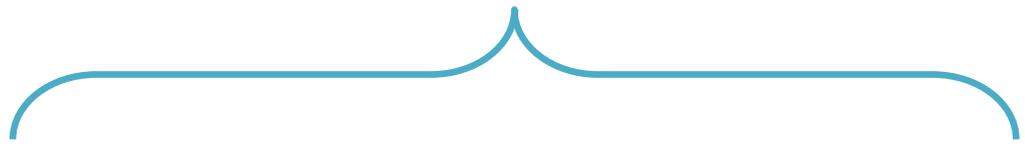
Liste des tableaux

CHAPITRE I

Tableau I.1: Origine de quelque codes structuraux des zéolithes.....	10
Tableau I.2: Principale caractéristique structural de zéolithes les plus Utilisé...	14
Tableau I.3: Principalement applications des zéolithes dans l'échange ionique..	16
Tableau I.4: Nombre et position des sites cationiques.....	24
Tableau I.5: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	36

CHAPITRE II

Tableau II.1: Composition chimiques des kaolins DD1.....	54
---	----



Résumé

Abstract



Résumé :

Ce travail a pour objectif l'étude de l'élimination d'un polluant organique par le processus d'adsorption. De ce fait l'utilisation des argiles locales a un intérêt économique et environnemental important.

Ainsi notre recherche s'est focalisée sur la synthèse d'un matériau mésoporeux de type M41S de forme hexagonale (MCM41) et une zéolithe de type Y à partir du kaolin DD1 source d'aluminosilicate. Le traitement chimique du kaolin et la calcination permettent d'obtenir des matériaux avec des tailles de pores et des surfaces encore plus grandes que celle du matériau de départ (matériaux parent).

Dans l'objectif de contrôler aux mieux les propriétés texturales et structurales des matériaux, de nombreuses techniques de caractérisation ont été employées pour qualifier et quantifier matériaux nanoporeux.

Le processus d'adsorption est appliqué sur un colorant acide « HolColex » pour valoriser la capacité de rétention sur les matériaux microporeux et mésoporeux.

Mots clés :

Kaolin DD1 ; Zéolithe Y ; MCM-41 ; Adsorption ; colorant acide.

Abstract:

The objective of this work is to study the elimination of an organic pollutant by the adsorption process. Therefore the use of local clays has an important economic and environmental interest.

Thus our research has focused on the synthesis of a mesoporous material of type M41S in hexagonal shape (MCM41) and a type Y zeolite from kaolin DD1, a source of aluminosilicate. The chemical treatment of kaolin and calcination results in materials with even larger pore sizes and surface areas than that of the starting material (parent materials).

In order to better control the textural and structural properties of materials, many characterization techniques have been used to qualify and quantify nanoporous materials.

The adsorption process is applied to an acid dye "HolColex" to enhance the retention capacity on microporous and mesoporous materials.

Keywords:

Kaolin DD1; Zeolite Y; MCM-41; Adsorption; acid dye.

Le prophète Mohamed ; que Dieu bénisse ; a dit :

*«Celui qui mène un chemin pour le savoir ; Dieu lui facilite un
Chemin pour le paradis»*

« Le commencement de toutes les sciences ;

C'est l'étonnement de ce que les choses sont ce qu'elles sont»

Aristote in la Métaphysique



Introduction générale



Introduction générale

La vie devient de plus en plus désagréable car nous vivons à une époque et dans un monde particulièrement pollué. L'un des plus grands dangers guettant l'homme.

L'eau a toujours figure au premier plan des ressources naturelles primordiales pour la vie de l'Homme. Elle peut être considérée comme produit commercial, elle doit être classée comme un patrimoine universel qui doit être protégée, défendue et traité comme tel. Elle est une ressource vitale pour l'homme, sa survie, sa santé, son alimentation, elle l'est également pour ses activités agricoles, économique et la qualité de son environnement en dépend étroitement. Cependant elle est le réceptacle universel de tout type de pollution [1].

Dans le cadre de « mieux produire et moins polluer » il y a une tendance envers l'application des matériaux à base d'argiles, déjà utilisés dans des pays plus développés. Elles sont considérées primordiales pour la synthèse des matériaux avancés dans l'industrie utilisés comme source d'aluminosilicate. Ces dernières représentent une bonne alternative par leurs propriétés physico-chimiques, leur activité et leurs disponibilité. La modification chimique et thermique de la kaolinite a été étudiée par Panda et al. [2]. En premier lieu, pour être utilisés comme adsorbants et supports catalytiques.

Cependant, Les matériaux poreux présentent un grand nombre de cavités. L'existence de ces cavités crée une surface interne importante. Il en résulte une grande surface par unité de volume. On distingue ainsi :

- les matériaux microporeux, qui possèdent des pores de taille inférieure à 2 nm et dont font partie les zéolithes.
- les solides macroporeux dont les pores mesurent plus de 50 nm.
- les matériaux mésoporeux qui constituent une catégorie intermédiaire [3].

Les zéolithes sont des matériaux très répandus dans un grand nombre d'applications. Ce sont des minéraux naturels ou synthétiques utilisés à grande échelle dans l'industrie chimique moderne de la pétrochimie à l'agrochimie en passant par les détergents et la purification de l'eau. D'autres matériaux de type silicique mésoporeux M41S possédant des surfaces spécifiques très élevées (de l'ordre de 1000 m²/g) et des tailles de pores uniformes avec des ouvertures de taille supérieure à celle de la zéolithe, dans le domaine mésoporeux ont suscité un énorme intérêt dans la communauté scientifique [4, 5]. De par la taille de leurs pores, de telles structures devaient présenter les propriétés remarquables liées à l'échelle nanométrique tout en complétant le domaine d'application.

Pour le grand public, un effluent coloré est obligatoirement pollué et dangereux. Chaque année et d'après notre Ministère de l'Environnement plus de 100 millions de m³ d'eaux usées contenant des colorants ont été rejetés en Algérie. Le danger des colorants réside dans leur accumulation dont résultent des conséquences graves sur les écosystèmes et par la suite sur la santé de l'homme [6].

Introduction Générale

En fait, les recherches actuelles sont orientées vers des procédés de traitement efficaces mais de faible coût et l'adsorption apparaît comme une méthode de choix parmi les différentes méthodes utilisés [7][8].

La thématique de ce travail est basée sur deux parties importantes :

1/ La synthèse des matériaux zéolitiques issus de source naturelle et choisis pour leurs propriétés physico-chimiques. Dans notre étude nous synthétisons pour la première fois la synthèse des zéolites Y en utilisant le kaolin algérien DD1 extrait du Djebel Debagh, (Guelma, Algérie) comme source de silicium et d'aluminium.

2/ La synthèse des matériaux mésoporeux type MCM-41 en utilisant le kaolin DD1 comme source de silicium et d'aluminium en tenant en considération la variation du Ph et la température de synthèse.

Dans ce contexte, le travail intitulé «**Modification du kaolin DD1 en matériaux microporeux et mésoporeux et leur application dans l'adsorption du colorant de teinture HolColex** » est divisée en deux chapitres:

Chapitre I : Constituée d'une synthèse bibliographique, qui contient quatre parties :

- ❖ Des rappels sur les argiles, leurs structures et leurs classifications.
- ❖ Description des zéolites plus particulièrement la zéolithe Y, leurs propriétés et leurs applications.
- ❖ Un rappel détaillé sur les matériaux mésoporeux notamment la MCM41.
- ❖ Des définitions du phénomène d'adsorption et les colorants textiles.

Chapitre II : La partie expérimentale est consacrée à la synthèse de deux matériaux microporeux et mésoporeux à base du kaolin DD1 : la zéolithe Y et la MCM41.

En dernier, nous clôturons ce travail par une **conclusion générale**.

Nous n'avons pas eu la possibilité d'achever toutes les synthèses des nanomatériaux ainsi leurs caractérisations en raison du confinement imposé par la propagation du COVID-19.

Références bibliographiques:

- [1]. M.S. Methri. Elimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées, par des procédées mixtes. Cas de la STEP Est de la ville de Tizi-Ouzou. Thèse de Doctorat. Tizi-Ouzou. (2012)
- [2]. A.K. Panda, B.G. Mishra, D.K. Mishra, R.K. singh, Colloids surf A : Physicochem. Eng. Aspects (2010).
- [3]. J. Rouquerola, D. Avnir, D.H. Everett, C. Fairbndge, M. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing and K.K. Unger, Guidelines for the Characterization of Porous Solids, Studies in Surhce Science and Catalysis, Vol. 87,1-9, (1994).
- [4]. C.T.Kresge , M .E.Leonowickz ,W. J. Roth , J.C. Vartuli and J.S.Beck, Nature., **359** (199S2) 710
- [5]. J.S.Beck , J.C. Vartuli , W. J. Roth , M .E.Leonowickz , C.T.Kresge , K.D .Schmitt, C.T.W.Chu , D.H.Olson ,E.W.Sheppard, S.B.McCullen, J.B. Higgins, J.Lshlenker, J.Am.Chem.Soc., **114** ,10834 (1992)
- [6]. B. Benguella. Valorisation des argiles Algériennes application à l’adsorption des colorants textiles en solution. Thèse de Doctorat de l’Université de Tlemcen. (2009)
- [7]. K Koriche. et al., Efficient and ecological removal of anionic pollutants by cationic starch-clay bionanocomposites ,science of advanced materials, Vol 5 . 994 –1005,(2013).
- [8]. E .Padilla-Ortega., et al.Ultrasound assisted preparation of chitosan-vermiculite bionanocomposite foams for cadmium uptake”,Applied Clay Science. Vol 130 p.40–49 , (2016).



Etude Bibliographique



Introduction :

Ce premier chapitre présente une synthèse bibliographique sur les matériaux microporeux et mésoporeux de type zéolithe et M41S. Le processus de traitement utilisé lors de cette étude qui est l'adsorption sera aussi définie par une description des différents types de colorants utilisés en industrie et notamment ceux de l'industrie de teinturielle.

I.1. Définition :

Les minéraux argileux sont des substances cristallines qui tirent essentiellement leurs origine de l'altération chimique de certains minéraux composant les matériaux parents ou la roche dont les caractéristiques sont présentées ci-après, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2\mu\text{m}$). En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse [1].

I.2. Structure des argiles :

Les particules d'argile selon la figure I.1 sont formées d'un empilement de feuillets qui sont constitués par l'association de deux unités structurales de base, ces feuillets sont formés par la juxtaposition des couches structurales tétraédriques (silice) et octaédriques (aluminium). Les couches structurales sont à leur tour formées d'unités structurales de base par empilement d'ions ou d'hydroxydes en disposition hexagonale ou compacte [2].

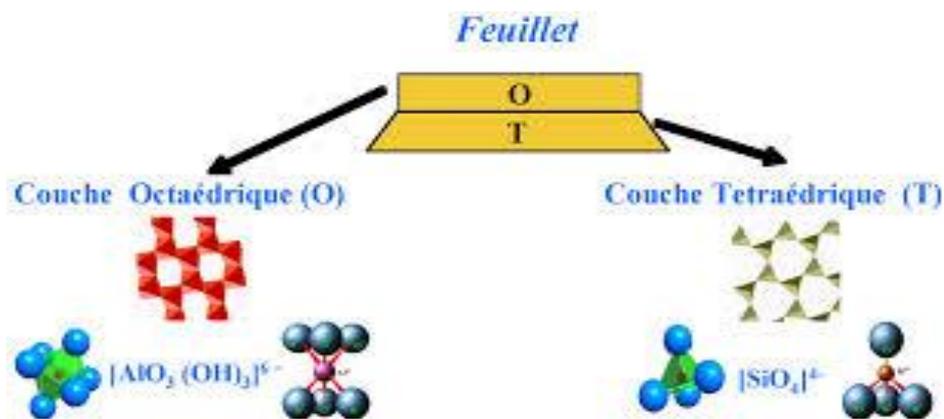


Figure I.1 : Schéma d'un feuillet élémentaire d'un phyllosilicate.

I.3. Familles des argiles:

L'épaisseur et les propriétés physiques des feuillets permettent de distinguer les diverses familles d'argiles caractérisées par des propriétés différentes. On peut distinguer quatre grandes familles [1] :

I.3.1. La kaolinite (1/1, d=7Å°) :

De formule de base : $n [Si_2 Al_2 O_5 (OH)_4]$, la plus pauvre en silice à deux couches ; couche tétraédrique et couche octaédrique. Il est qualifié de **T-O** ou de type **1:1**. Son épaisseur est d'environ 7 Å [3].

La représentation schématique de la kaolinite est donnée dans la **Figure I.2** Dans le feuillet élémentaire, une couche de $Al(OH)_6$ octaédrique disposée au-dessus de chaque couche de SiO_4 tétraédrique. Cela signifie que les kaolinites présentent une teneur élevée en alumine ($Al_2 O_3$) qui peut atteindre 35 à 38% dans le cas d'argile réfractaire de bonne qualité. Formule chimique : $Si_4Al_4O_{10}(OH)_8$

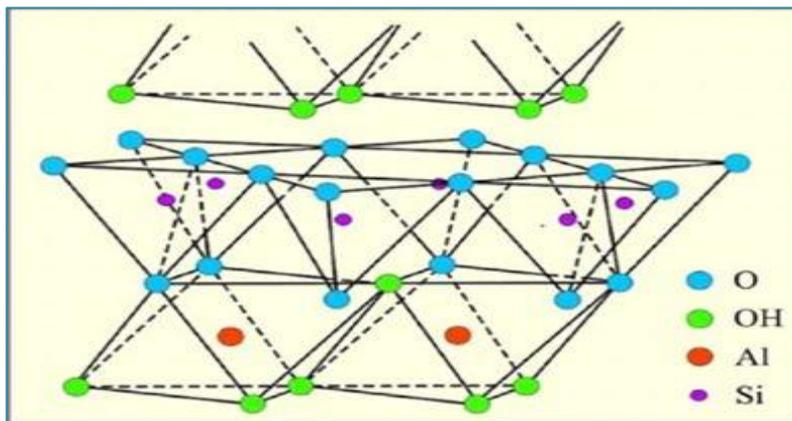


Figure I.2 : Représentation schématique de la structure de kaolinite [4].

I.3.2. Les montmorillonites (2/1, d=10Å°):

Ce sont des phyllosilicates de formule de base : $4SiO_2Al_2O_3 \cdot 2H_2O$, plus riches en silice que la kaolinite; l'adsorption d'eau et la fixation de cations sont donc très marquées [5]. Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å [6].

Chapitre I : Etude Bibliographique

Partie I : Généralistes sur les argiles

La montmorillonite fait partie des smectites, correspondant à un feuillet à 3 couches d'épaisseur 10 Å avec des substitutions au sein de la couche octaédrique où Al^{3+} est remplacé par Mg^{2+} . La capacité d'échange cationique (CEC) élevée varie de 100 à 130 meq/100g d'argile calcinée à 900°C [5]. La formule chimique de la montmorillonite : $(\text{OH})_4 \text{Si}_8 (\text{Al}_{3,34} \text{Mg}_{0,66}) \text{O}_{20}, n\text{H}_2\text{O}$

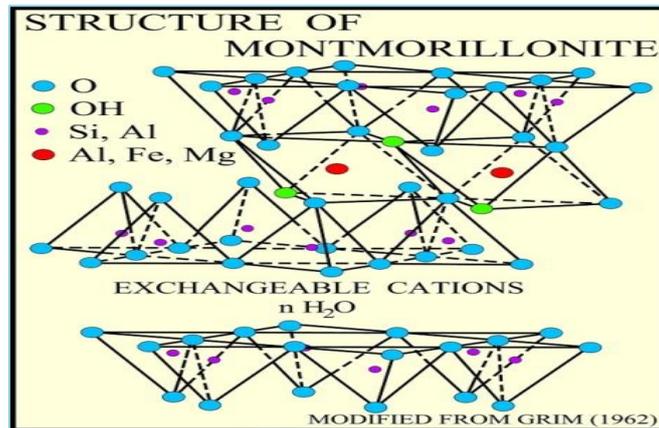


Figure I.3 : Représentation schématique de la structure de la montmorillonite.

I.3.3. Les illites (2/1, d=10Å):

Les illites sont des silicates micacés à 3 couches; au-dessus et en dessous de chaque couche d' $\text{Al}(\text{OH})_6$ octaédrique se trouve une couche de SiO_4 tétraédrique. Ce groupe comprend plusieurs types d'argiles, également riche en silice, et ses propriétés sont intermédiaires entre celles des deux familles précédentes (Figure I.2, I.3).

Les cristaux peuvent être de grande taille et le motif d'une maille élémentaire est formé d'un feuillet de 10 Å. la composition chimique approchée d'une illite est : $[\text{Si}_{3,4} \text{Al}_{0,6}] [\text{Al}_2] \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \text{K}_{0,6}$ [7].

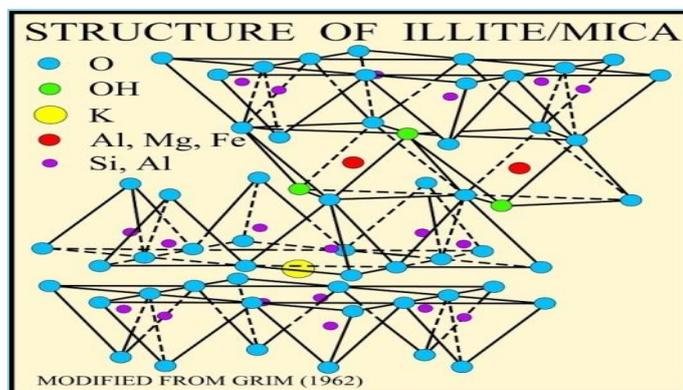


Figure I.4 : Représentation schématique de la structure de l'illite.

Chapitre I : Etude Bibliographique

Partie I : Généralistes sur les argiles

I.3.4. Les argiles fibreuses:

On distingue deux principales familles (**Figure I-5**) [8].

La famille des palygorskites (appelée aussi attapulgite) où l'empilement des deux plans discontinus fait apparaître un ruban à cinq octaèdres. Les particules ont la forme d'aiguilles rigides. Sa formule idéale se présente comme : $\text{Si}_8 \text{O}_{20} \text{Al}_2 \text{Mg}_2 (\text{OH})_2 (\text{H}_2\text{O})_4$.

La famille des sépiolites où l'empilement des deux plans discontinus fait apparaître un ruban à huit octaèdres. Les particules ont la forme de fibres flexibles. La sépiolite est purement magnésienne; sa formule idéale est : $\text{Si}_6 \text{Mg}_4 \text{O}_{15}(\text{OH})_2 6 \text{H}_2\text{O}$.

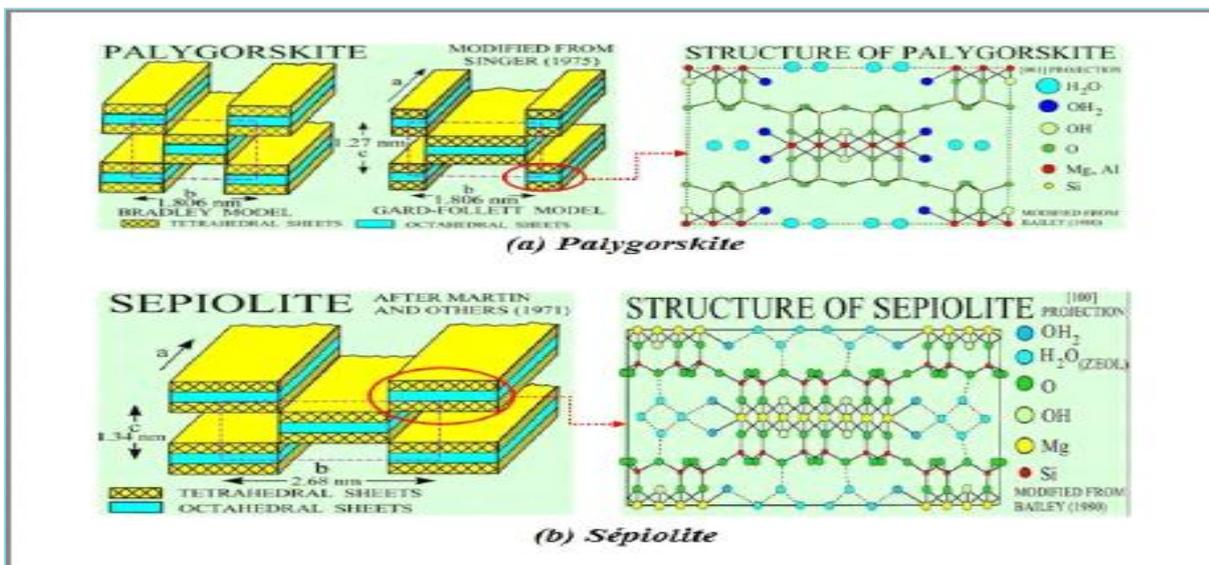


Figure I-5 : Schéma de la structure des minéraux argileux fibreux: (a) palygorskite et (b) sépiolite montrant des rubans formés de pseudo-feuillets 2/1 (ou TOT) de deux couches tétraédriques (T) prenant en sandwich une couche octaédrique (O). Les rubans sont connectés par les oxygènes apicaux des couches tétraédriques [4].

I.4. Classification des argiles:

On peut distinguer plusieurs types d'argiles caractérisées par des propriétés différentes et dont la classification est principalement basée sur des notions structurales: le nombre de couches octaédriques et tétraédriques. Certaines voient leurs minéraux s'organiser en feuillets, d'autres en fibres. On distingue ainsi 4 groupes [7, 5].

Chapitre I : Etude Bibliographique

Partie I : Généralistes sur les argiles

I.4.1. Minéraux type 1:1 (ou T-O) (kaolinite, Halloysite, Dombasite, ...)

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å (**Figure I.6**)

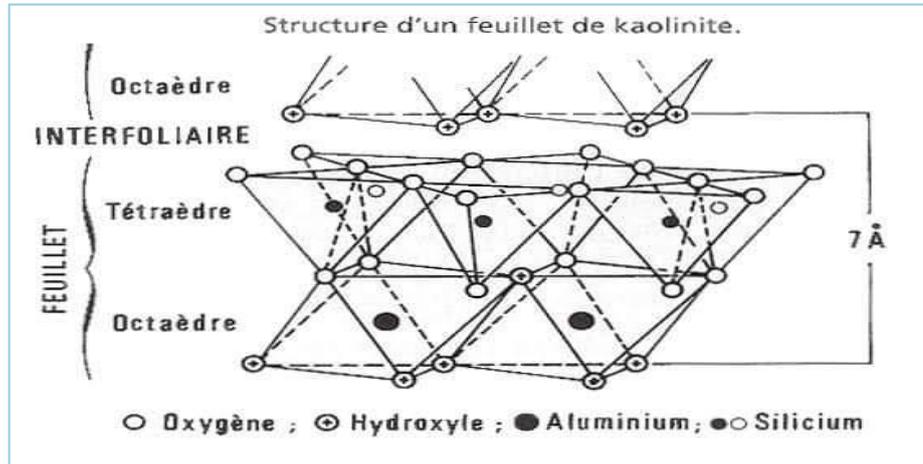


Figure I.6 : Représentation schématique de type 1 :1 (kaolinite).

I.4.2. Minéraux type 2:1 (ou T-O-T): (Pyrophyllite, illite Montmorillonite, Saponite,...)

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche Octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å (**Figure I.7**).

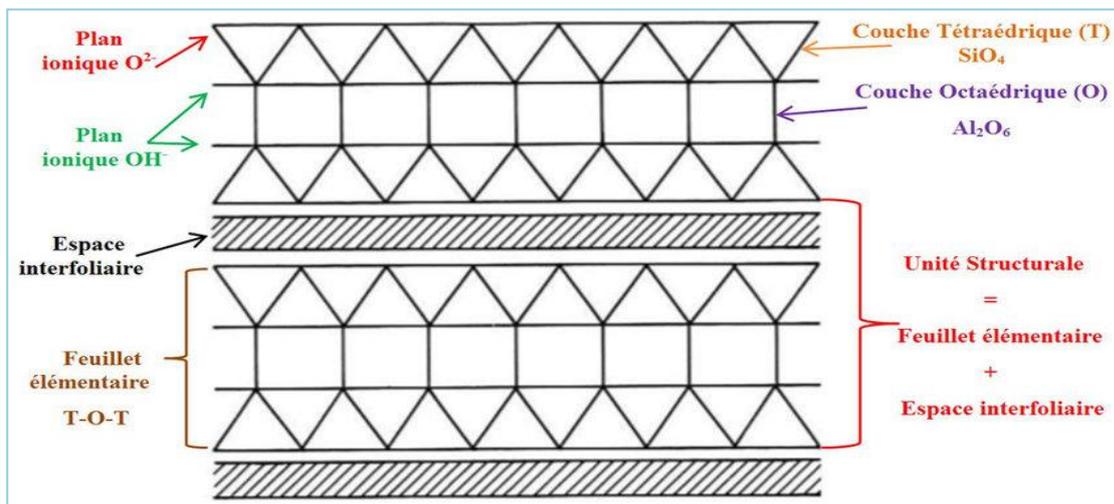


Figure I.7 : Représentation schématique d'une structure phyllosilicate de type T-O-T.

Chapitre I : Etude Bibliographique

Partie I : Généralistes sur les argiles

I.4.3. Minéraux type 2:1:1 (ou T-O-T-O) (Chlorites):

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires.

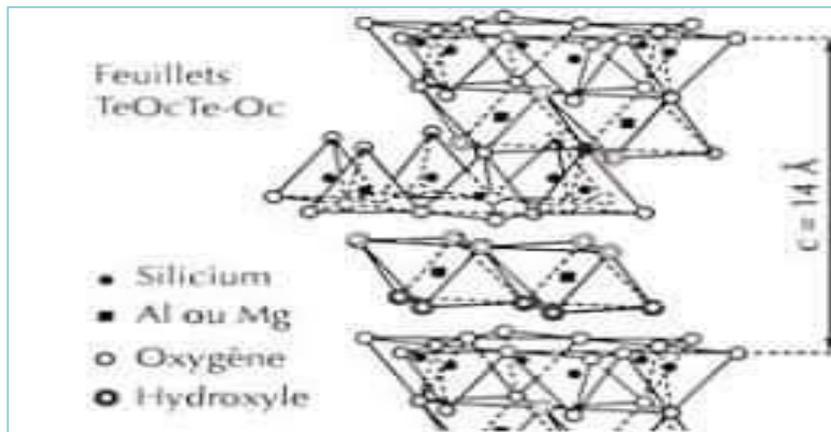


Figure I.8 : Représentation schématique de type 2 : 1 : 1.

I.4.4. Minéraux inter stratifiés:

L'épaisseur du feuillet est variable. Les minéraux interstratifiés résultent de l'empilement de feuillets de divers minéraux argileux (deux ou plus) de manière régulière ou irrégulière. Les interstratifiés d'illites/smectites sont les plus couramment rencontrés (Figure I.9)

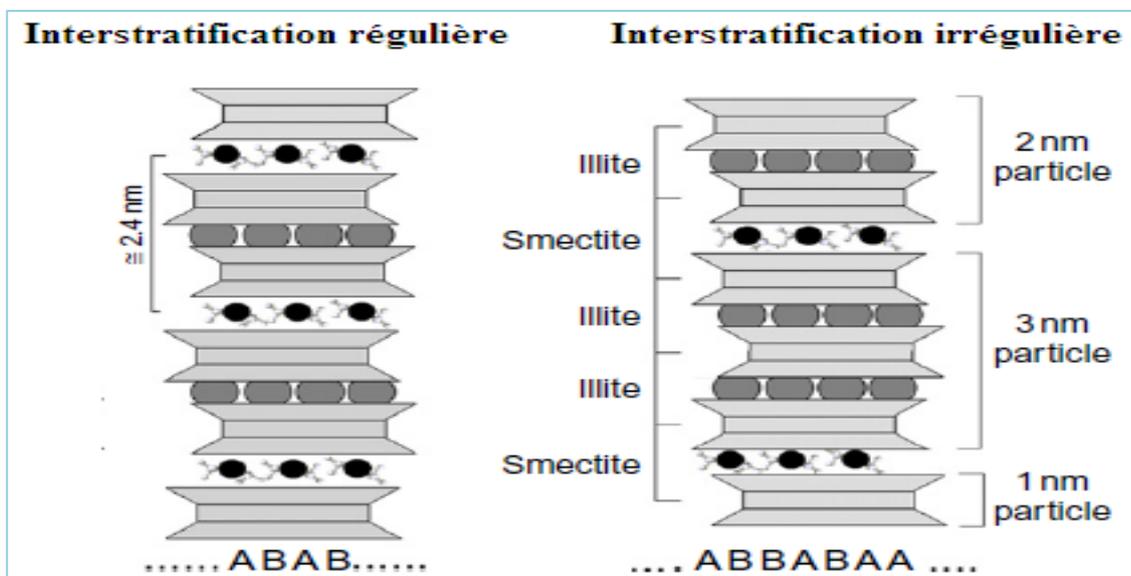


Figure I.9 : Minéraux argileux interstratifiés régulier et irrégulier

II.1 Historique :

Les zéolites sont des solides microporeux cristallins dont le diamètre des pores est inférieur à 20 Å (d'après la nomenclature de l'IUPAC). La notion de zéolites fut évoquée pour la première fois en 1756 par le minéralogiste Suédois Cronstedt [9] dont l'attention fut attirée par la propriété particulière de ces minéraux de dégager d'importantes quantités de vapeur d'eau sous l'effet du chauffage, donnant l'impression d'être en ébullition. Il les nomma ainsi, littéralement "pierre qui bout", du grec "zéo" (bouillir) et "lithos" (pierre). Un nombre considérable d'études sur les zéolites est présenté dans la littérature et un grand nombre de publications et brevets ont été établis.

Les zéolites naturelles sont rares et sont généralement contaminées à divers degrés par d'autres minéraux métalliques, du quartz ou d'autres zéolites. Elles ont des compositions et des propriétés variables selon l'origine du minerai. Pour cette raison, les zéolites naturelles sont exclues de beaucoup d'applications industrielles où l'uniformité et la pureté sont essentielles. Les zéolites synthétiques présentent l'avantage d'être très pures et de structure uniforme. Ces paramètres sont extrêmement importants pour certaines applications telles que les utilisations catalytiques dans l'industrie pétrolière [10].

Tableau I.1 : Origine de quelques codes structuraux des zéolites.

Code structural	Abréviation	Nom complet	Type
BEA	BEA	Béta	synthétique
EMT	EMC-2	Elf Mulhous chimie-Two	synthétique
EUO	EU- (One)	Edinburgh university-One	synthétique
FAU	FAU	Faujasite	Naturel
IFR	ITQ-4	Instituto of Technologia Quimica	synthétique
LTA	Linde Type A	Zéolite A (Linde Division, union carbide).	synthétique
MEL	ZSM-11	Zeolite SoconyMobile-Eleven	synthétique
MFI	ZSM-5	Zeolite socony Mobile-five	synthétique
MOR	MOR	Mordenite	Naturel
STF	SSZ-35	Standard oil synthetic Zeolite-thirty-five	synthétique

II .2. La structure de la zéolithe :

Les zéolithes sont des solides cristallins basés sur un arrangement tridimensionnel de tétraèdre TO_4 (SiO_4 et AlO_4) où chaque atome d'oxygène étant commun à deux tétraèdres. L'enchaînement de ces tétraèdres qui se coordonnent par les atomes d'oxygène forme des sous-unités (**Figure I .10**). Ces unités de base s'assemblent ensuite en réseau tridimensionnel par répétition de blocs identiques : la maille élémentaire [11]. Cette structure cristalline ménage un réseau de canaux, cages et cavités ayant accès à la surface du cristal. Leurs dimensions régulières, de l'ordre de celles des molécules usuelles, sont à l'origine de l'appellation "tamis moléculaires". Le diamètre des pores varie entre 2 et 13 Å selon la zéolithe [12].

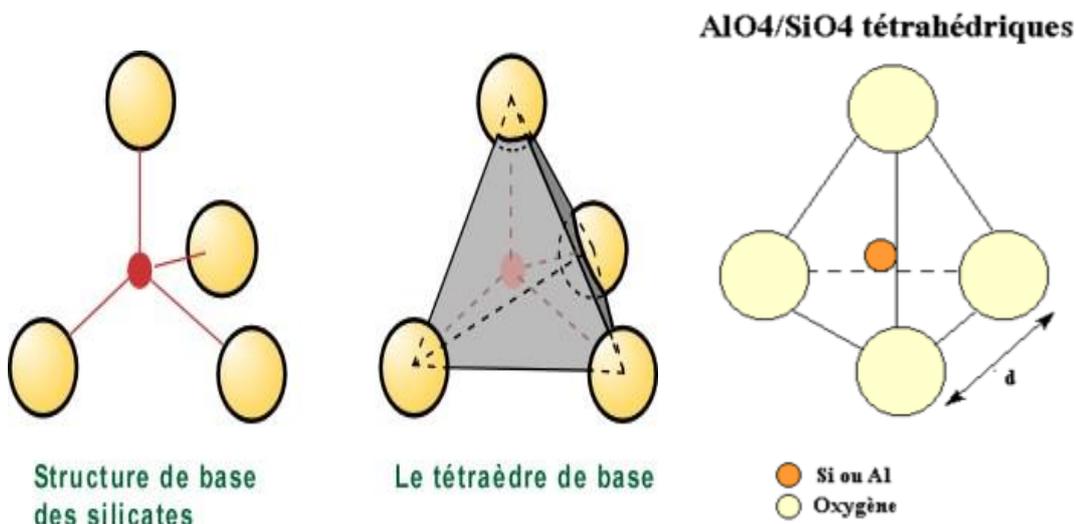


Figure I .10 : Enchaînement des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 .

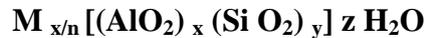
Les charges négatives de la charpente dues à la substitution partielle du silicium tétravalent par l'aluminium trivalent sont compensées par des cations appelés, cations de compensation. Généralement, ce sont des cations de métaux alcalins (Na^+ , K^+ ...) ou alcalinoterreux (Ca^{2+} , Ba^{2+} ...) [13] auxquels s'ajoutent, dans le cas des zéolithes synthétiques, des cations ammonium [14].

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 ($Ge, Ti...$) [15].

Chapitre I : Etude Bibliographique

Partie II : Les Zéolithes

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 ;

Z : 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:

- Les zéolithes à petits pores sont constituées par des anneaux à 8 atomes T qui ont des diamètres libres de 0,3 à 0,45 nm (3-4,5 Å) ;
- Les zéolithes à moyens pores, par des anneaux à 10 atomes T qui ont des diamètres libres de 0,45 à 0,6 nm (4,5-6 Å);
- Les zéolithes à larges pores avec des ouvertures à 12 atomes T, diamètres libres de 0,6 à 0,8 nm (6 à 8 Å).

Notons toutefois que des tamis moléculaires non aluminosilicates ayant des ouvertures à plus de 12 atomes T (extra larges) ont été récemment synthétisés, par exemple :

- CLO : cloverite ; gallophosphate ; 20 T ; $0,6 \times 1,32$ nm;
- VFI : VPI-5 ; aluminophosphate ; 18 T ; $1,27 \times 1,27$ nm;
- AET: AlPO4-8 ; aluminophosphate ; 14 T ; $0,79 \times 0,87$ nm.

II .3. Propriétés physico-chimiques :

II .3.1. Propriétés acido-basiques :

Les propriétés acido-basiques de nombreux catalyseurs solides, en particulier les argiles et les zéolites, sont en général attribuées à leur acidité de surface, que celle-ci soit de Bronsted ou Lewis [16].

a. 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 [17].

b. 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 [18].

II .3.2. Autres propriétés :

+ Toxicité :

Les zéolites 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 zéolites 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 zéolites 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 [19].

II .4. Applications des zéolites :

Les zéolites sont largement utilisées dans des applications comme l'adsorption, la catalyse et l'échange ionique.

II .4.1. Adsorption :

Les zéolites naturelles et synthétiques sont couramment utilisées dans des traitements par adsorption en raison des caractéristiques tridimensionnelles de leurs pores [20]. On emploie souvent le terme de « tamis moléculaire » pour désigner les zéolites. Elles permettent de séparer des molécules de taille et de nature différentes. Les faujasites sont utilisées dans la séparation d'hydrocarbures provenant du traitement du Pétrole. Enfin, les zéolites sont aussi utilisées dans la production d'oxygène médical à partir de l'air, ou pour piéger une partie du CO₂ libérée lors de la production du ciment [21].

Le tableau I.2 : présente les principales caractéristiques structurales de zéolites les plus utilisées. [22].

Tableau I .2. Principale caractéristique structural de zéolites les plus utilisées.

Zéolithe et structure des pores	Diamètre des pores	Le rapport Si /Al	La taille relative des pores
Faujasite(Y) ,3-D	7,4 A°	1,5-3,0	Larges pores
Zéolithe Beta, 3-D	7,3 ×6,5 A° 5,6 ×5,6 A°	10-100	Larges pores
Mordénite ,2-D	7 × 6,5 A° 5,7 × 2,6 A°	4,5- 5,5	Larges pores
Linde type L, 1-D	7,1 A°	4,5-12,0	Larges pores
Linde type A	4,1 A°	1-1,5	Petits pores
ZSM-5	5,4 × 5,6 A°	7-100	Pores moyens
ZSM-12, 1-D	5,6 × 6,1 A°	30-50	Larges pores

II .4.2. 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. 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 [23]. 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 [24]. La catalyse est largement utilisée dans l'industrie de production et de traitement de déchets pour l'élimination des polluants [25].

II .4. 3. L'échange ionique :

Les échangeurs d'ions sont des matériaux solides qui sont capables de prendre des ions chargés à partir d'une solution et libérer une quantité équivalente d'autres ions dans la solution. La capacité d'échanger des ions est due aux propriétés de la structure des matières [25].

La principale utilisation de zéolites comme agents d'échange d'ions est destiné aux applications d'adoucissement de l'eau dans l'industrie des détergents et l'utilisation de remplacement des phosphates, l'élimination des radio-isotopes Cs^+ et Sr^{2+} par échange d'ions des déchets de flux radioactifs [26].

II .4. 4. La séparation :

L'effet de tamis moléculaire est employé dans des procédés de séparation. Elles permettent de séparer des molécules de taille et de nature différentes.

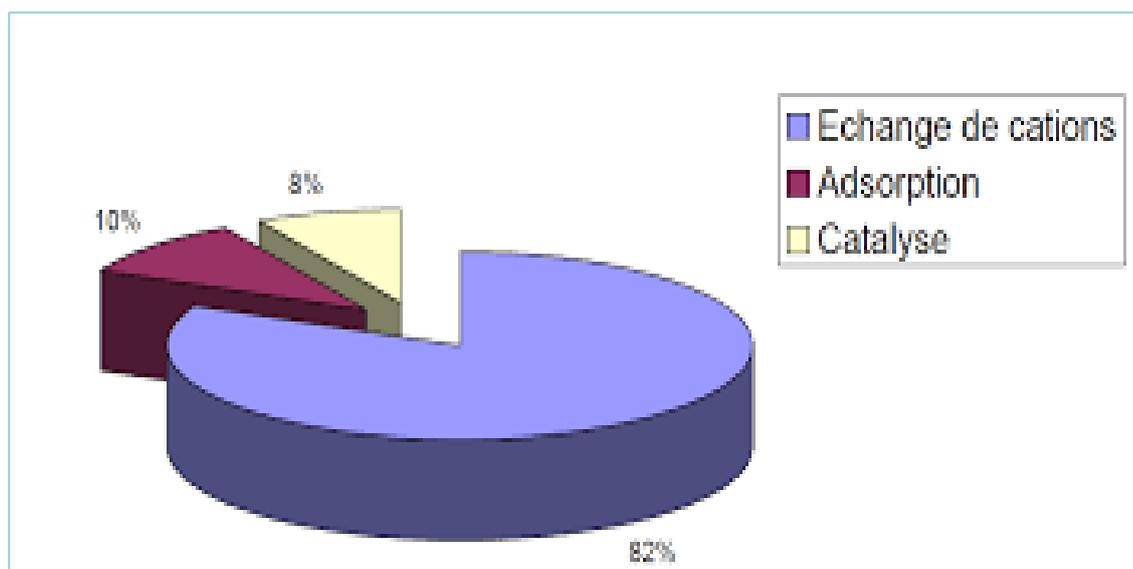


Figure I .11: Schéma des domaines d’application des zéolites [27].

Tableau I.3 : Principales applications des zéolites dans l’échange ionique.

Applications	Zéolites (type structural)	Rôles	Réf
Détergence	Zéolithe A (LTA) et Zéolithe P (GIS)	adoucissement de L’eau	[28]
Traitement des effluents d’origine nucléaire	Mordénite (MOR) Clinoptilolite (HEU)	rétection : $^{137}\text{Cs}^+$, $^{90}\text{Sr}^{2+}$	[29]
Traitement des eaux usées	Clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabazite (CHA)	rétection : NH_4^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}	[29]
Agriculture	Clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabazite (CHA)	régulateurs de pH	[30]

II .5. Nouvelles applications :

- **Les zéolithes pour des applications photovoltaïques :** Récemment, une grande attention a été dirigée vers l'utilisation de nanoparticules poreuses (nanozéolithe) dans la fabrication de dispositifs optiques et plus particulièrement dans les cellules solaires photovoltaïques, en raison de leur structure rigide, la stabilité thermique et la disponibilité de différentes morphologies[31] .
- **Les zéolithes pour des applications antibactériennes :** Le développement et l'amélioration des matériaux avec la capacité d'inhiber la croissance microbienne ont été d'un grand intérêt dans les domaines universitaires et technologiques. Plusieurs travaux ont montré que les matériaux inorganiques antimicrobiens présentent d'importants avantages par rapport aux agents organiques [32].

II .6. SYNTHÈSE DES ZEOLITHES :

II 6.1 Synthèse par voie hydrothermale :

Les zéolithes cristallisent souvent sous conditions hydrothermales, à une température inférieure à 200°C pendant une durée allant de quelques heures à plusieurs jours. Le mélange réactionnel appelé hydrogel ou gel, doit contenir :

- Les réactifs, sources des éléments (Si, Al,...) formant la charpente zéolithique ;
- Un agent structurant qui peut être un cation alcalin ou alcalino-terreux entouré de sa sphère d'hydratation (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ,...), un cation ou une molécule organique (cations alkyl ou aryl-ammonium, amines, alcools...);
- Un agent minéralisant (ions OH^- ou F^-) ;
- Un solvant (le plus souvent l'eau).

1/ La première étape est la préparation du mélange réactionnel qui est effectuée à basse température (< 60°C). Les différents ingrédients sont mélangés et on obtient le "gel de synthèse". On obtient un gel parce qu'on travaille à hautes concentrations de réactifs, nécessaires pour avoir une productivité de synthèse, donc un rapport zéolithe produite/volume de réacteur, raisonnable. A l'intérieur du gel, les monomères d'Al et de Si sont en équilibre avec les unités aluminosilicates qui sont condensées.

2/ Dans une deuxième étape, le mélange de synthèse est porté à la température de cristallisation, qui est en général comprise entre 100 et 200 °C. On chauffe pour diminuer l'activité de l'eau et déplacer les équilibres de condensation de la silice. Rappelons que la condensation de la silice, donc la formation du réseau, est une déshydratation des silicates en solution. Pendant ce processus, les oligomères de Si

Chapitre I : Etude Bibliographique

Partie II : Les Zéolithes

et Al continuent à se dissocier, en augmentant le nombre de monomères en solution. Quand la température atteint la température de cristallisation, la cristallisation des zéolithes a lieu. Mais avant de commencer à cristalliser, il y a une période d'induction au cours de laquelle, il se forme des nuclei, unités structurales polysilicates et aluminosilicates qui deviennent stables au-delà d'une certaine dimension à partir de laquelle la cristallisation se propage : en effet, il s'agit d'un processus de nucléation et croissance. Selon la nature de la zéolithe que l'on veut obtenir, la cristallisation sera complète après quelques heures ou après quelques jours. Les cristaux formés sont ensuite lavés à l'eau. L'étape finale dans la préparation des zéolithes est le séchage [33].

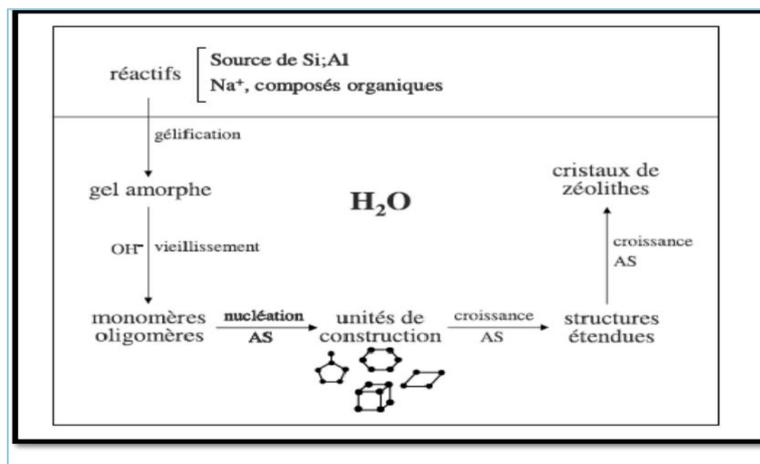


Figure I .12: Schéma de la synthèse des zéolithes [18].

II .6.2. Mécanismes de cristallisation des zéolithes :

La formation des zéolithes fait intervenir deux processus qui sont la nucléation et la croissance cristalline [34] :

a. Nucléation :

Au cours de cette étape, se forment de petits agrégats constitués par l'association de plusieurs ions ou molécules de la solution. Ces embryons, de tailles très diverses, ainsi formés, se font et se défont au gré des fluctuations structurales produites par l'agitation, la température et la concentration des espèces silicoaluminates. Ces embryons peuvent croître jusqu'à atteindre la taille critique nécessaire à l'édification de la phase cristalline, c'est-à-dire que ces nuclei deviennent stables et constituent des germes.

b. Croissance cristalline :

Lorsque la taille de l'embryon dépasse la taille critique, il se met à croître et cette croissance durera aussi longtemps que le milieu restera sursaturé. L'embryon devenu germe stable (taille > taille critique) augmente ensuite par additions successives d'atomes, ce qui conduit à la formation d'une particule cristalline qui croît avec une certaine vitesse au dépend du milieu environnant.

II .6.3. Paramètres déterminant la zéolithisation :

La zéolithisation est gouvernée par de nombreux paramètres : la composition de l'hydrogel, l'alcalinité, la température, le temps de cristallisation, le vieillissement du gel avant la cristallisation, les agents structurants, la nature des réactifs, la méthode de synthèse. La composition de la zéolithe doit être bien définie ; la composition de l'hydrogel est donc un paramètre essentiel pour la synthèse de la zéolithe souhaitée.

- **Alcalinité :** Le pH de la solution alcaline de synthèse (généralement entre 9 et 14) a une importance essentielle ; en effet les anions OH^- ont le rôle essentiel de dépolymériser le gel amorphe à la vitesse adéquate (ce sont des agents minéralisants). Leur présence est indispensable à la nucléation et à la croissance des cristaux. L'alcalinité de la solution affecte également la composition de la zéolithe (diminution du rapport Si/Al avec l'augmentation du pH) et la morphologie des cristaux [35].
- **Température de cristallisation :** La température influe de différentes façons sur la synthèse des zéolithes, elle peut contrôler la vitesse de cristallisation mais détermine aussi le type de zéolithe formé. L'élévation de la température favorise la solubilité des espèces silicates et permet d'obtenir des temps plus courts de cristallisation. Par ailleurs, elle peut conduire à des phases plus denses [35].
- **Durée de cristallisation :** La durée de synthèse des zéolithes peut influencer la morphologie, la taille des cristaux et la pureté de la zéolithe obtenue. En effet, les zéolithes étant des phases métastables, une durée de synthèse trop courte conduira à une transformation partielle du gel en un type de zéolithe, par contre une durée de synthèse trop longue peut faire apparaître des phases non désirées (autres zéolithes telles que la gismondine ou le quartz) [35].
- **Rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$:** Le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est l'une des variables qui détermine le degré de polymérisation des espèces aluminosiliciques. Il intervient à la fois dans la composition de la charpente, dans la structure de la zéolithe et dans sa cinétique de cristallisation.
- **Agent structurant :** Le type de structure qui cristallise peut être fortement influencé par le type et la concentration des cations présents dans le mélange réactionnel. Les agents structurants ont pour rôle d'orienter cinétiquement et thermodynamiquement la synthèse vers la zéolithe souhaitée. La majorité

des agents structurants utilisés sont des molécules chargées positivement: cations alcalins (Li, Na ou K), alcalino-terreux (Mg, Ba, Ca ou Sr) ou des cations dérivés d'ammoniums quaternaires tels que le tétrapropylammonium, etc, ils sont introduits sous forme de base ou de sels [36].

- **Sources d'aluminium et de silice :** La réactivité des sources de silicium et d'aluminium détermine l'évolution de la sursaturation dans le milieu et par conséquent, elle peut affecter la sélectivité de la synthèse. Le type de sources de silice et d'aluminium est très important dans la synthèse des zéolithes, les zéolithes les plus métastables sont préparées avec les sources de Si et Al les plus réactives, ce qui est le cas des solides amorphes à grande surface et très divisés [37].
- **Mûrissement du gel :** Le mûrissement du gel joue un rôle très important dans la synthèse de zéolithes en favorisant la formation des premiers nucléi. Parfois, il est nécessaire de laisser "mûrir" le mélange réactionnel avant de le porter à sa température de cristallisation. Cette opération consiste à laisser reposer le gel pendant une certaine durée à une température proche de la température ambiante. D'après Breck [35], lors de cette période, se produit une réorganisation chimique et structurale qui touche à la fois la phase solide et la phase liquide du gel.
- **Ensemencement :** L'ensemencement du système par des cristaux de zéolithe, permet parfois de dépasser la période d'induction où se produisent les premières nucléations et donc d'augmenter la vitesse de cristallisation. Cette augmentation est d'autant plus grande que les cristaux introduits sont plus petits, donc de surface externe plus grande.

II .7. La Zéolithe Y :

II .7.1. Faujasite naturelle :

Baptisée en l'honneur du minéralogiste faujas de sain-fond, la faujasite naturelle a été décrite pour la première fois par A. Damour [38] à partir d'un échantillon d'une roche provenant de Sasbach (région de Kaiserstuhl, en Allemagne). D'une façon générale, la faujasite naturelle est l'une des quelques zéolithes les plus riches en magnésium comme l'offrétite, la mazzite et la ferriérite. Les deux principaux composés synthétiques, qui présentent une structure analogue à celle de la faujasite naturelle, sont appelés zéolithe X et zéolithe Y.

La distinction entre ces deux zéolithes repose sur la différence de composition chimique de la charpente aluminosilicate. Le rapport Si/Al de la zéolithe X varie de 1 à 1,5 ; celui de la zéolithe Y de 1,5 à 3 [35].

Sa composition chimique la plus courante [13] qui peut présenter quelques variations, est :

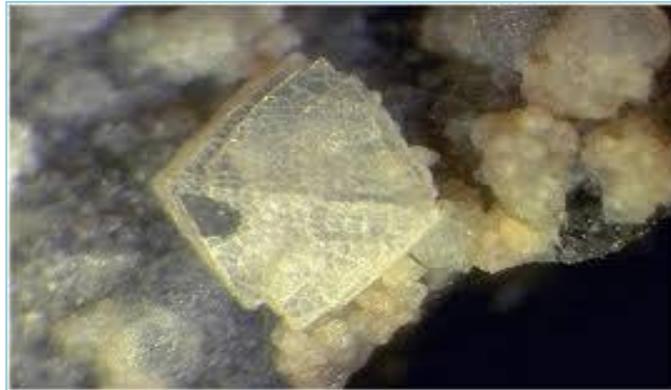


Figure I.13 : Faujasite naturelle [38].

II .7.2. Structure et composition de la zéolithe Y :

La structure de la zéolithe Y (**Figure I.14**) est similaire à celle de la faujasite naturelle, son réseau a une symétrie cubique à faces centrées et un groupe d'espace $Fd3m$ avec un paramètre de maille variant de 24,30 Å à 24,85 Å suivant la valeur du rapport Si/Al. L'unité de base de la structure de la zéolithe de type Y est un polyèdre octaédrique tronqué formé de 24 tétraèdres TO_4 ($T = \text{Si}, \text{Al}$). Ce cubo-octaèdre à 6 faces carrées et 8 faces hexagonales, est appelé « cage sodalite » (ou cavité β). Les cages sodalites sont reliées entre elles par l'intermédiaire de prismes à base hexagonale. L'arrangement tétraédrique des cubo-octaèdres et des prismes hexagonaux délimite de grandes cavités, appelées supercages (ou cage α) de 13 Å de diamètre [39].

Cette suite de cavités constitue un réseau tridimensionnel ressemblant à une structure type diamant.

La structure de ce type de zéolithe est basée sur la même cage élémentaire que celle des zéolithes de type A et X. L'ouverture est plus grande que dans le cas des zéolithes de type A, offrant ainsi une possibilité d'adsorption de molécules plus larges. La différence entre les types X et Y réside dans la valeur du rapport Si/Al.

La maille élémentaire de la zéolithe Y a pour formule chimique :



Chapitre I : Etude Bibliographique

Partie II : Les Zéolithes

Où **M** : est le cation de compensation de valence n ;

x : est le nombre d'atomes d'aluminium, compris entre 48 et 76 ;

Y : est le nombre des molécules d'eau.

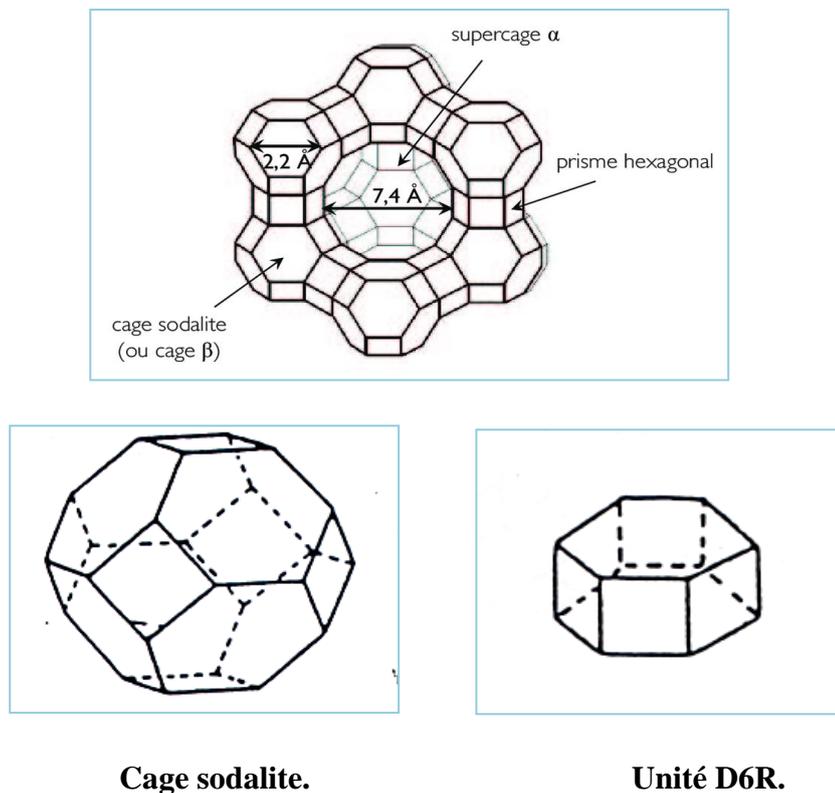


Figure I.14 : Structure de la zéolithe Y.

Les différentes unités secondaires de construction de ces zéolithes sont les suivantes [40]:

La cage sodalite : qui est constituée par six fenêtres carrées et huit fenêtres hexagonales. Son diamètre interne est de 0,65 nm et celui d'accès de 0,22 nm (fenêtre à 8 polyèdres).

Dans la zéolithe faujasite, chaque cage sodalite est liée par quatre prismes hexagonaux, sur quatre de ces huit faces hexagonales, à quatre autres cages sodalites.

Le prisme hexagonal : qui fait la liaison entre les cages sodalites : il possède deux fenêtres hexagonales parallèles et six fenêtres carrées.

La supercage : qui est une cavité délimitée par l'enchaînement particulier des cages sodalites et des prismes hexagonaux. Ce polyèdre compte vingt-six faces hexagonales et quarante huit sommets. Il a

un diamètre interne de 1,18 nm et un diamètre d'accès de 0,74 nm (fenêtre à 12 polyèdres). Chaque supercage est liée à quatre autres supercages par des fenêtres dodécagonales.

II .7.3. Sites cationiques :

Dans la zéolithe hydratée de type Y, les cations sont situés de façon préférentielle dans les supercages. Les cations sont localisés dans des sites bien déterminés [41] :

- **S(I)** : au nombre de 16, situés dans les prismes hexagonaux. Ils sont généralement occupés par les cations qui préfèrent la coordinence la plus élevée.
- **S (I')** : au nombre de 32, déplacés le long de l'anneau vers la cage β .
- **S(II) S (II')** : au nombre de 32, situés sur l'axe de l'anneau à 6 oxygènes du motif sodalite non engagé dans le double anneau, le site II' est à l'intérieur du motif sodalite, le site II légèrement à l'extérieur.
- **S(III)** : au nombre de 48, en contact avec les faces carrées des cubo-octaèdres, occupés uniquement lorsque la teneur en Al est assez grande pour que tous les sites précédents soient occupés.

Les principaux sites cationiques de la zéolithe Y dénommés S(I), S(II), S (I') et S (II') et S(III) sont présentés dans la **figure I.15**

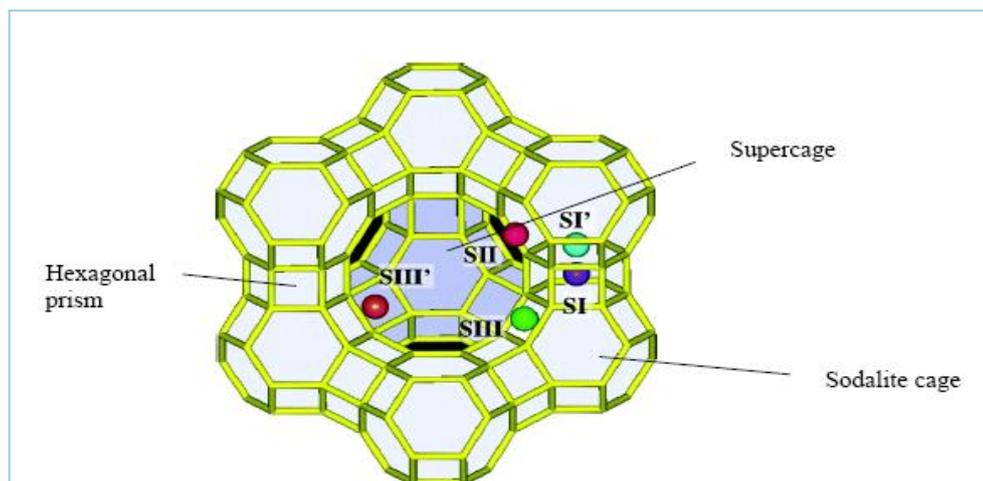


Figure I .15 : Empilement des motifs sodalites et emplacement des sites cationiques dans la zéolithe Y.

Chapitre I : Etude Bibliographique

Partie II : Les Zéolites

Tableau I .4 .Nombre et positions des sites cationiques [41].

Sites	Cavités	Nombre de cavités par maille	Nombre de sites par cavité	Nombre de sites par maille
I	Prismes hexagonaux	16	1	16
I'	Sodalite	8	4	32
II	Supercage	8	4	32
II'	Sodalite	8	4	32

II .7.4.Synthèse de la zéolithe Y :

La préparation de ces zéolites repose sur la cristallisation par voie hydrothermale d'un gel d'oxydes de type Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , H_2O , à des températures proches de 100°C . Cet hydrogel est préparé à partir de sources de silice colloïdale sous forme de sol aqueux ou de silice amorphe et de sources d'aluminium de réactivités différentes [42]. Certains auteurs ont observés qu'un mûrissement de 24 heures permet de diminuer par un facteur 5 la période d'induction. L'utilisation de systèmes comprenant la triéthanolamine a permis la préparation par synthèse directe de grands cristaux de zéolithe Y . Cet agent complexe fortement l'aluminium en solution puis le libère lentement, ce qui limite la nucléation dans le système. L'incorporation d'un structurant organique dans le gel de synthèse a permis d'obtenir une zéolithe Y avec un rapport Si/Al plus élevé [43].

II .7.5.Propriétés et applications industrielles des zéolites de type Y :

Les zéolites de type Y sont parmi les zéolites les plus utilisées en catalyse, notamment pour la conversion d'hydrocarbures, et ceci grâce à une structure à large pores permettant l'adsorption d'une grande variété de molécules, mais aussi une stabilité thermique remarquable permettant d'effectuer de multiples modifications structurales selon les conditions de réaction.

A partir de la forme **NaY** (forme synthétique), un grand nombre de variétés de solides possédant des propriétés catalytiques différentes et nécessaires pour d'éventuelles applications industrielles peuvent être préparées par échange du sodium par des cations, en particulier des métaux de transition.

Chapitre I : Etude Bibliographique

Partie II : Les Zéolithes

La zéolithe de type Y a été employée dans diverses réactions chimiques et pétrochimiques telles que :

- L'isomérisation d'hydrocarbures [44].
- Le craquage catalytique [45].
- L'hydrocraquage [46].
- La dismutation du toluène [47].

Introduction :

Les matériaux poreux sont une classe de matériaux qui sont définis par leur taille de pores selon la classification de l'union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) [48] qui a défini trois types de matériaux selon le diamètre de leurs pores (**Figure I.16**):

- Les microporeux : $\Phi \leq 2$ nm zéolite : ZSM-5, Ω , β , MCM-22, stilbite , chabazite mordenite.....
- Les mésoporeux : $2 \text{ nm} < \Phi < 50$ nm M41S, SBA-x
- Les macroporeux : $\Phi > 50$ nm céramique, gel de silice, résine.

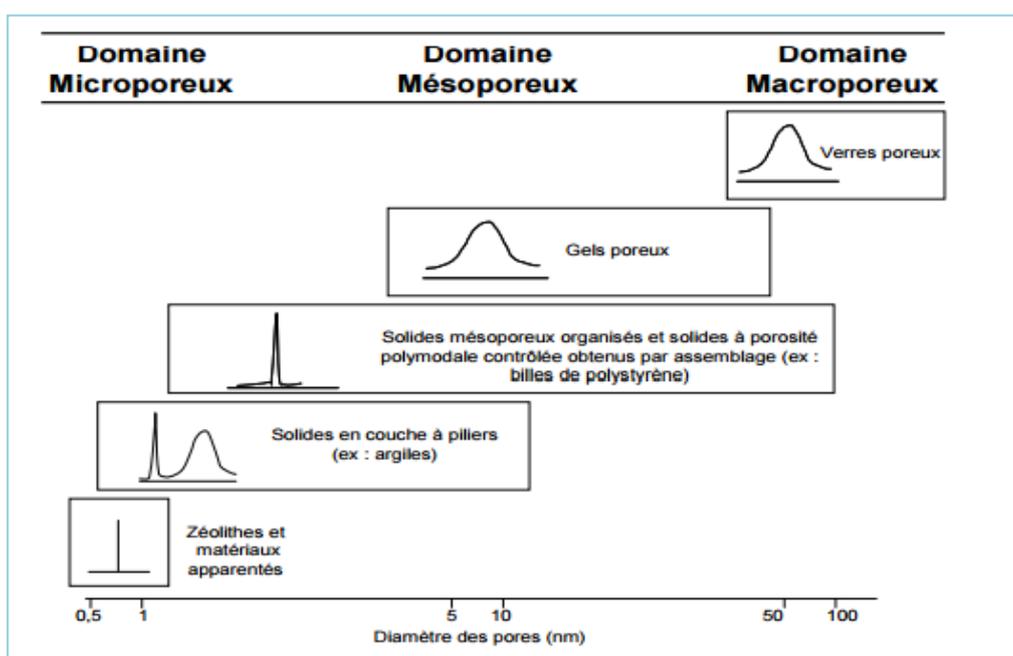


Figure I.16 : Principales familles de solides poreux [49].

III.1 Historique des matériaux mésoporeux M41S :

En 1971, Chiola et al. Décrivaient déjà dans un brevet la synthèse de silice à faible densité réalisé par hydrolyse et condensation du tétraéthoxysilane (TEOS) en présence d'un tensioactif cationique. Ils ont établi en 1997 que ce travail constituait la première synthèse d'un matériau silicique mésoporeux.

Ce n'est qu'à 1992 que les chercheurs de la Mobil Oil Corporation ont réalisé des études détaillées pour la synthèse et la caractérisation d'une nouvelle famille de matériaux silicatés inorganiques mésoporeux, appelés M41S, dont les silices MCM (Mobil Composition of Matter) font partie. [50]

III.2 La structure des matériaux mésoporeux M41S :

Cette famille comporte les matériaux de type MCM-41, de structure hexagonale, les matériaux de type MCM-48 possédant une structure cubique et les matériaux de type MCM-50 se présentant sous forme lamellaire (**Figure I.17**) [51].

Depuis leur découverte en 1992, plusieurs silices mésoporeuses ont été synthétisées par modification de la nature du tensioactif. L'utilisation d'un tensioactif neutre de type copolymère tribloc en milieu acide a ainsi conduit à la famille des matériaux SBA (Santa Barbara Amorphous) [52].

Les MCM-41 qui présentent un réseau hexagonal régulier de pores avec une taille de pores bien définie, entre 2 et 10 nm, une surface spécifique très élevée excèdent souvent 1000 m²/g et une haute stabilité thermique et hydrothermique. Les cylindres sont séparés par un mur amorphe constitué par les SiO₂ pour les MCM-41 purement siliceuses (Si-MCM41) et de SiO₂ et Al₂O₃ pour les Al-MCM41 [53]. Les Matériaux de type MCM-41 ont été les plus étudiés et utilisées.

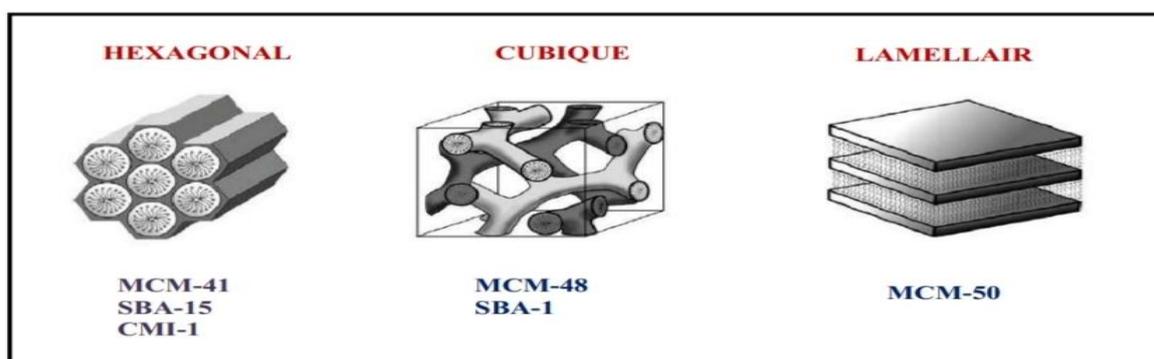


Figure I.17 : Structure des matériaux mésoporeux.

- MCM-41** Structure hexagonale avec des pores unidimensionnels
- MCM-48** Structure cubique avec un système de pores tridimensionnel
- MCM-50** Structure lamellaire.

III.3 Synthèse des matériaux mésoporeux :

D'une façon générale, lors de la synthèse des matériaux mésoporeux, quatre éléments majeurs sont utilisés [54]. Une molécule tensioactive (agent structurant) anionique, cationique, non-ionique ou neutre pour diriger la structure finale du matériau ; Une source de silice (silice fumée, silicate de sodium, TEOS, TMOS.....) ; Un solvant (eau, éthanol.....) (**Figure I.18**).

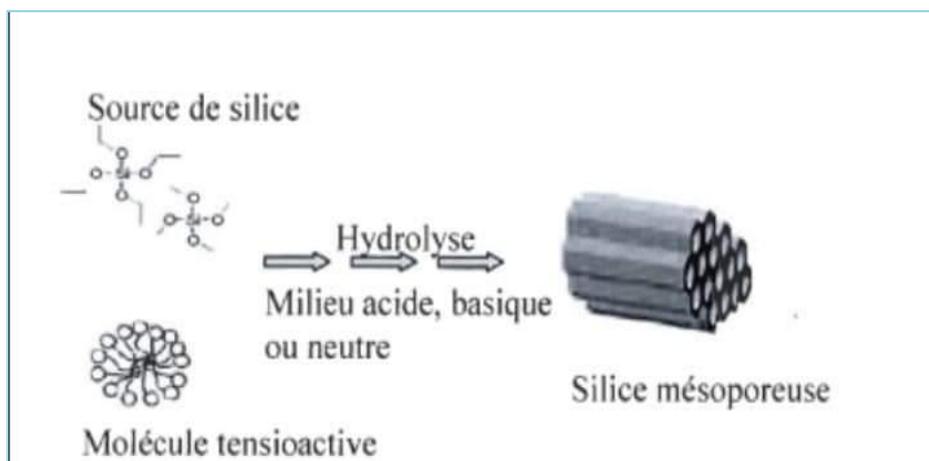


Figure I.18: Schéma simplifié de la synthèse des matériaux mésoporeux [54].

La formation du matériau mésoporeux peut être expliquée de la manière suivante [54] : Les molécules tensioactives comprennent une tête chargée positivement, négativement ou neutre, très hydrophile, et une longue chaîne hydrophobe. Lorsque les solutions contenant les molécules tensioactives et la source de silice sont mélangées, trois types d'interaction peuvent avoir lieu: organique-inorganique, organique-organique, inorganique-inorganique. Afin de minimiser l'énergie libre du système, on observe:

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

Mais pour passer des micelles de molécules tensioactives au matériau mésoporeux, plusieurs intermédiaires sont proposés : canaux désordonnés (1), structure lamellaire (2), double couche silicatée (3) [55] (**Figure I.19**). Ce qui est certain, c'est que compte tenu des quantités mises en jeu, la concentration en molécules tensioactives est insuffisante pour qu'avant le mélange avec la solution contenant la source de silice il y ait formation d'un cristal liquide hexagonal de tensioactif. Cependant, dans d'autres conditions de synthèse un tel mécanisme est envisageable [56].

La synthèse peut être schématisée comme suit :

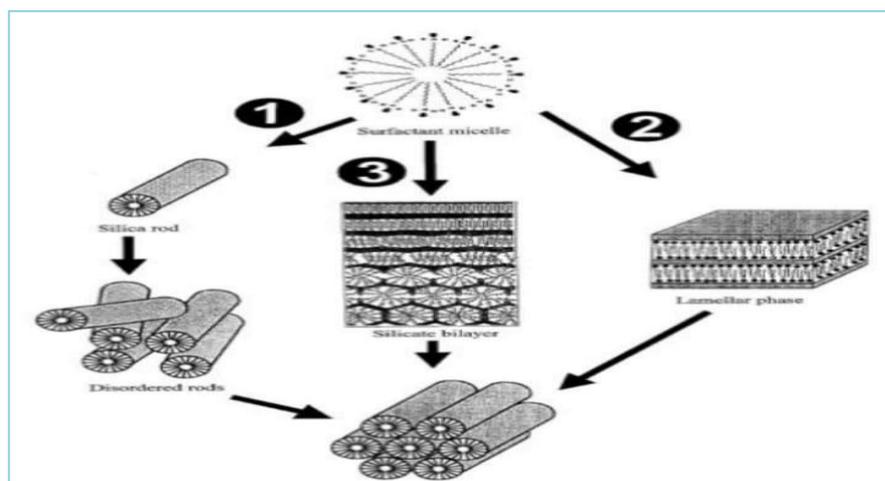


Figure I.19 : Schéma simplifié de la synthèse des matériaux mésoporeux avec 3 intermédiaires possibles. [55]

III.4 Les tensioactifs :

Un tensioactif est une molécule qui contient une tête hydrophile et une queue hydrophobe.

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

- **Les tensioactifs anioniques**, avec une tête polaire chargée négativement et un contre-ion de charge positive.
- **Les tensioactifs cationiques**, avec une tête polaire chargée positivement et un contre-ion de charge négative, ce sont généralement les sels d'ammonium quaternaire [57], le CTAB molécule utilisée par les chercheurs de la firme Mobil pour la synthèse des matériaux mésoporeux de type M41S.
- **Les tensioactifs non-ioniques**, avec une tête polaire ne portant pas de charge, sans contre-ion associé.
- **Les tensioactifs zwitterioniques**, avec une tête polaire portant deux charges compensées entre elles, sans contre-ion associé. En raison de ce caractère amphiphile, les tensioactifs peuvent s'arranger en réseaux de « supermolécules ».

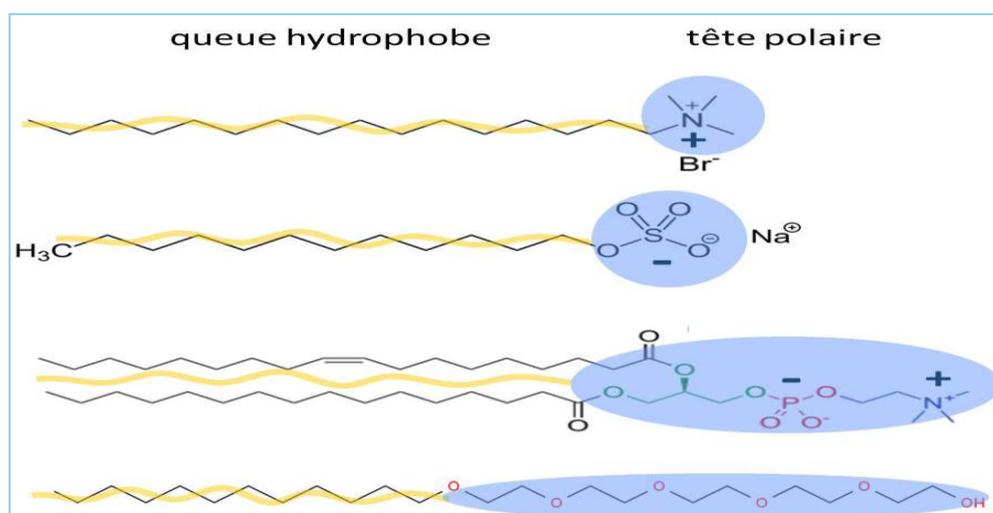


Figure I.20 : Schéma des différents types de tensioactifs. De haut en bas : tensioactif cationique (bromure de cétyltriméthylammonium, CTAB), anionique (dodécylsulfate de sodium, SDS), zwitterionique (lécithine) et non-ionique (C12E5).

III.5 Comportement des surfactants en solution aqueuse :

Dans l'eau, les groupes de la tête hydrophile forment la surface extérieure et les queues hydrophobes pointent vers le centre. Par ailleurs, l'étendue de la micellisation, les formes des micelles et leur agrégation en cristaux liquides dépendent de la concentration en tensioactif.

III.5.1 Effet de la concentration et de la température :

Mis en solution, pour une concentration limite appelée concentration micellaire critique (cmc) et pour une température donnée, les molécules de surfactant vont former des systèmes organisés à l'échelle moléculaire. La cmc est une caractéristique du tensioactif dépendant de la température et de la présence d'électrolyte dans la solution. Au dessus de la valeur seuil de la cmc, les molécules de surfactants s'organisent en différentes phases en fonction des paramètres de systèmes chimiques : température, concentration, pression, longueur de la chaîne hydrophobe du surfactant,...

Lorsque les molécules s'autoassemblent sous formes de micelles sphériques ou bien de micelles tubulaires, on peut parler de phases micellaires isotropes. Pour des concentrations en tensioactifs généralement plus importantes, l'agencement de ces derniers peut être décrit par une phase « cristal liquide » [58]. Parmi les phases plus étudiées, on a les phases hexagonales, cubiques et lamellaires.

III.5.2 Effet de la nature du surfactant :

Selon la géométrie des molécules amphiphiles (structure de la chaîne hydrophobe, taille de la tête hydrophile relativement à celle de la chaîne hydrophobe) et les propriétés physicochimiques de la solution (concentration en sels, pH, température, etc.) ces agrégats vont pouvoir adopter différentes structures. [59]

III.5.3 Effet du contre-cation :

Le contre cation joue également un rôle non négligeable dans la formation de ces mésophases ; Sapulveda et al. [60] montrent clairement l'influence du contre cation sur le degré d'ionisation de la paire d'ion $C_{16}TMA^+ X^-$ (avec $X^- = OH^-$, Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} et CO_3^{2-}), la force relative de la liaison électrostatique de X^- avec l'ammonium quaternaire est plus intense avec Br^- qu'avec Cl^- et serait beaucoup plus faible avec OH^- . Autrement dit, la paire d'ion $C_{16} TMA^+ Br^-$ sera plus intimement liée que $C_{16} TMA^+ Cl^-$. Plus le degré d'ionisation est élevé, moins les micelles résultantes seront stables.

III.6 Application des matériaux mésoporeux :

En plus d'être constitué d'une grande variété de composites, les matériaux mésoporeux sont aujourd'hui obtenus sous diverses formes : d'abord synthétisés sous forme de poudre, on les trouve désormais sous forme de matériaux massifs, de fibre de films minces ou encore d'aérosols [61].

Ces diverses formes est constituant permettent naturellement d'envisager un très grand nombre d'applications a ces matériaux, encore démultiplié par une éventuelle fonctionnalisation des pores ou des parois. Les applications les plus cités sont celles exploitant l'énorme surface spécifique offerte, ou la taille nanométrique contrôlée des pores, dans des domaines comme la catalyse, la filtration, la dépollution ou les capteurs [62] les mésopores organisés peuvent aussi être utilisés pour la croissance de nanoparticules de taille contrôlées [63].

On peut citer quelque domaine d'applications des matériaux mésoporeux :

- L'oxydation catalytique.
- Catalyse acide.
- Catalyse basique.
- Adsorption.

Pour notre part, on va s'intéresser au domaine de l'adsorption

IV.1 Adsorption :

IV.1.1 Définition :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption est un phénomène de surface, définie comme étant la fixation des molécules de solutés (contenue dans une phase liquide ou gazeuse) a la surface d'un solide par l'intermédiaire de liaisons de type de Van Der Waals ou chimique. Le processus d'adsorption se produit jusqu' a l'obtention d'un état d'équilibre auquel correspond une concentration bien déterminée du soluté [5].

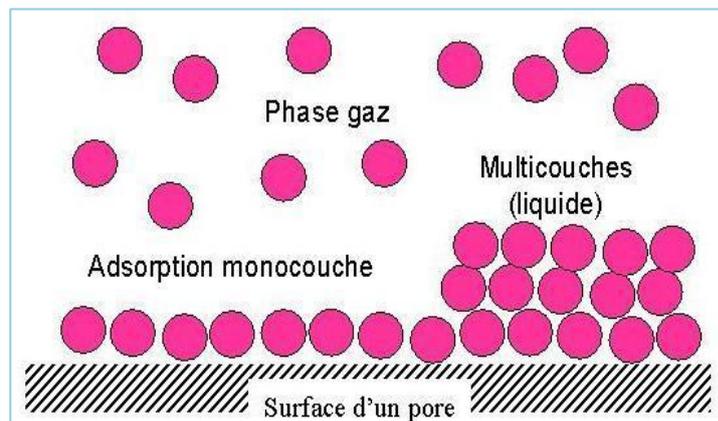


Figure I.21 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [64].

IV.1.2 Différentes types d'adsorption :

Selon la nature et la prédominance d'une force attractive, on distingue deux types d'adsorption:

a. L'adsorption physique:

Appelée également physisorption, est un phénomène réversible et rapide du à l'existence des forces d'attractions intermoléculaires entre les solides et la substance adsorbée d'origine électrostatique de type "VAN DER-WAALS". Elle est caractérisée par une faible énergie de liaison inférieure à 10 Kcal/mol.

La facilité d'un matériau a retenir des cations par adsorption physique est appelée C.E.C. (capacité d'échange cationique) [5].

b. L'adsorption chimique:

Dite chimisorption ou, 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'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 Kcal/ mol. D'après WEBER [7], Cette liaison est spécifique, c'est à-dire qu'elle n'est possible qu'entre éléments ayant une configuration électronique adaptée.

IV.1.3 Interface d'adsorption :

L'adsorption est un phénomène d'interface qui apparait entre un solide et un liquide, ou un solide et un gaz; La force qui garde une molécule adsorbée dépend de la structure spatiale de l'interface d'adsorbant Comme le représente les schémas suivants. Ces diverses configurations laissent prévoir que l'équilibre d'adsorption mettra d'autant plus de temps à s'établir, que le mécanisme de mise en contact devra d'avantage faire appel à la diffusion.

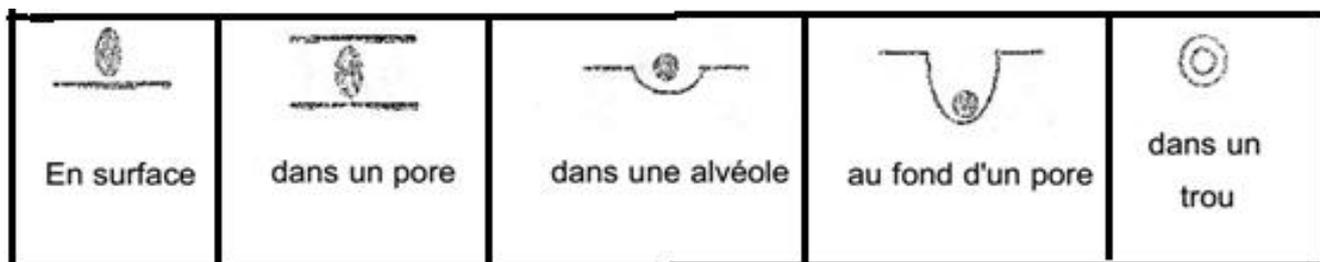


Figure I.22 : Configuration possible de l'interface.

IV.1.4. Description du mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La (**Figure I.23**) représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [65].

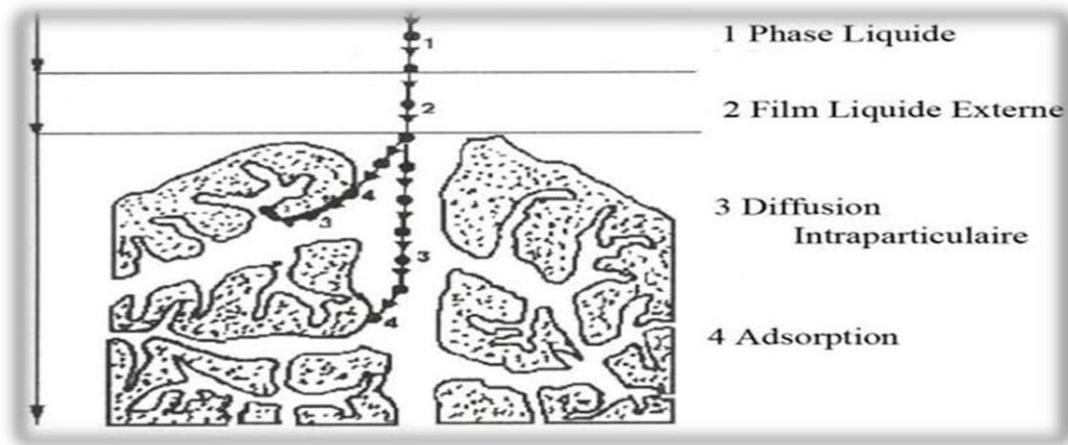


Figure I.23 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [66].

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

- 1)- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant
- 2)- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la Surface des grains)
- 3)- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile. [66]

IV.1.5 Principaux facteurs influençant l'adsorption :

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide.

❖ *Effet de la nature de l'adsorbât :*

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 croit avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Ceci a été déjà énoncé par la règle de Traube et complétée par Freundlich en écrivant que l'adsorption de substance organique, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une série homologue [5].

❖ *Effet de la nature de l'adsorbant :*

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée.

Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé [7].

❖ *Effet de la concentration :*

L'adsorption augmente avec l'augmentation de la substance. Toutefois, cette augmentation n'est pas proportionnelle à la concentration sur même substance [1].

❖ *Effet du pH :*

Une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre, ainsi l'adsorption est à sa valeur maximale au point isoélectrique puisque les liaisons avec l'eau y sont minimum [1].

❖ *Orientation des molécules:*

L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbant sur le solide, c'est le cas par exemple de l'adsorption des acides gras de formule générale $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ dans un solvant organique adsorbé sur certains métaux comme le platine, l'orientation est verticale et l'aire moléculaire de l'acide est 20.5 \AA^2 par contre sur le noir de carbone la molécule d'acide gras s'oriente à plat 114 \AA^2 , dans les deux cas on obtient une isotherme de type H.

❖ *Effet de la température :*

Le phénomène d'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit lors d'une baisse de température et sa vitesse est une fonction du type d'Arrhenius. La hausse de la température provoque donc la désorption [1].

❖ *Surface spécifique :*

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [7].

❖ *Effet de la polarité :*

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour l'adsorbant ou pour le solvant avec lequel il entretient la polarité [1].

❖ *Effet des ions adsorbés (ou mélange) :*

Une des caractéristique de l'adsorption est la sélectivité qui comprend en ce qu'un adsorbant adsorbe des ions (ou substance) de préférence à tous les autres, sachant que toutes les autres conditions sont égales. La règle est justifiée d'après laquelle les ions formant avec l'ion à charge opposée du réseau sont particulièrement bien adsorbés par les adsorbants à réseau cristallin ionique que l'ion à charge opposée soit composés difficilement solubles ou peu dissociés [1].

❖ *La vitesse d'adsorption :*

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide. Un exemple sur l'adsorption des gaz est la purification de l'air renfermant un gaz toxique par passage à travers une cartouche de masque à gaz et ne dure qu'une fraction de seconde.

La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption, et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage, on accroît la vitesse. C'est des raisons pour lesquelles on effectue à température élevée la décoloration de solution par les adsorbants solides [67].

IV.1.6 Classification des isothermes d'adsorption :

L'allure des isothermes d'adsorption est le meilleur révélateur des caractéristiques texturales de l'adsorbant. C'est une donnée expérimentale objective qui doit être tout d'abord prise en considération

avant de tenter d'obtenir des informations quantitatives. L'analyse peut en être faite à l'aide de la classification des isothermes d'adsorption en types très distincts, décrite initialement par Brunauer, Emmett et Teller and Brunauer, Deming, Deming et Teller [68], nous reproduisons cette classification sur la (Figure I.24).

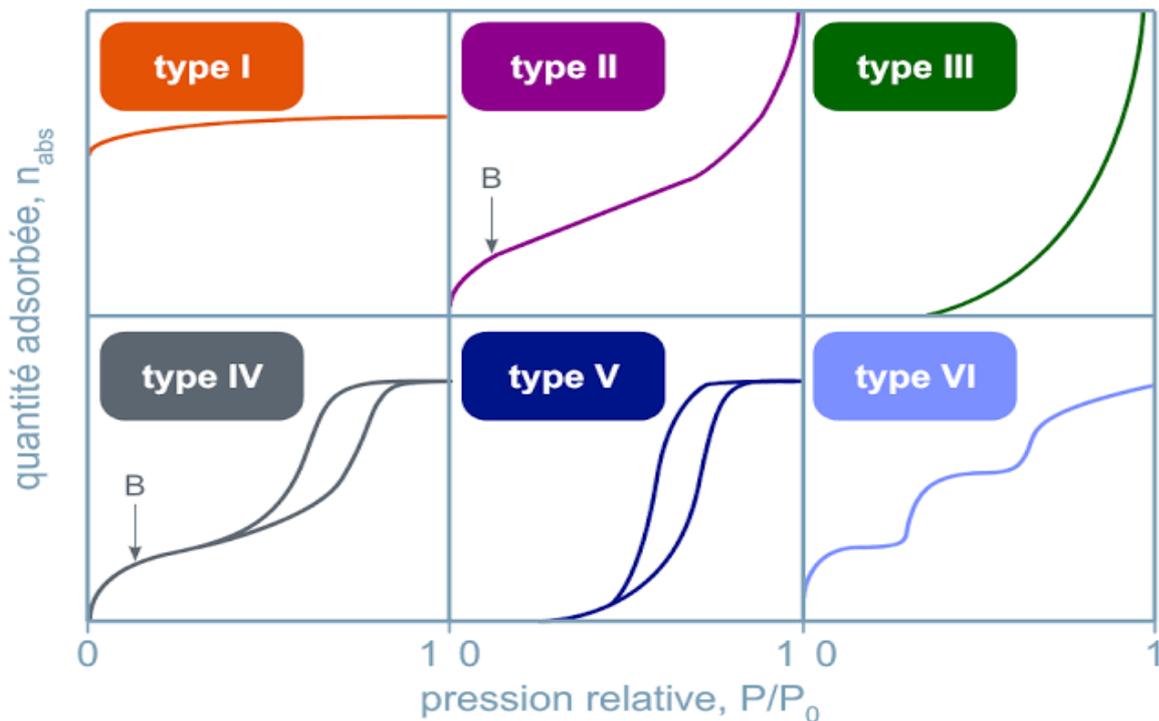


Figure I.24 : Classification des isothermes d'adsorption. [68].

IV.2 COLORANTS :

Dans cette partie, nous définissons les colorants, nous présentons aussi, leurs classifications et leurs applications.

IV.2.1 Définition :

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, ... etc.).

Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion [69].

- **Chromophores** : Ce sont des groupements chimiques insaturés covalents qui donnent lieu à une absorption dans le visible.
- **Auxochromes** : Ce sont des groupements saturés qui, lorsqu'ils sont liés à un chromophore, modifient la longueur d'onde λ_{max} et l'intensité du maximum d'absorption.

Tableau I.5 Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par Intensité Croissante [70].

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)	Groupes donneurs d'électrons

IV.2.2 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...) [69].

a. 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 (azoïquesymétrique et dissymétrique). Suivant le nombre de groupement azo rencontré dans la structure du colorant, on distingue les monoazoïques, les bisazoïques et les polyazoïques (**Figure I.25**) [71].

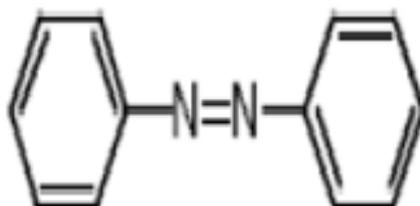


Figure I.25 : Formule chimique d'azoïque.

❖ 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.26**) [72].

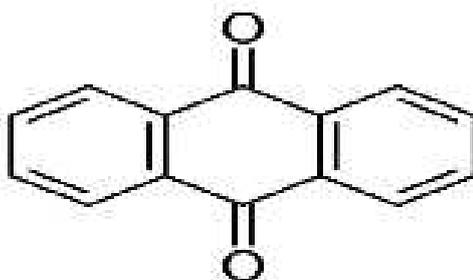


Figure I.26 : Formule chimique d'Anthraquinone.

❖ 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.27**) [73].

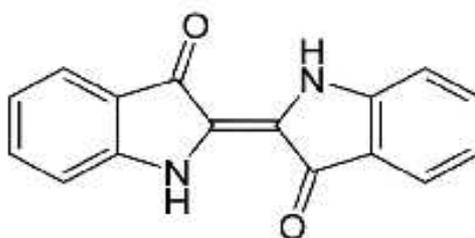


Figure I.27 : Formule chimique d'indigoïdes.

b. 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 [74].

➤ 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. [75].

Comme exemple de colorant basique fournissant des teintes très brillantes, nous citerons Le Bleu Capri (Figure I.28) [76].

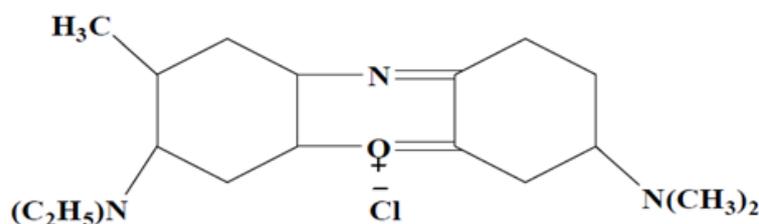


Figure I.28 : Formule développée du Bleu Capri.

➤ 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 [77] et sa formulation représente dans la (Figure I.29).

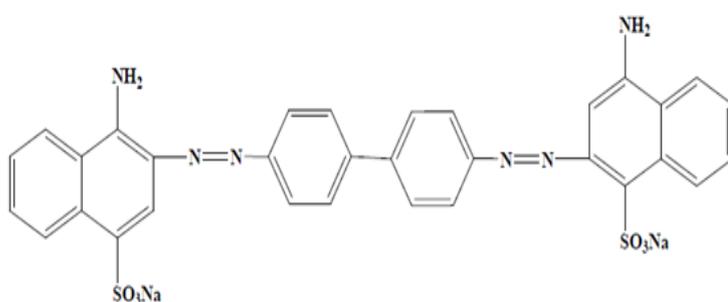


Figure I.29 : Formule développée du rouge Congo.

➤ 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 [76].

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 [78] et sa formulation représente dans la (Figure I.30).

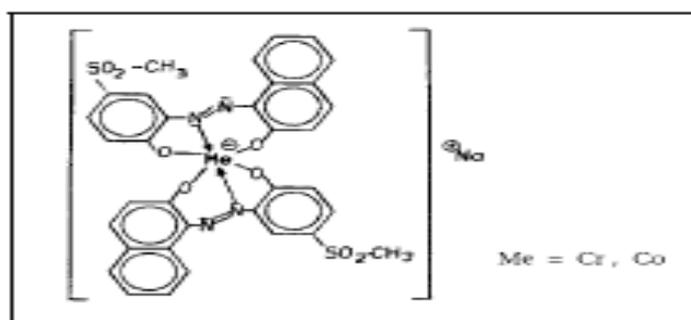


Figure I.30 : Structures moléculaires de colorants à complexes métallifères 1 :2.

➤ 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 [79].

IV.2.3 La toxicité des colorants :

Des travaux expérimentaux réalisés sur des animaux ont révélé, que certains colorants sont toxiques, raison pour laquelle les pouvoirs publics interdisent l'utilisation de certains colorants alimentaires et industriels. A l'exemple de la directive européenne de 1988 qui approuve le rejet de l'annexe I et de l'annexe II du jaune 2G et du brun FK.

Ce dernier serait tenu pour responsable de certaines formes de dégénération du squelette. La toxicité des colorants est due à la présence de groupements phtalogènes, de cyanures, des sels de baryum et de plomb, dans leurs molécules [80].

IV.2.4 Utilisation et application des colorants :

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [81] :

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

- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants)

Chapitre I : Etude Bibliographique

Partie IV : Adsorption et colorants

- Dans l'industrie des cosmétiques.
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles.
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

Références bibliographique :

- [1]. Khaled Batouche, intercalation de liquides ioniques dans les argiles, Université Mentouri Constantine; (2010).
- [2]. Mohamed Harrat, Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique Etude sur site : unité Maghreb céramique de Touggourt, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2007).
- [3]. M^{lle} Fayza Bouazza, Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées a grâce à leurs propriétés, les argiles sont utilisables pour différentes applications , Université Bou Bekr Belkaid – Tlemcen; (2012).
- [4]. L.J. Poppe, V.F. Paskevich, J.C. Hathaway, and D.S. Blackwood. A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction. U. S. Geological Survey Open-File Report 01-041.
- [5]. B Gherardi, Organisation multi échelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argile organophile en milieu organique, Thèse Université d'Orléans (1998).
- [6]. Karine Flogeac, étude de la capacité de rétention de produits phytosanitaires par deux solides modèles des sols. Influence de la présence des cations métalliques, Université de Reims Champagne-Ardenne,(2004).
- [7]. Nabil Bougdah, étude de l'adsorption de micropolluant organiques sur la bentonite, Université 20 Août 55, Skikda, (2007).
- [8]. K. L. Konan. Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium. Thèse de doctorat. Université de limoges (2006) ,144.
- [9]. A.F.Cronstedt; A. Kongl. Svenka Vetenskaps, Akademines Handlingar, Stockholm, 17 (1756) 120.
- [10]. J. Weitkamp, "Zeolites and catalysis", Solid State Ionics, 131 (2000) 175-188.
- [11]. A. Dyer, "An Introduction to Zeolite Molecular Sieves", John Wiley and Sons, Chichester (1988) 149.
- [12]. R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials, Wiley- Interscience (2007).
- [13]. 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.
- [14]. R.M. Barrer, et P.J. Denny, J. Chem. Soc., (1961) 971.
- [15]. R. Aiello, J. B. Nagy, G. Giordano, A. Katovic and F. Testa, Isomorphous substitution in zeolites, Comptes Rendus de Chimie, 8 (2005) 321-329.

Références bibliographiques

- [16]. B. Imelik, C. Naccache, G. Coudurier, Y. Ben Taarit, J.C. Vedrine, *Catalysis by Acids and Bases*, Elsevier Science Publishers B.V, (1985), 319.
- [17]. W. Oehme, D. Freude et H. Shmiedel, *Phy. Chem*, (1974), 255, 566.
- [18]. M. Guisnet et F. R. Ribeiro, *Les Zéolithes Un Nanomonde Au Service De La Catalyse*, édition EDP Sciences, (2006), 1 – 52.
- [19]. D. PLEE, *Zéolites, Techniques de l'Ingénieur*, 249 rue de Crimée 75019 Paris – France (2003), J 667,5–4.
- [20]. C.R.Melo, H. G. Riella, N. C. Kuhnena, E. Angioletto, A. R. Meloc, A. M. Bernardin, M. R. d. Rochab, L. d. Silva, *Synthesis of 4A zeolites from kaolin for obtaining 5A zeolites through ionic exchange for adsorption of arsenic*, *Materials Science and Engineering B*, (2012), 177, 345– 349.
- [21]. R. W. Neuzil, *US patent*, (1971), 362, 6020.
- [22]. S. Ueda, N. Kageyama, M. Koizumi, *the American Mineralogist* 65 (1980) 1012.
- [23]. 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 toluène*, *C. R. Chimie*, (2010), 13, 527–537.
- [24]. 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.
- [25]. V. J. Inglezakis, S. G. Pouloupoulos, *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis Design of Operations and Environmental Applications*, (2006), Elsevier, 33-34.
- [26]. P. Payra and P. K. Dutta, *Handbook of zeolite science and technology*, Marcel Dekker, (2003).
- [27]. N. Toumi, R. Hamacha, F. Drenzo, A. K. Bengueddach, *Obtention d'une forme hydrogène de zéolithe Zsm-5 et MCM-41 et leur application comme catalyseurs acides non polluants*, *Ghardaïa – Algeria* (2007).
- [28]. H. Upadek, B. Kottwitz, B. Schreck, *Tenside Surfact. Det*, 33 (1996) 385.
- [29]. N. F. Chelishchev “*Natural Zeolites : Occurrence, Properties, Use*”, *International Committee on Natural Zeolites*, Ed. Ming, D. W. Mumpton, A. Brockport, New York (1995) 525.
- [30]. V.J. Inglezakis and S.G. Pouloupoulos, “*Adsorption, Ion Exchange and Catalysis*”, Elsevier, (2007).
- [31]. M. Zaarour, B. Dong, I. Naydenova, R. Retoux, S. Mintova, *Progress in zeolite synthesis promotes advanced applications*, *Microporous and Mesoporous Materials*, (2014), 189, 11–21.
- [32]. L. Ferreira, A. M. Fonseca, G. Botelho, C. A. Aguiar, I. C. Neves, *Antimicrobial activity of faujasite zeolites doped with silver*, *Microporous and Mesoporous Materials*, (2012), 160, 126–132.

Références bibliographiques

- [33]. Fatima Otmane .Effet des paramètres de synthèse sur les propriétés des zéolithe de type Y et LTA ; Thèse de Magister, Université des Sciences et de la technologie d'Oran –Mouhamed Boudiaf ,(2010).
- [34]. C. Marcilly, Revue de l'Institut Français du Pétrole, 39 (1984) 2,189.
- [35]. D.W. Breck, “Zéolites Molecular Sieves- Structure chemistry and use”, John Wiley. Interscience, New York, (1974).
- [36]. I. Petrovic, A. Navrotsky, M. E. Davis et S. I. Zones, Thermochemical study of the stability of frameworks in high silica zéolites, Chemistry of Materials, 5 (1993) 1805.
- [37]. R.M. Barrer, Hydrothermal Chemistry of Zéolites, Academic Press, London, (1982).
- [38]. A. A. Damour, Mines Ser, 4 (1842) 1, 395.
- [39]. C. Baerlocher, Meier, L.B. McCusker, D.H. Olson, “Atlas of Zéolite Framework Types”, 6th Edition, Elsevier, Amsterdam (2007).
- [40]. P. Ungerer, A. Boutin, F. Montel, B. Tavitian, Applications of Molecular Simulation in the Oil Gas Industry. Editions Technip, Paris, (2005), 295.
- [41]. W. J. Mortier, Compilation of Extra Framework Sites in Zéolites, Butterworths, London, (1982) 67.
- [42]. A. Nastro, F. Grea, D. T. Hayburst, F. Testa, F. Aiello and L. Toniolo, “Zéolite” Facts, Figures, Future (Elsevier, Amsterdam), (1989) 321.
- [43]. S. Fechiche, M. Valcheva, D.E.W. Vaughan, J. Warzywoda, J. Cryst. Growth, 222 (2001) 801.
- [44]. T. Molet, J.V Sanders, Metals Forum, 6, (3), (1983) 161.
- [45]. D.E.W. Vaughan, the Properties of Zeolites, R.P. Townend (Ed.), London, Spec. Pub. 33, Chem. Soc, (1980).
- [46]. C. Marcilly, Oil and Gas Science and Technology, Rev. I.F.P. 56 (2001) 5, 499.
- [47]. C. D. Chang, Catal. Rev.-Sci. Eng., 25 (1983) 1.
- [48]. K. S. Sing. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). Pure and applied chemistry 57 (4): 603-619.
- [49]. P. Behrens. "Mesoporous inorganic solids." Advanced Materials 5(2) (1993): 127-132.
- [50]. Mme O, Hocine, Nanoparticules de silice mésoporeuses fonctionnalisées pour a thérapie photodynamique et la vectorisation, Université Mouloud Maameri de Tizi Ouzou .(2012).
- [51]. Q, Huo, R. Leon, et al. "Mesostructure design with gemini surfactants: supercage formation in a three-dimensional hexagonal array. (1995). " Science 268(5215): 1324.

Références bibliographiques

- [52]. Q, Huo, D. I. Margolese, et al. "Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials." *Chemistry of Materials* 8(5): (1996), 1147-1160.
- [53]. M, Adjdir. *Synthesis of mesoporous nanomaterials from natural sources as low-cost nanotechnology*, Karlsruhe, Karlsruhe Institut für Technologie (KIT), Diss, (2010).
- [54]. G. Øye, J. Sjoblom, M. Stoker, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 89, (2001), 439-466.
- [55]. P. Selvam, S. K. Bhatia, C. G. Sonwane, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, (2001), 3237-326.
- [56]. G. J. de A.A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.*, 102, (2002), 4093-4138.
- [57]. T. F, Tadros. *Applied surfactants: principles and applications*, John Wiley & Sons, (2006).
- [58]. M. J. Lawrence, *Chem. Soc. Rev.*, (1994) 417.
- [59]. D.Tareste, Chapitre I; these de Doctorat (laboratoire de physique statistique- Ecole Normale Supérieure, Paris).
- [60]. L. Sepùlveda, J. Cortes, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 5322.
- [61]. A. Sayari; Y. Yang; —Highly Ordered MCM-41 Silica Prepared in the Presence of Decyltrimethylammonium Bromide. *J. Phys. Chem. B* (2000), 104, 4835-4839.
- [62]. J. S. Beck; —Method for Synthesizing Mesoporous Material. U.S. Patent 5, 057, 296,(1991).
- [63]. B. Lefevre; A. Galarneau; J. Iapichella; C. Petitto; F. Di Renzo; and F. Fajula; —Synthesis of Large-Pore Mesoporous Micelle-Templated Silicas as Discrete Spheres. *Chem. Mater.* (2005), 17, 601- 607.
- [64]. H. Boukrah, Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda, (2008).
- [65]. Ildephonse nduwayezu, adsorption et désorption du plomb dans un sol sablonneux traité par divers amendements, Université Du Québec À Montréal, (2010).
- [66]. Noureddine Barka., L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, université Ibn ZohrAadir, (2008).
- [67]. A Bekri, H Elberkennou., contribution à l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif granulé en milieu aqueux, P.F.T, université Adrar, (2010).
- [68]. S.J Gregg. and J. Jacobs, An examination of the adsorption theory of Brunauer, Emmett, and Teller, and Brunauer, Deming, Deming and Teller. *Transactions of the Faraday Society*, Vol. 44(0) (1948). p. 574-588.
- [69]. M Chouat. F Laboubi. Etude de l'adsorption du bleu méthylène par charbon actif, Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider-Biskra, (2013).

Références bibliographiques

- [70]. E Emna. Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques, thèse de doctorat, Université de Strasbourg, (2011).
- [71]. S Guettari. K Benkhatou. Elimination D'un Mélange De Colorants Par Les Procèdes D'oxydation Avancée, Mémoire De Master, Université des Sciences et de la technologie d'Oran - Mohamed Boudiaf, (2013/2014).
- [72]. S Hammami. 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, (2008).
- [73]. A Bengrine. Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane- Bentonite, Mémoire de Magistère, Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, (2011).
- [74]. N Lamri. Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Mémoire de Magister, Université Mentouri- Constantine, (2010).
- [75]. H Ben Mansour. O Boughzalaa. D. Dradic ,D. Barilliera Chekir-Ghedirab L. R Mosratia. 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).
- [76]. A Reffas. 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,(2010).
- [77]. A Boulal. M Bouachema. Etude cinétique de la dégradation d'un colorant paroxydation, Mémoire de Master, Université des sciences et de la technologie d'oran Mohamed Boudiaf, (2013/2014).
- [78]. Industrie textile, Document de référence sur les meilleures techniques disponibles, Commission Européenne, Novembre (2002). PDF.
- [79]. W Lemlikchi. Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procedes d'oxydation et de Co-précipitation, thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri-Tizi Ouzou-, (2012).
- [80]. S. Bendou.. Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, Mémoire de Magistère, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, (2009).
- [81]. M.N Crepy., "Dermatoses professionnelles aux colorants", Fiche d'allergologie- dermatologie professionnelle hôpital Cochin, (2004).

Etude Expérimentale



Partie I : synthèse des adsorbants.

Introduction :

Dans le cadre de notre mémoire, nous avons synthétisé deux types de matériaux microporeux et mésoporeux à base d'argile : la zéolithe Y et la MCM-41 dont nous allons présenter dans ce chapitre le protocole expérimental utilisé pour ces synthèses ainsi que les méthodes de caractérisations qui devraient analyser nos matériaux.

I.1. Traitement d'argile :

I.1.1. Description de l'argile étudiée :

Le kaolin Djebel Debagh (DD 1ere nuance) est un kaolin naturel, connu et exploité depuis presque un siècle, il est extrait d'un gisement situé à Djebel Debagh dans la wilaya de Guelma (Algérie).

Ce type de kaolin a une apparence très blanche. Les tailles des grains sont inférieures à 2 μ m. Il est considéré comme un produit de bonne qualité.

1.2. Traitement préliminaire :

Le traitement de l'argile est indispensable pour éliminer les impuretés et de permettre la transformation de l'argile en métakaolin plus réactif pour la synthèse des zéolithes et des matériaux mésoporeux.

Le traitement consiste à les débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, calcite, feldspath...).

Les argiles ont subi les opérations préliminaires suivantes :

Broyage : a été réalisé en vue d'obtenir des matériaux de taille de grains réduites et homogènes.

Tamissage : 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.

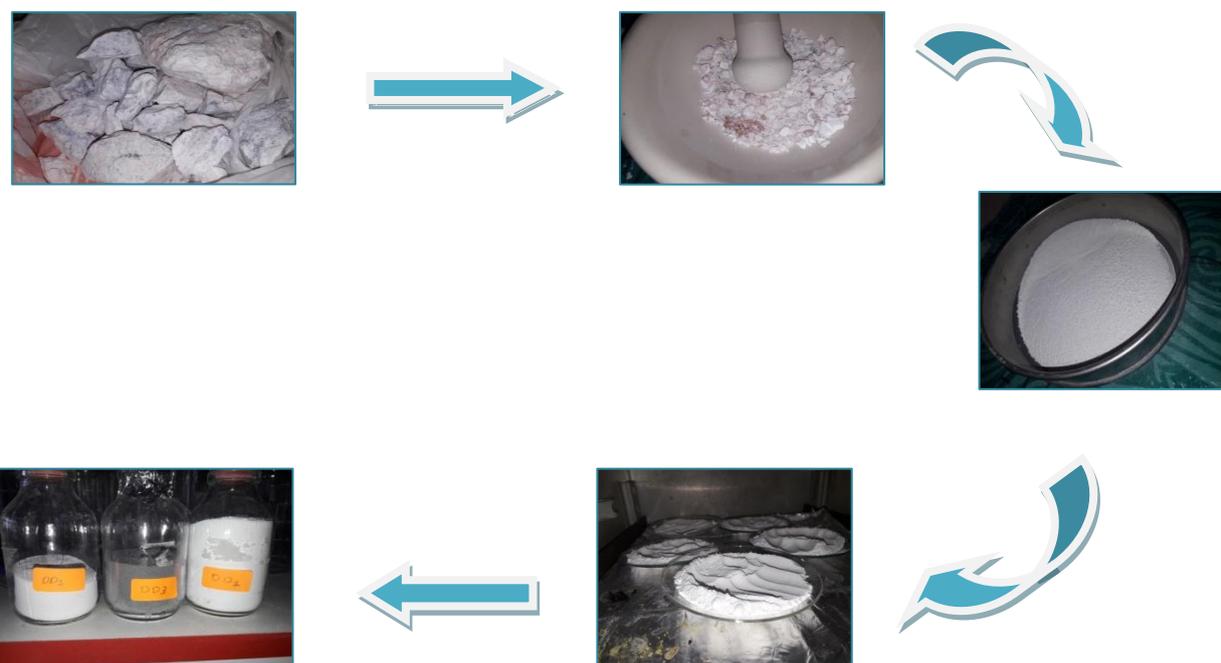


Figure II.1. Traitement préliminaire du kaolin DD1.

I.2.Synthèse de la zéolithe Y à partir d'une source naturelle :

Généralement, les zéolithes peuvent être synthétisées selon les méthodes suivantes :

La méthode de cristallisation directe, la méthode de vieillissement des gels et la méthode de germination. Nous décrirons dans ce travail seulement la méthode de vieillissement de gels qui a été utilisée dans la préparation des échantillons de zéolithe.

Le produit obtenu est caractérisé par différents technique d'analyses du solide qui seront aussi décrites dans ce chapitre.

I.2.1. La méthode de vieillissement :

Dans cette méthode, le mélange réactionnel contenant la source de silice et la source d'alumine est laissé mûrir pendant une certaine durée à température inférieure à celle de la cristallisation. Il se produit alors une réorganisation chimique et structurale qui touche la phase solide et la phase liquide du gel réactionnel.

Plusieurs travaux ont montré [1, 2,3] que le vieillissement présent un effet catalytique sur la cinétique de cristallisation et sur la nature de la phase formée ainsi que sa composition. On notera à titre d'exemple qu'une zéolithe de type Y nécessite un vieillissement de 24 heures sous agitation avant d'être portée à sa température de cristallisation.

I.2.2. Mode opératoire :

- La première étape consiste à la préparation du gel : Dissoudre 3,5g de la soude dans 22 ml d'eau distillée puis on ajoute en petites quantités le kaolin DD1 compatible à la composition de la zéolithe. Tout le mélange est soumis à une forte agitation afin d'éviter la formation des grumeaux.
- La seconde étape concerne le mûrissement du gel : le gel ainsi formé est maintenu sous agitation à température ambiante pendant une durée de 24 heures pour homogénéisation avant le traitement hygrothermique.
- La troisième étape correspond à la cristallisation de l'hydrogel : au terme de la période de mûrissement, on transfère le gel dans les flacons en téflon. Ces derniers sont placés dans une étuve réglée à la température de cristallisation. La cristallisation du gel est effectuée à 90 °C pendant 3 jours.
- Et en dernier, on filtre le mélange obtenu afin de récupérer la phase solide. Cette dernière est lavée plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à la quasi-neutralité des eaux de lavage pour éliminer toutes traces d'espèces dissoutes (pH final proche de 9). Elle est ensuite séchée à 80 °C pendant 24 heures.

Le protocole de synthèse de la zéolithe de type Y est schématisé dans la **Figure II.2**

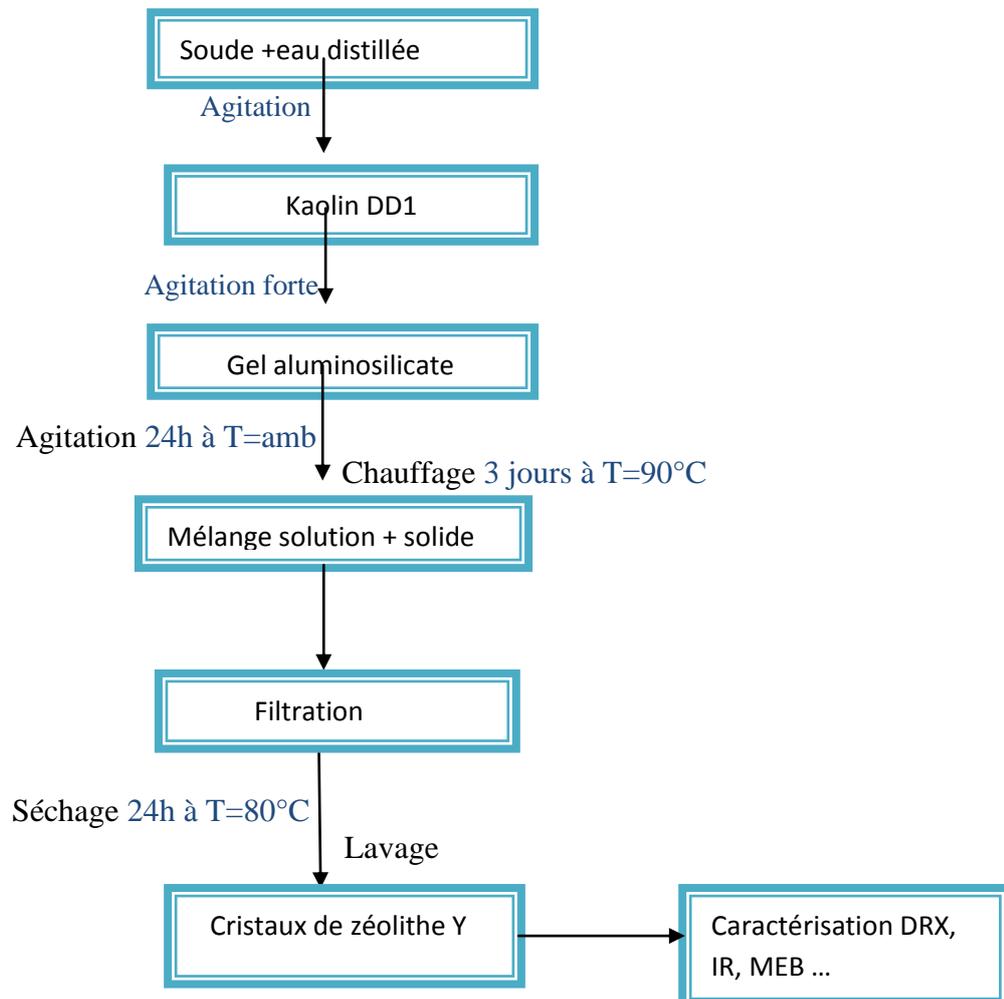


Figure II.2. Schéma de synthèse de la zéolithe Y

I.3.Synthèse des matériaux mésoporeux :

D'une façon générale, lors de la synthèse des matériaux mésoporeux, quatre éléments majeurs sont utilisés [4,5] :

1. Une molécule tensioactive (agent structurant) anionique, cationique, non ionique
Ou neutre pour diriger la structure finale du matériau.
2. Une source de silice (silice fumée, silicate de sodium, Tétrahydroéthylorthosilicate (TEOS) ...).
3. UN solvant (eau, éthanol...).
4. UN catalyseur acide, basique ou neutre selon la synthèse désirée.

Dans cette partie, nous présentons la synthèse de MCM-41 en utilisant le kaolin DD1 comme une source de silicium et d'aluminium .deux paramètres sont étudiés à savoir le pH et la température de synthèse.

Par ailleurs, une partie de ce chapitre sera consacrée à une étude comparative entre l'argile traitée (purifié avec HCL) et l'argile non traitée comme des sources aluminosilicates pour la synthèse des matériaux mésoporeux.

I.3.1.Mode opératoire :

- *Synthèse du matériau mésoporeux avec l'argile traitée :*

L'argile brute utilisée dans ce travail est une argile prélevée du gisement de Djebel Debagh de la région de Guelma, broyée et tamisée puis séchée.

Ensuite, cette argile subit une purification par HCL (6M) afin d'éliminer toute impureté avant de subir plusieurs lavages par l'eau distillé jusqu'à l'élimination total des ions Cl^- .

Partie a :

10g de kaolin (DD1) mélangée avec 200ml de HCL (6 M) est soumis sous agitation de 2 heures à 80°C.

Le mélange est filtré, lavé plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à l'élimination de ions Cl^- en faisant test avec $AgNO_3$ et séché à 80°C pendant 12 h.

Partie b :

Une quantité de kaolin traité est ajoutée à 19,70ml d'eau sous agitation à 35°C pendant 10 min. Le pH de la solution est ajusté à 11 (en ajoutant des gouttes de NaOH 1N).

Après une agitation de 30 min, 2,05g de surfactant cetyltriméthylammonium de bromure (CTAB) préalablement dissoute dans l'eau est ajoutée au mélange. Le mélange est laissé sous agitation pendant 30min. Le gel formé est ensuite mis dans un flacon en téflon pendant 48 heures à 145°C. Le solide est ensuite filtré, lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée et séché à 80°C pendant 12h.

Pour éliminer le surfactant afin de libérer la porosité, le matériau MCM-41 est calciné sous air à 550°C avec une montée de température de 2°C/min et un palier de 6heures à 550°C.

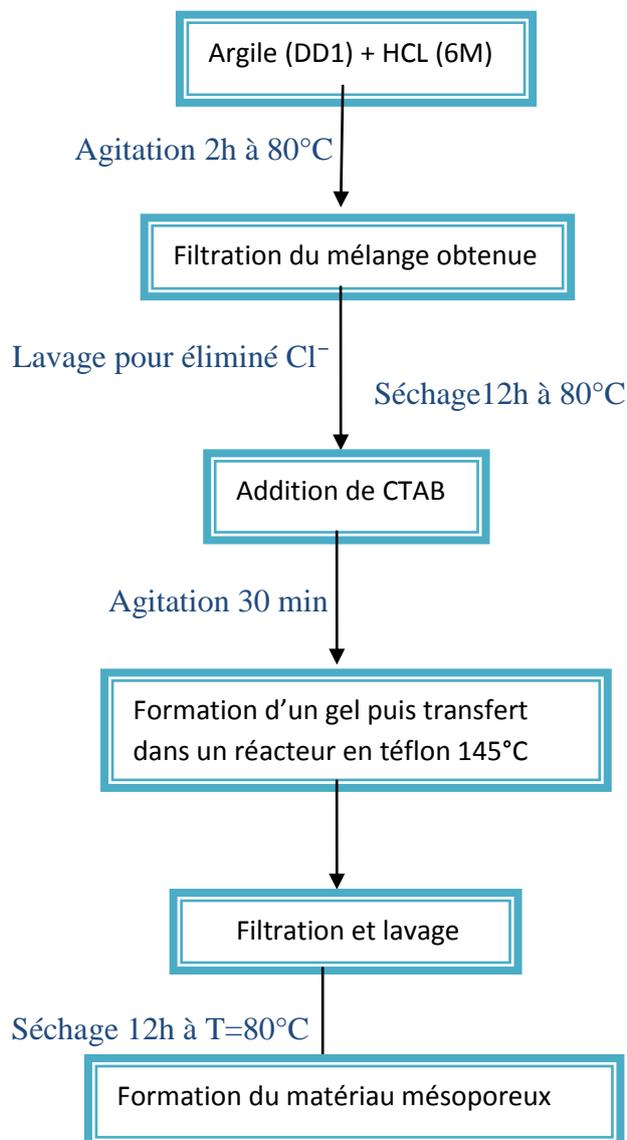


Figure II.3. Protocole expérimental de la synthèse du matériau mésoporeux MCM-41.



Figure II.4. La synthèse du matériau MCM-41.

- **Synthèse du matériau mésoporeux avec le kaolin DD1 non traité :**

Une quantité de kaolin non traité est ajouté à 19,7 ml d'eau sous agitation durant 10 min à 35°C. En ajoutant des gouttes de NaOH (1 N) pour ajuster le pH de la solution à 11.

Après 30 min d'agitation, 2,05 g de surfactant dissoute dans l'eau est ajoutée à la solution initiale. Le mélange est laissé sous agitation jusqu'à 30 min ; pour former le gel.

Ensuite ; mis le gel dans un flacon en téflon pendant 48 heures à une température de 145°C.

Après le séchage ; filtré le gel ; lavée plusieurs fois avec l'eau et séché encore à 80°C pendant 12 heures.

Le mélange obtenu est calcinée sous air à 550°C avec une montée de température de 2°/min et un palier de 6 h à 550°C pour éliminer le surfactant.

Partie II : Caractérisation des kaolins DD1.

La connaissance des mécanismes d'adsorption ou de rétention des adsorbats par les solides passe avant tout par une bonne connaissance des propriétés structurales et texturales des adsorbants utilisés.

Pour cela, les adsorbants ont été caractérisés par les méthodes d'analyse suivantes réalisées dans le travail de master l'année dernière [6]: la diffraction des rayons X (**DRX**) et le Microscopie électronique a balayage (**MEB**).

II .1.Analyse chimique :

Cette analyse a été effectuée par spectroscopie à fluorescence de rayon X. Le résultat de l'analyse chimique de kaolin est représenté dans le tableau.

Tableau II . 1 : Compositions chimiques des kaolins DD1.

composantes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	(PAF)*	Couleur
%	45,31	38,85	0,00	0,01	0,15	0,2	0,02	15.36	Blanchâtre

* perte au feu a 1000°C

Nous remarquons que La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs majoritaires dans la matière.

II .2. Observation par MEB :

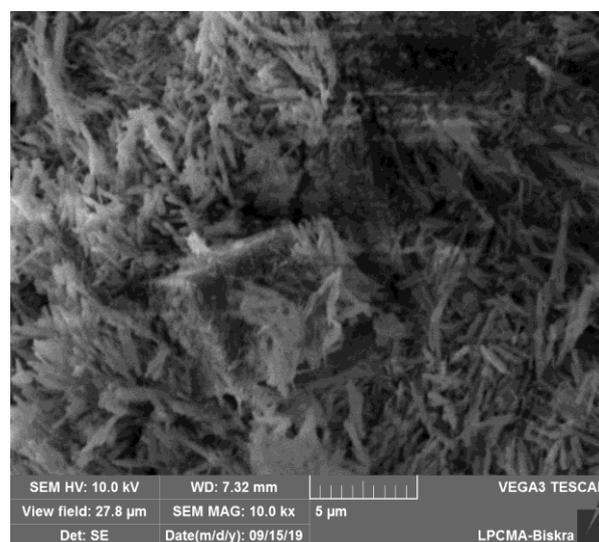
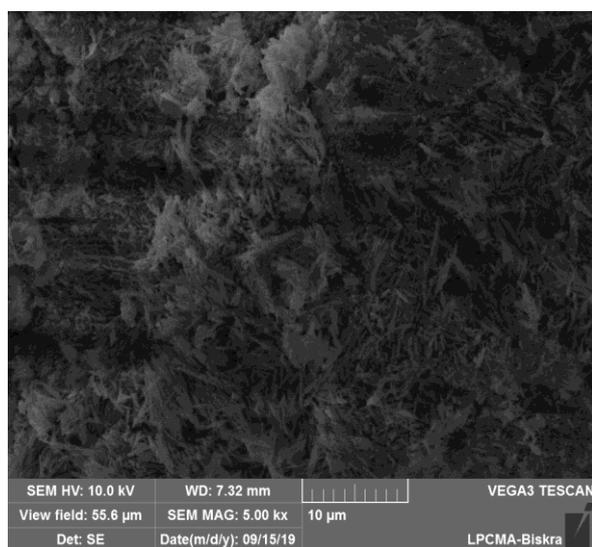


Figure II .5: Micrographie des grains de kaolin DD1.

Les images obtenues par le MEB montre que la morphologie est compacte pour le DD1 d'une non uniformité de texture.

II .3.Composition minéralogique

Analyse par diffractomètre à rayon X :

DD1 - DJ0470

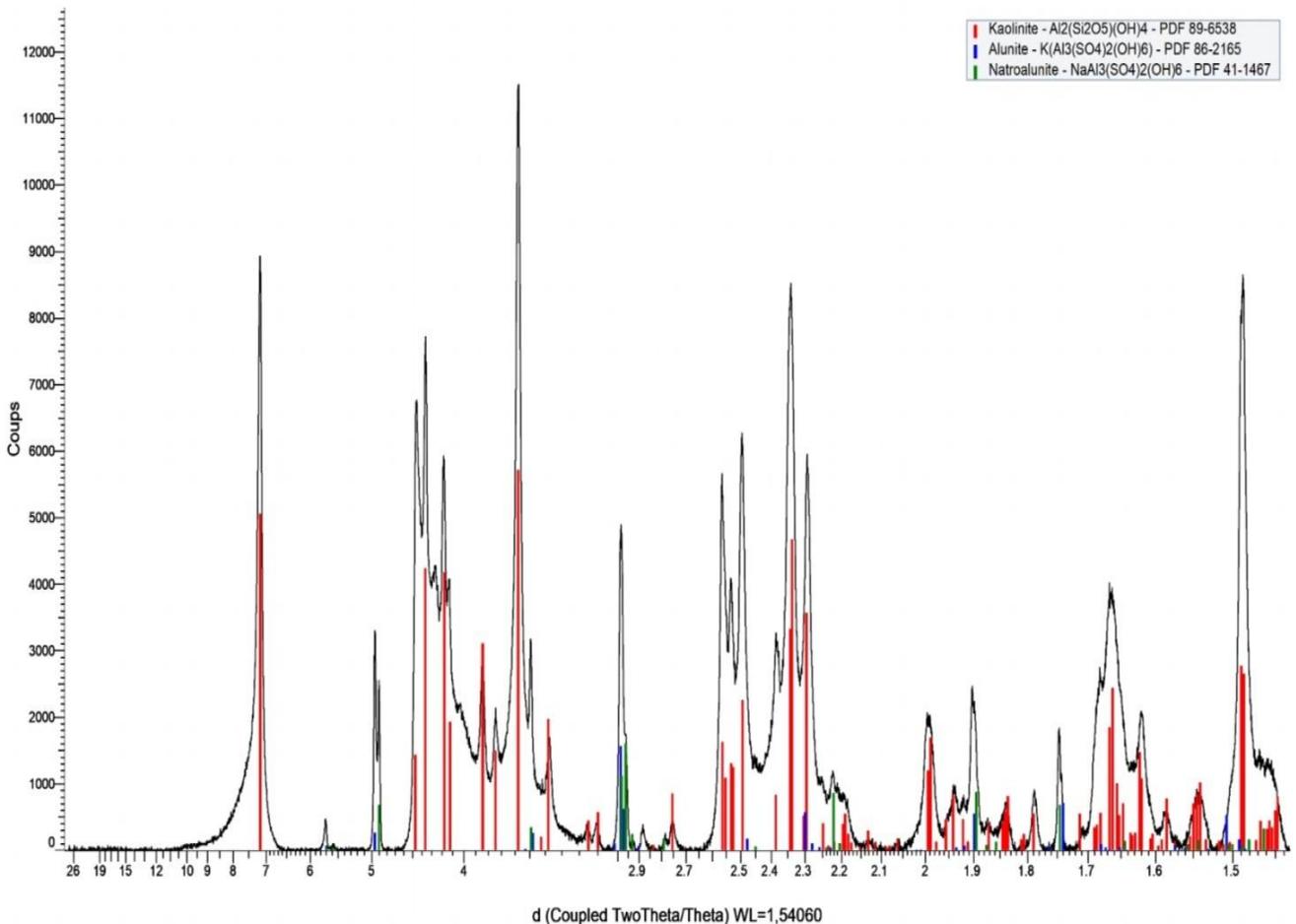


Figure II .6 : Diffractogramme des RX du DD1.

Le diffractogramme met en évidence la structure de kaolin par les présences des raies intenses caractéristique à la kaolinite à des valeurs plus importantes. Nous avons aussi la présence des raies de l'Alunite et la Natroalunite a des pics moins intenses que la kaolinite ;

Références Bibliographique

- [1]. D.W .Breck, "Zeolite Molecular Sieves ", J.Wiley (1974).
- [2]. E.W. Albers, D.E.W. Vaughan, U.S. Pat 3,947,482 (1976).
- [3]. S.P.Zhdanov, N.N.Samulivech, Porc .5 Int.Conf Zeolite; L.V.C REES, Ed, Heyden: London, 75, (1980).
- [4]. J.S Beck., IC. Vartuli, W.I, M.E Leonowicz., C.T., K.D. Schmitt, TW.C. Chu, D.H. Olson, E.W, McCullen S.B Roth, J.B. Higgins, J.L Schlenker. A new family of mesoporous molecular Sheppard sieves prepared with liquid crystal templates, I Am. Chem. Soc. (1992), 114, 10834-10843.
- [5].G. Øye, J. Sjoblom, M. Stoker. Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range, Adv. Colloid Interf. Sci., 89, (2001) ,439-466.
- [6]. Asma Dhiffalah, synthèse et caractérisation d'une zéolithe 13X à base de kaolins DD. Application à l'adsorption du colorant textile le «jaune Bezanyl» et au traitement d'un effluent industriel brut, université 8 Mai 1945, Guelma, (2019).



Conclusion Générale



Conclusion Générale

L'étude que nous présentons dans ce mémoire porte sur la modification du kaolin DD1 en matériaux microporeux et mésoporeux et leur application dans l'adsorption du colorant de teinture « Hol Colex ».

Notre premier objectif était de synthétiser une zéolithe de type Y et un matériau mésoporeux de type MCM-41 à partir du kaolin DD1, à savoir en milieu fortement acide et également en milieu fortement basique. Nous avons pu mettre en exergue l'intérêt d'utiliser un kaolin comme source d'aluminosilicate; en effet la synthèse de nanomatériaux à partir du kaolin DD1 est une excellente alternative en raison non seulement de ses caractéristiques physico-chimiques, et haute pureté mais aussi par sa disponibilité en vue des dépôts importants existants à proximité.

Etant donné que la zéolithe Y et le mésoporeux MCM-41 sont de composition aluminosilicatée, présentant de pores de taille relativement grande de sites d'adsorption actifs, le deuxième objectif de ce travail était de réaliser une application sur l'adsorption d'un colorant de teinture « Hol Colex ».

En raison du confinement imposé par la propagation du COVID-19, nous n'avons pas pu achever les différentes synthèses de la zéolithe Y et du mésoporeux MCM-41 ainsi les manipulations de l'adsorption du colorant en optimisant les différents facteurs (temps de contact, T, pH, concentration de l'adsorbat, quantité de l'adsorbant,etc) qui influencent le taux d'élimination du colorant.