

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma



Faculté de Mathématique et de l'informatique et des Sciences de la matière
Département sciences de la matière

THÈSE

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTORAT EN SCIENCE

Filière : Chimie

Présentée par

Slatni Ibtissem

Intitulée

Elaboration d'un matériau mésoporeux MS à partir du kaolin DD3. Application à l'adsorption du Rouge Acide (AR 337) et au traitement d'un effluent industriel réel de type textile

Soutenue le :

Devant le Jury composé de :

Mme H.AMIRA GUEBAILIA
Mme Z.EI-BERRICHI
Mme S.NIGRI
Mr B.A. CHOUKCHOU
Mr S.HAZOURLI
Mme J.DUPALY
Mr F.LOUDJHANI

Pr	Univ. de 8 Mai 1945, Guelma	Président
Pr	Univ. de 8 Mai 1945, Guelma	Rapporteur
Pr	Univ. de 8 Mai 1945, Guelma	Examineur
Pr	Univ. de A.B. Belkaid, Tlemcen	Examineur
Pr	Univ. Badji Mokhtar, Annaba	Examineur
	Chargée de recherche, CNRS Strasbourg	Invitée
	Directeur des kaolins d'Algérie SOALKA.SPA	Invité

Année Universitaire : 2021/2022

Dédicaces

A ma très chère mère

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne serai point te remercier comme il se doit. Tu n'as cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes les années de mes études, tu as toujours été présente à mes côtés pour me consoler quand il fallait. En ce jour mémorable, pour moi ainsi que pour toi, reçoit ce travail en signe de ma vive reconnaissance et mon profond amour.

A mon mari

Mon cher mari. Nabil Pour tout l'encouragement, et l'amour que tu m'as offert, Je te dédis ce travail, qui n'aurait pas pu être achevé sans ton soutien.

A mes enfants Mohammed et Lina

A toute ma famille

Remerciements

Cette étude a été réalisée au sein du laboratoire de Chimie Appliquée (LCA) de l'université 8 Mai 1945 Guelma et au laboratoire de l'environnement de l'université Ondokuz Mayıs Samsun, Turkey dans la cadre du projet **SETPROpER : "Sustainable industrial Treatment PROcesses of Effluents for Reuse of water in agriculture"**

Une thèse ne peut exister sans directeur de thèse. Je tiens donc à remercier tout d'abord mon directeur de thèse **Professeur F.Z El-BERRICHI** et de lui exprimer ma profonde gratitude, pour la confiance qu'elle a bien voulu m'accorder en me proposant ce sujet, pour ces conseils judicieux, les discussions et le soutien qu'elle m'a apporté tout au long de la thèse.

J'aimerais également remercier **Professeur J.DUPLAY chargée de recherche au CNRS à Strasbourg (France)** présidente du projet **SETPROpER** pour sa collaboration efficace, et pour son aide précieuse.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent au **Professeur A.BRAHAM CHOUKCHOU** de l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, au Professeur **S.HAZOURLI** de l'université Badji Mokhtar Annaba, au Professeur **H.AMIRA-GUEBAILIA** et au professeur **S.NIGRI** de l'université 8 Mai 1945 Guelma, qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.

J'adresse aussi tous mes remerciements à **Professeur F.AKBEL** de l'université Ondokuz Mayıs Samsun, Turkey de m'avoir accueilli au sein de son Laboratoire et de m'avoir prodigué de précieux conseils.

Un grand merci également au **Professeur B.OZKARAOYA** de l'université Ondokuz Mayıs Samsun, Turkey pour son accueil, son hospitalité ainsi que pour ses orientations et ses remarques fructueuses. Qu'elle trouve ici ma profonde gratitude.

Sans oublier de remercier **Monsieur F.LOUDJHANI** directeur des Kaolins d'Algérie SOALKA. SPA de nous avoir fournie en matière de kaolin DD, et pour l'honneur qu'il nous a fait d'accepter notre invitation.

J'exprime mes intenses remerciements à mon amie **le Docteur N.H.FARDJAOUI** pour toute son aide et ses conseils.

Beaucoup d'analyse de caractérisation ont été effectués pour la réalisation de cette thèse, je tiens à remercier **Docteur I.REKKAB** de l'université de Tlemcen pour sa contribution et pour l'analyse BET je tiens aussi à remercier **Mr B.GASMI** de l'université de Biskra pour les analyses DRX.

Je tiens également à remercier vivement **Mme R.GUERAICHE** ingénieur au complexe textile industriel Batna pour toutes les informations qu'elle nous a fourni son aide précieuse pour la disponibilité de l'effluent.

Un grand merci à mon amie **A.KHALED** doctorante au laboratoire LCP pour tous les bons moments qu'on a passé ensemble.

Mes plus profonds remerciements s'adressent naturellement à toute ma famille ainsi qu'à tous mes amis

Résumé

Ce présent travail porte sur l'élaboration d'un matériau mésoporeux à partir du kaolin DD3 et son utilisation dans l'adsorption du colorant Acid Red 337 d'une solution aqueuse ainsi que dans un procédé hybride pour le traitement d'un effluent industriel de type textile.

En premier lieu, deux silices mésoporeuses SM ont été synthétisées en utilisant les pluronics L35 et le P123 comme agents structurants et le kaolin DD3 traité par un traitement thermique et un traitement acide comme source de silice. Les silices mésoporeuses synthétisées se caractérisent par une architecture désordonnée et une surface spécifique maximale de 183 m²/g.

SM synthétisé a été utilisée efficacement ($Q_{\max}=36\text{mg/g}$) pour l'adsorption du colorant Acid Red 337 (100 mg/l) dans un milieu très acide pH=2 à température ambiante 20°C.

L'étude de la faisabilité d'un procédé hybride qui combine trois méthodes techniques pour le traitement d'une eau usée industrielle de type textile a été testée. Il s'agit de combiner entre: coagulation-floculation comme prétraitement, l'adsorption en utilisant la silice mésoporeuse préalablement synthétisée et l'oxydation fenton. L'efficacité du procédé hybride est déterminée par la réduction des paramètres indicateurs de pollution (COT, DCO, couleur, et turbidité) de l'effluent traité. Les données globales ont montré que le processus combiné conduit à une réduction presque complète de turbidité et de couleur avec une élimination de 82 et 73% de DCO et COT respectivement.

Mots clés: silice mésoporeuse, kaolin DD3, adsorption, procédé hybride, effluent textile

Abstract

This work focuses on the development of a mesoporous material from kaolin DD3 and its use in the adsorption of the Acid Red 337 dye in an aqueous solution as well as in a hybrid process for the treatment of textile effluent.

First, two mesoporous silica were synthesized using pluronics L35 and P123 as structuring agents and kaolin DD3 treated with heat treatment and acid treatment as a source of silica. Synthesized mesoporous silicas MS have disordered architecture and a maximum specific surface area of 183 m²/g.

Synthesized MS has been used effectively ($Q_{\max}=36\text{mg/g}$) for the adsorption of Acid Red 337 dye (100 mg/l) in a highly acidic environment pH=2 at room temperature of 20°C.

The study of the feasibility of a hybrid process combining three technical methods for the treatment of industrial textile effluent has been tested. This involves combining coagulation-flocculation as pre-treatment, adsorption using previously synthesized mesoporous silica and fenton oxidation.

The efficiency of the hybrid process is determined by the reduction of the pollution indicator parameters (TOC, COD, colour, and turbidity) of the treated effluent. The overall data showed that the combined process led to an almost complete reduction in turbidity and color with 82% and 73% removal of COD and TOC respectively.

Keywords: mesoporous silica, kaolin DD3, adsorption, hybrid process, textile effluent

الملخص

يركز هذا العمل على تطوير مادة متوسطة المسامية من طين الكاولين DD3 واستخدامها في امتصاص صبغة Acid Red 337 في محلول مائي وإدخالها في عملية هجينة لمعالجة النفايات السائلة .

أولاً، تم تصنيع نوعين من مادة السيليكا المتوسطة المسامية باستخدام L35 و123P كعوامل هيكلية وطين الكاولين DD3 كمصدر للسيليكا معالج حرارياً وكيميائياً . تتميز السيليكا المصنعة متوسطة المسامية بهندسة غير منتظمة ومساحة نوعية قصوى تبلغ 183 م²/غ.

تم استخدام مادة السيليكا المصنعة متوسطة المسامية بشكل فعال ($Q_{max} = 36$ مغ/غ) لامتصاص صبغة Acid Red 337 (100مغ/لتر) في وسط شديد الحموضة $pH = 2$ في درجة الحرارة الاعتيادية 20 درجة مئوية.

وقد تم اختبار جدوى العملية الهجينة التي تجمع بين ثلاث طرق تقنية لمعالجة مياه الصرف الصحي الصناعية. يتضمن هذا الجمع بين التخثر والتندب كعلاج مسبق والامتزاز باستخدام السيليكا المصنعة متوسطة المسامية وأكسدة الفنتون. تم تحديد كفاءة العملية الهجينة من خلال تقليل مؤشرات التلوث (الكربون العضوي الكلي COT، الطلب الكيميائي للاكسجين لتحليل المادة العضوية DCO، اللون، والتعكر). أظهرت البيانات الإجمالية أن العملية المشتركة أدت إلى انخفاض شبه كامل للتعكر واللون مع إزالة 82% و73% من DCO وCOT على التوالي.

الكلمات المفتاح: السيليكا متوسطة المسامية ، طين الكاولين DD3، الامتزاز، العملية الهجينة، النفايات السائلة للمنسوجات.

Publications et communications liées à cette thèse

Cette thèse a fait l'objet d'une publication internationale et des communications nationales et internationales citées ci-dessous :

Publication internationale

-Slatni, I., Elberrichi, F. Z., Duplay, J., Fardjaoui, N., Guendouzi, A., Guendouzi, O., Gasmi, B., Akbal, F., & Rekkab, I. (2020). Mesoporous silica synthesized from natural local kaolin as an effective adsorbent for removing of Acid Red 337 and its application in the treatment of real industrial textile effluent. *Environmental science and pollution research international*, 27(31), 38422–38433. (Annexe)

- Slatni, I., Dhiffalah, A., Elberrichi, F. Z., Fardjaoui, N.H, Guendouzi, A, Duplay, J., Gasmi, B., Maoui.A. Investigation of adsorption properties of modified DD kaolins to microporous material type 13X Zeolite in treatment of textile industry effluent: Experiments and theoretical approach. *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration* (**En cours de publication**)

Communications internationales

-Fatima Zohra EL Berrichi, Ibtissem Slatni, Nor el Houda Ferdjaoui and Joelle Duplay. **Mesoporous silica synthesised by a local kaolin as efficient adsorbent for the real effluent textile treatment, Euroclay, Paris France 1-5 Juillet 2019.**

-Ibtissem Slatni ; Fatima Zohra EL Berrichi, Nor-El-Houda Fardjaoui, **Synthèse d'une silice mésoporeuse à base d'argile, MATERIAUX, Bordeaux France, 19-23 Novembre 2018.**

-Fatima Zohra EL Berrichi, Ibtissem Slatni, Nor-El-Houda Fardjaoui, **Traitement des effluents textiles par adsorption sur matériaux mésoporeux synthétisé à partir d'un kaolin, Franco fil, Bordeaux, France, 29-31 Aout 2017.**

-Slatni Ibtissem, **Treatment of textile effluent by hybrid process on modified kaolin, ERA-NET MED SETPROpER, Algiers Algeria, 17-20 Septembre 2017.**

Communications nationale

-Ibtissem Slatni ; Fatima Zohra EL Berrichi, Nor-El-Houda Fardjaoui, **Le kaolin DD3 précurseur dans la synthèse d'une silice mésoporeuse et son application dans le traitement d'effluents industriels, Journée nationale Etudes des matériaux et Modélisation, Guelma 13 Décembre 2018.**

Table des matières

Liste des abréviations.....	i
Liste des figures.....	iv
Liste des tableaux.....	vii
Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	4
Chapitre I : Revue bibliographique.....	5
I.1 Les matériaux argileux.....	5
I.1.1 Structure et classification des minéraux argileux.....	5
I.1.1.1 Les Kaolins.....	6
I.1.1.2 Structure minéralogique de la kaolinite	8
I.1.1.3 Composition chimique	9
I.1.1.4 Propriétés du Kaolin.....	9
I.1.1.5 Traitement de surface de la kaolinite	10
I.1.1.6 Les gisements de kaolin en Algérie	13
I.1.1.7 Applications du kaolin	14
I.2 Les silices mésoporeuses.....	15
I.2.1 Historique	15
I.2.2 Les mécanismes de formation des matériaux mésoporeux	17
I.2.2.1 Le procédé sol-gel	17
I.2.3 Généralités sur les surfactants	20
I.2.3.1 Classification des surfactants	21
I.2.3.2 Paramètres influençant la micellisation des copolymères.....	23
I.2.3.3 Les interactions entre les tensioactifs et la phase inorganique.....	26
I.2.4 Matériaux mésoporeux organisés SBA-15.....	29
I.2.4.1 Synthèse et mécanisme de formation de SMO de type SBA-15.....	30
I.2.5 Paramètres influençant la synthèse de la SBA-15.....	32
I.2.5.1 Effet de la température	32
I.2.5.2 Longueur de la chaîne alkyle du tensioactif.....	33
I.2.5.3 Effet du pH.....	35
I.2.5.4 Rapport silice/tensioactif.....	35
I.2.5.5 Influence de la source de la silice	35
I.2.5.6 Méthodes d'élimination de l'agent structurant	36
I.3 Généralités sur les colorants.....	37
I.3.1 Classification des colorants.....	37

I.3.1.1 Classification chimique	37
I.3.1.2 Classification tinctoriale.....	39
I.4 La pollution des eaux en Algérie	40
I.4.1 Traitements conventionnels des effluents textiles.....	40
I.4.1.1 Méthodes physico-chimique	41
I.4.2 Problèmes environnementaux issus de l'industrie textile	44
I.5 Références bibliographiques.....	47
Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales.....	60
II.1. Techniques de caractérisation du kaolin et du matériau mésoporeux.....	60
II.1.1 Fluorescence des rayons X (FRX)	60
II.1.1.1 Principe d'analyse.....	60
II.1.2 Spectroscopie Infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF)	61
II.1.2.1 Définition	61
II.1.2.2 Principe	61
II.1.2.3 Informations qualitatives	61
II.1.2.4 Informations quantitatives	62
II.1.3 Diffraction des rayons X (DRX).....	62
II.1.3.1 Principe d'analyse.....	62
II.1.4 Mesures d'adsorption.....	63
II.1.5 Mesures texturales	65
II.1.5.1 Détermination de la surface spécifique.....	65
II.1.5.2 Evaluation du diamètre des pores	66
II.1.6 Analyses Thermiques (ATG/ATD)	67
II.1.6.1 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	67
II.1.6.2 Analyse Thermique Différentielle (ATD)	67
II.1.7 Microscopie électronique.....	67
II.1.8 Microscopie électronique à balayage (MEB)	67
II.1.9 Microscopie électronique en transmission (MET).....	68
II.2 Méthodes d'analyse de l'effluent	68
II.2.1 Spectrophotométrie d'absorption Ultra -Violet (UV -Visible).....	68
II.2.1.1 Principe de la loi de Beer-Lambert	69
II.2.1.2 Mesure de la couleur par spectrophotométrie.....	71
II.2.2 Demande Chimique en Oxygène (DCO)	71
II.2.2.1 Principe	71
II.2.3 Carbone organique total (COT)	72

II.2.4 Le potentiel d'hydrogène pH	72
II.2.5 La conductivité	73
II.2.6 La Turbidité	73
II.3 Références bibliographiques	74
Chapitre III Synthèse et caractérisation des silices mésoporeuses.....	75
III.1 Synthèse de la silice mésoporeuse (SM) à partir du Kaolin (DD3)	75
III.1.1 Réactifs utilisés.....	75
III.1.2 Traitement du précurseur (DD3)	75
III.1.2.1 Présentation de l'argile étudiée	75
III.1.2.2 Le traitement.....	75
III.1.3 La synthèse de la silice mésoporeuse (SM).....	76
III.2 Caractérisation de la silice mésoporeuse.....	77
III.2.1 Fluorescence des rayons X (FRX).....	77
III.2.2 Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD/ATG)	78
III.2.3 Diffraction des rayons X (DRX)	79
III.2.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).....	81
III.2.5 Adsorption /désorption de N ₂	83
III.2.6 Microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET).....	85
III.3 Conclusion	87
III.4 Références bibliographiques	88
Chapitre IV Application à l'adsorption d'Acid Red 337 et au traitement de l'effluent textile réel.....	81
IV.1 Adsorption du colorant anionique Acid Red 337	92
IV.1.1 Fiche technique du colorant	92
IV.1.2 Expériences d'adsorption	93
IV.1.2.1 Influence du pH de la solution	93
IV.1.2.2 Effet du temps de contact	95
IV.1.2.3 Effet de la concentration initiale du colorant SM _{L35}	96
IV.1.2.4 Influence de la masse de l'adsorbant.....	97
IV.1.2.5 Effet de la température et étude thermodynamique	98
IV.1.2.6 Cinétique d'adsorption	101
IV.2 Application au traitement d'un effluent textile réel par un procédé hybrid.	105
IV.2.1 Provenance de l'effluent.....	105
IV.2.1.1 Caractéristiques des eaux usées du complexe	106
IV.2.1.2 Traitement des eaux usées à la station d'épuration du complexe	108

IV.2.1.3 Prélèvements	109
IV.2.2 Procédé hybride	110
IV.2.2.1 Coagulation-Floculation	110
IV.2.2.2 Adsorption (Ad)	113
IV.2.2.3 L'oxydation Fenton	117
IV.2.2.4 Procédé Hybride inverse	122
IV.2.2.5 Efficacité du procédé Hybride.....	123
IV.3 Références bibliographiques.....	126
Conclusion générale.....	129
Annexe.....	131

Liste des abréviations

A: Absorbance

a_0 : Paramètre de maille

AR337 : Le colorant acid red 337

ATG : Analyse thermogravimétrie

ATD: Analyse Thermique Différentielle

BET : Méthode Brunauer, Emmet, Teller

BJH : Méthode Barrett, Joyner, and Halenda

C: concentration de la solution

COT: Carbone organique total

CMC: concentration micellaire critique

CTABr: Bromure de cétyltriméthylammonium ($C_{16}H_{33}N(CH_3)Br$)

CTM: Cooperative Templating Mechanism

dhkl: Distance dans le système de Miller (hkl)

DBO: Demande biologique en oxygène

DCO: Demande chimique en oxygène

DD3: Kaolin Djebel Debbagh 3

DRX: Diffraction des rayons X

DTG: Différentielle thermogravimétrie

EtOH : Ethanol

ΔG : Energie libre de Gibbs (kJ/mol)

ΔH : La variation de l'enthalpie (kJ/mol)

FRX: Florescence à rayon X

I_0 : intensité du faisceau incident,

I : intensité du faisceau émergeant de la solution,

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

IUPAC: l'Union International de Chimie pure et Appliquée

K : Constante de vitesse de réaction (min^{-1})

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: Bichromates de potassium

l : longueur du trajet optique cm

LCT: Liquid Crystal Templating

$L\alpha$: Phases lamellaire

L35: Pluronic tribloc ($\text{EO}_{11}\text{PO}_{16}\text{EO}_{11}$)

MCM: Mobil Composition of Matter

MDT: Matière dissoute totale

MEB: Microscopie électronique à balayage

MES: Matière en suspension

MET: Microscopie électronique de transmission

MSU: Michigan State University

UTN: Unités de turbidité néphalométriques

\varnothing : diamètre des pores (nm)

P/P_0 : Pression relative

PEO: polyéthylène oxyde

PPO: polypropylène oxyde

P123: Pluronic tribloc ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$)

Q:Quantité d'adsorption (mg/g)

r: Vitesse d'agitation tr/mn

R^2 : Coefficient de corrélation

R%: Le pourcentage d'élimination

ΔS : La variation de l'entropie (J/mol K)

SAXS: Diffusion des rayons X aux petits angles

SBA: Santa Barbara Amorphous

S_{BE} : surface spécifique calculée par la méthode BET (m^2/g)

S_{BJH} : Surface spécifique calculée par la méthode BJH (m^2/g)

SMO: Silices mésoporeuses Organisés

SM: silice mésoporeuse

TEOS: Tétraéthoxysilane

TMOS: Tétraméthoxysilane

UV-Vis: UV-visible

V_p : Volume poreux ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)

λ : Longueur d'onde (en nanomètre, nm)

ε : Coefficient d'extinction molaire (l /mole.cm)

Liste des figures

Chapitre I

Figure I-1: Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaire dans une argile (cas d'une smectite).....	6
Figure I-2: Représentation schématique de la structure d'une feuille de kaolinite (Kotal & Bhowmick, 2015).....	8
Figure I-3: (a): Morphologie d'une kaolinite bien cristallisée. (b): Représentation d'une plaquette de kaolinite.	9
Figure I-4: Analyse thermique différentielle d'un kaolin.	12
Figure I-5 : Classement des solides poreux en fonction de la taille des pores. (Clément Sanchez, 2012).....	16
Figure I-6: Structures des principaux membres de la famille des M41S	17
Figure I-7: Etape d'hydroxylation lors du procédé sol-gel.....	18
Figure I-8: Etapes de condensation lors du procédé sol-gel	19
Figure I-9: Etapes de formation du gel (Iijima, 2018)	19
Figure I-10: Présentation schématique d'une molécule amphiphile.....	20
Figure I-11: Structures de micelles obtenues en solution aqueuse (Bitounis et al., 2012)	21
Figure I-12: Exemple de tensioactif cationique	22
Figure I-13: Exemples de tensioactifs zwitterioniques	22
Figure I-14: Structure des tensioactifs neutres: Tribloc copolymère.....	23
Figure I-15: Relation entre la forme micellaire et le paramètre d'empilement (Abécassis, 2006)	24
Figure I-16: Graphe représentant la relation entre la tension superficielle et la cmc	25
Figure I-17: Diagramme de phase illustrant les différentes morphologies adoptées par les copolymères à blocs selon la variation de la température en fonction de f_A (fraction volumique d'un des blocs noté f_A) et N_X (degré de polymérisation total) (Mathonnat, 2017)	26
Figure I-18: Représentation schématique de différents types d'interactions électrostatiques	28
Figure I-19: Représentation schématique du TétraEthOxySilane (TEOS).....	29
Figure I-20: Silice Mésoporeuse Organisée SMO type SBA-15 structure 2D hexagonale (P6mm).....	29
Figure I-21: Représentation schématique des micro et méso pores de la silice mésoporeuse SBA-15 (Gibson, 2014).....	30
Figure I-22: Copolymère bloc non ionique Pluronic P123	30
Figure I-23: Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM (Benamor, 2011).....	31
Figure I-24: Représentation schématique des effets des effluents textiles sur l'environnement .	45

Chapitre II

Figure II-1: Principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.	63
Figure II-3 : Les principaux types d'isothermes de physisorption.	64
Figure II-4: Principe du spectrophotomètre UV-visible.	70
Figure II-5: Spectrophotomètre UV-VIS DR6000	70
Figure II-6: Analyseur Lotix COT	72

Chapitre III

Figure III-1: DD3 avant et après traitement	76
Figure III-2: La silice mésoporeuse synthétisée SM_{L35}	77
Figure III-3: Courbe ATD/ATG de Kaolin DD3	78
Figure III-4: Courbe ATD/ATG de SM_{L35}	79
Figure III-5: Diffractogramme des rayons X du kaolin DD3	79
Figure III-6: Diffractogramme SM_{L35}	80
Figure III-7: Diffractogramme de SM_{P123}	81
Figure III-8: Spectre infrarouge du kaolin DD3 et de SM_{L35}	82
Figure III-9 : Isotherme d'adsorption et de désorption de N_2 du kaolin DD3	83
Figure III-10 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote de SM_{P123} et SM_{L35}	84
Figure III-11 : Courbe de distribution poreuse (méthode BJH) des silices mésoporeuses SM_{P123} et SM_{L35}	85
Figure III-12 : Images MEB: (a) SM_{P123} , (b) SM_{L35}	86
Figure III-13: Images MET: de SM_{P123} (a, c) et de SM_{L35} (b, d)	87

Chapitre IV

Figure IV-1: Influence du pH sur l'adsorption du AR337 : (A) Quantité d'adsorption (Q_t), et (B) Pourcentage d'élimination R% ($C_0 = 100$ mg/l, $V = 200$ ml, $T = 20^\circ C$, $m = 0.4$ g, $r = 300$ tr/mn)	94
Figure IV-2: Représentation schématique: (a) vue de dessus et (b) vue de face, du système optimisé des interactions possibles entre l'AR337 et la SM_{L35}	95
Figure IV-3 : Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption (Q_t) et le pourcentage d'élimination R% du AR337 sur SM_{L35} ($pH = 2$, $m = 0.4$ g, $C_0 = 100$ mg/l, $V = 200$ ml, $T = 25^\circ C$, $r = 300$ tr/min)	96
Figure IV-4: Effet de la concentration initiale (C_0) sur: (A) la capacité d'adsorption (Q_t) et (B) le pourcentage d'élimination R % de AR337 sur SM_{L35} ($m = 0,4$ g, $V = 200$ ml, $T = 20^\circ C$, $r = 300$ tr/mn, $pH = 2$)	97
Figure IV-5: Effet de la quantité d'adsorbant (m) sur: (A) la capacité d'adsorption	98

Figure IV-6: Effet de la température (T) sur la capacité d'adsorption (Q_t) de AR337 sur SM ($C_0 = 100$ mg/l, $V = 200$ ml, $m=0.4$ g, $r = 300$ tr/mn, $pH = 2$).....	99
Figure IV-7 : Régression linéaire de l'équation de Van'tHoff	100
Figure IV-8: Cinétiques de l'adsorption de l'AR337 sur la SM_{L35} : (A) pseudo premier ordre, (B) pseudo second ordre, (C) Diffusion intra-particulaire ($C_0= 100$ mg/l, $T=20^0$ C, $pH=2$, $m=0.4$ g, $V= 200$ ml)	103
Figure IV-9: Chaîne de fabrication du tissu complexe textile Batna.....	106
Figure IV-10 : Décanteur flocculateur raclé de la station d'épuration du complexe textile de Batna.....	109
Figure IV-11: La Variation et le pourcentage d'élimination de la turbidité en fonction de la dose du coagulant	111
Figure IV-12 : Effluent avant et après coagulation –floculation	112
Figure IV-13: Effet du temps de contact sur la concentration et le pourcentage d'élimination % R du COT après adsorption sur SM ($pH= 2$, $m= 1$ g, $V = 1$ L, $T = 20$ °C, $r = 300$ tr/mn)	113
Figure IV-14: Effet de la masse de l'adsorbant SM sur: (A) la concentration du COT et (B) la capacité d'adsorption (Q) et le pourcentage d'élimination % R ($V = 1$ l, $T = 20$ °C, $r = 300$ tr/mn, $pH = 8$)	114
Figure IV-15 : Effluent avant et après adsorption	115
Figure IV-16: Comparaison des pourcentages d'élimination par d'adsorption de l'effluent brut et de l'effluent prétraité par coagulation-floculation	116
Figure IV-17 : Procédé d'oxydation Fenton de l'effluent textile	118
Figure IV-18 : Elimination du H_2O_2 résiduel après l'oxydation fenton	118
Figure IV-19 : Cinétique d'élimination des différents indicateurs de pollution à différents concentration de H_2O_2 ($[Fe^{2+}] = 2$ mmol ; $pH=3$).....	120
Figure IV-20 : Influence de la $[Fe^{2+}]$ sur l'abattement des différents indicateurs de pollution ($[H_2O_2] = 25$ mmol, $pH= 3$, $t= 60$ mn).....	121
Figure IV-21: Rendement du procédé hybride	124

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I-1: Surface spécifique et C.E.C de quelques minéraux argileux (Caillere & al, 1982).	10
Tableau I-2: Transformation du kaolin en fonction de la température de calcination (Khier, 2010).....	13
Tableau I-3: Utilisation industrielle du kaolin (Haydn Murray, 1993)	14
Tableau I-4: Structures et caractéristiques des mésoporeux en fonctions du Pluronic utilisé (Flodström & Alfredsson, 2003)	34
Tableau I-5: Classification des colorants selon la structure chimique	38
Tableau I-6: Classification des colorants basée sur leurs natures chimiques et leurs différentes applications.....	39

Chapitre III

Tableau III-1: Composition chimique du kaolin DD3 et de la SM _{L35} (% en poids)	78
Tableau III-2: Les bandes caractéristiques du kaolin DD3	82
Tableau III-3: Caractéristiques texturales du kaolin DD3 et les silices mésoporeuses SM _{P123} et SM _{L35}	84

Chapitre IV

Tableau IV-1: Principales propriétés du colorant Acid Red 337	92
Tableau IV-2 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant AR337 sur la SM (pH=2, m=0.4 g, C ₀ =100 mg/L, V=200 mL)	101
Tableau IV-3: Paramètres cinétiques de l'adsorption de l'AR337 par la SM	104
Tableau IV-4 : caractéristiques physico-chimiques des eaux usées	107
Tableau IV-5 : Les caractéristiques physico-chimiques de l'effluent textile brut.....	110
Tableau IV-6 : Paramètres physico-chimiques de l'effluent avant et après coagulation-floculation.....	112
Tableau IV-7: Paramètres physico-chimiques de l'effluent avant et après adsorption	115
Tableau IV-8 : Paramètres physico-chimiques de l'effluent brut avant et après adsorption	116
Tableau IV-9 : Paramètres physico-chimiques de l'effluent avant et après oxydation Fenton .	122
Tableau IV-10 Paramètres physico-chimiques et rendement de l'effluent avant et après le procédé hybride inverse	123
Tableau IV-11 Comparaison des caractéristiques physico-chimiques de l'effluent textile traité avec les normes algériennes en matière d'eau d'irrigation	125

Introduction générale

Depuis leur découverte en 1992, les matériaux nanostructurés à base de silice suscitent l'intérêt de très nombreux chercheurs. Cet intérêt se justifie par leurs propriétés particulières telles qu'un arrangement régulier des canaux, une taille de pore modulable de 2 à 30 nm supérieure aux zéolithes, ainsi qu'une surface spécifique élevée parfois supérieure à 1000 m²/g. Leurs caractéristiques physico-chimiques permettent d'entrevoir leur utilisation dans des domaines divers et variés comme la chromatographie, la biochimie et l'adsorption et l'application la plus importante de ces matériaux fut leur utilisation comme support catalytique puisqu'ils se distinguent par des surfaces spécifiques très grandes (Liang et al., 2017).

La plupart des aluminosilicates mésoporeux sont obtenus à partir de produits chimiques purs et onéreux (Zhao, Feng, Huo, Melosh, Glenn, et al., 1998) par utilisation d'une source de silice et d'un tensioactif, tels les diblock copolymères ou triblock copolymères pour la synthèse des matériaux SBA par exemple. Toutefois, ces dernières décennies des silices mésoporeuses ont été synthétisés à partir de matières minérales naturelles telles que le kaolin, l'halloysite et la montmorillonite comme source de silice, compte tenu de la richesse en réserves et des caractéristiques peu coûteuses des minéraux naturels, comme la synthèse d'une alumino-silice mésoporeuse hexagonale du type Al-MCM-41 d'une surface spécifique de 1041m²/g par un traitement hydrothermal d'un kaolin préalablement broyé et lessivé à l'acide (Du & Yang, 2012), d'une alumino-silica hexagonale à partir d'halloysite naturelle sans ajout de réactifs de silice ou d'aluminium (Zhou et al., 2013), et une silice nanoporeuse a été synthétisée à partir d'une montmorillonite avec une surface spécifique de 391m²/g (Pesquera et al., 2000).

Dans ces cas précis, on constate les possibilités d'utiliser l'argile comme une source d'aluminosilicate et en particulier le kaolin qui peut constituer une excellente alternative en raison non seulement de ses caractéristiques physico-chimiques, activité élevée et capacité d'adsorption, mais aussi par sa disponibilité et de son coût relativement bas.

D'autre part, les conséquences planétaires des changements climatiques, qui se traduisent notamment par des épisodes de sécheresse répétées, combiné à l'évolution de nos usages en l'eau et à la croissance démographique incitent fortement les gouvernements à l'instar de l'Algérie à revoir leurs modèles de gestion de l'eau. L'exploitation des eaux traitées au niveau des différentes stations d'épuration du pays dans l'irrigation agricole et le traitement des effluents industriels pour diminuer la charge polluante avant leurs déversements dans les cours d'eau sont désormais une "nécessité vitale pour faire face à la rareté de l'eau et la préservation de l'environnement.

En effet, l'une des industries les plus polluantes des cours d'eaux et qui représente une grande menace pour l'environnement est l'industrie textile, en vue des multitudes produits chimiques et une large quantité d'eau utilisée durant les différents procédés de fabrication. Un volume d'eau de 200 L est utilisé pour fabriquer 1 Kg de textile (Ghaly et al., 2014); ce qui amène à une grande quantité d'effluents contenant des mélanges très complexes de produits chimiques (colorants dont la quantité rejetée mondialement est estimée à 28.104 tonnes par an, pigments non organiques, auxiliaires, électrolytes, agents de blanchiments, traces métaux comme le :Cr, As, Cu et le Zn). Les effluents textiles contenant ces colorants sont très colorés, ce qui rend la couleur le premier contaminant des effluents.

Les objectifs de ce travail de recherche se sont divisés en deux grands volets :

Le premier volet concerne la synthèse des matériaux mésoporeux à partir du kaolin local de Djebel Debbagh DD3, extrait directement du gisement en utilisant le tensioactif neutre le tribloc copolymère : le pluronic L35 (PEO)₁₁-(PPO)₁₆-(PEO)₁₁ et le pluronic P123 (PEO)₂₀-(PPO)₇₀-(PEO)₂₀ pour étudier l'influence de la longueur de la chaîne et la nature du pluronic sur la structure et la morphologie du matériau synthétisé.

Le deuxième volet concerne la caractérisation des matériaux synthétisés et l'application de la silice mésoporeuse synthétisée dans l'élimination du colorant Acid Red (AR 337) d'une solution aqueuse par adsorption et le traitement d'un effluent industriel réel textile par un procédé hybride qui comprend la coagulation-floculation, l'adsorption, et l'oxydation fenton.

Ce manuscrit est organisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre, donne brièvement quelques notions de base nécessaires à la compréhension du travail il se présente en quatre parties:

La première partie de ce chapitre consiste à faire un rappel historique sur les matériaux argileux. La seconde partie constitue une étude bibliographique des matériaux mésoporeux : généralités, propriétés et structures. Les deux dernières parties du chapitre présenteront consécutivement des généralités sur les colorants textiles et la pollution des eaux ainsi que les différentes méthodes conventionnelles de traitement des effluents.

Le second chapitre, présente les différentes techniques de caractérisation des matériaux étudiés telles que : les diffractions des rayons X, les mesures d'adsorption d'azote, la

microscopie électronique, la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier ainsi que les méthodes d'analyse de l'effluent.

Dans le troisième chapitre, la synthèse des silices mésoporeuses en utilisant le kaolin DD3 comme source de silice et les deux types d'agents structurants à savoir le P123 et L35 ainsi les résultats des différentes analyses de caractérisation utilisées pour évaluer les propriétés texturales et structurales des matériaux synthétisés.

Le dernier chapitre est divisé en deux parties

La première partie concerne une étude sur l'application du matériau synthétisé dans l'adsorption du colorant Acid Red 337 et les paramètres qui influencent la capacité d'adsorption.

La deuxième partie est consacrée à la mise au point d'un procédé hybride qui combine trois méthodes techniques pour le traitement des eaux usées textiles industrielles. Il s'agit de la combinaison entre:

Une coagulation-floculation comme prétraitement, l'adsorption en utilisant le matériau synthétisé et l'oxydation fenton. L'efficacité du procédé hybride est déterminée par la réduction des paramètres indicateurs de pollution (COT, DCO, couleur, et turbidité) de l'effluent traité.

Ce travail a été réalisée dans le cadre du projet SETPROpER “**Sustainable industrial Treatment PROCesses of Effluents for Reuse of water in agriculture**”, un projet européen ERA-NETMED de coopération entre les pays européens et méditerranéens. Il vise à explorer de nouvelles méthodes de traitement d'effluents teinturiers basées sur l'adsorption sur des matériaux à faible coût, combinées à d'autres procédés physico-chimiques

Enfin, une conclusion générale résumera l'ensemble des résultats de notre travail.

Références Bibliographiques

- Du, C., & Yang, H. (2012). Investigation of the physicochemical aspects from natural kaolin to Al-MCM-41 mesoporous materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 369(1), 216–222. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.12.041>
- Ghaly, A., Ananthashankar, R., Alhattab, M., & Ramakrishnan, V. (2014). Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 05(01), 1–19. <https://doi.org/10.4172/2157-7048.1000182>
- Liang, J., Liang, Z., Zou, R., & Zhao, Y. (2017). Heterogeneous catalysis in zeolites, mesoporous silica, and metal–organic frameworks. *Advanced Materials*, 29(30), 1701139.
- Pesquera, C., Gonzalez, F., Blanco, C., Mendiorozb, S., & Pajares, J. (2000). *Passivation of a Montmorillonite by the Silica created in Acid Activation*. 2(9), 907–911.
- Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Glenn, H., Chmelka, B. F., Stucky, G. D., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F., & Stucky, G. D. (1998). Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores Published by: American Association for the Advancement of Science Stable URL : <http://www.jstor.org/stable/2894040> REFERENCES Linked references are available on JSTO. 279(5350), 548–552.
- Zhou, C., Sun, T., Gao, Q., Alshameri, A., & Zhu, P. (2013). Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers Synthesis and characterization of ordered mesoporous aluminosilicate molecular sieve from natural halloysite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*.<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.09.030>

Chapitre I
Revue bibliographique

Chapitre I: Revue bibliographique

La première partie de ce chapitre consistera à faire un rappel sur les matières premières argileuses naturelles qui sont généralement des mélanges hétérogènes des minéraux, leurs structures, classification et application. La seconde partie consiste à faire un rappel historique sur les silices mésoporeuses organisées à l'étude des mécanismes de formation de ces dernières ainsi que les paramètres influençant leur synthèse et les différents types de surfactants utilisés. Ensuite, la famille des silices mésoporeuses organisées du type SBA-n sera décrite brièvement entre autre la SMO de type SBA-15 qui sera présentée en détail. Enfin, la dernière partie sera consacrée aux différents colorants utilisés en industrie textile suivie par une présentation des différents procédés de traitement des ressources en eau par les polluants.

I.1 Les matériaux argileux

I.1.1 Structure et classification des minéraux argileux

Les minéraux argileux sont des aluminosilicates en feuillets (phyllosilicates) plus ou moins hydratés sous forme des particules finement divisées dont la taille est de l'ordre du micromètre. Ces feuillets sont constitués d'une ou de plusieurs couches tétraédrique associées à une ou plusieurs couches octaédriques. Les tétraèdres sont liés dans un même plan basal (001) par trois de leurs sommets, le quatrième sommet de tétraèdre reste libre, il est toujours dirigé vers la même direction et prend part à la constitution du sous-réseau octaédrique. L'arrangement des tétraèdres forme un réseau hexagonal au centre duquel se trouve, à la même côte que les oxygènes apicaux un groupement OH^- , et rarement F^- ou Cl^- .

- ✓ **La couche tétraédrique :** agencement de tétraèdres siliciques (SiO_4^{4-}) et/ou éventuellement AlO_4^{5-}
- ✓ **La couche octaédrique :** octaèdres aluminiques et/ou magnésiques.

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de ces deux couches.

L'organisation structurale des phyllosilicates se base sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- (Caillere & al, 1982), ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques. Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de taille variable (Si^{+4} , Al^{+3} , Fe^{+3} , Fe^{+2} , Mg^{+2}) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent planairement pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine

l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire. Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{+3} (ou un autre ion métallique trivalent) la structure s'appelle dioctaédrique, la structure est dénommée di octaédrique quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents. Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques ($Si^{+4} \rightarrow Al^{+3}, Fe^{+3}$) et/ou octaédrique ($Al^{+3} \rightarrow Mg^{+2}, Fe^{+2}$, ou $Mg^{+2} \rightarrow Li^{+}$). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs.

Un feuillet élémentaire résulte de l'arrangement planaire de réseaux tétraédriques et octaédriques. Le type structural de feuillet élémentaire est ensuite défini selon le mode de succession des couches tétraédriques et octaédriques. Les deux principaux sont :

- ✓ **Le feuillet 1:1** ou (TO) : formé d'une couche tétraédrique associée à une couche octaédrique ; son épaisseur est de l'ordre de 7 Å, c'est le cas de la kaolinite.
- ✓ **Le feuillet 2:1** ou (TOT) : constitué de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique, donnant un feuillet de 10 Å environ comme dans l'illite.

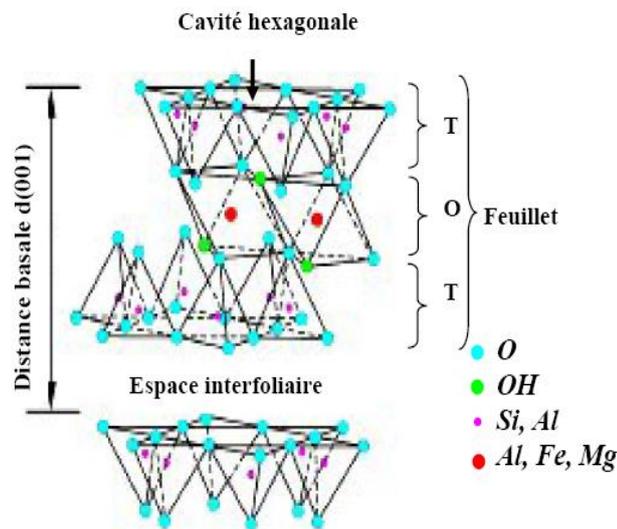


Figure I-1: Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaire dans une argile (cas d'une smectite) (Benchabane, 2006)

1.1.1.1 Les Kaolins

Découvertes à l'origine en Chine; Les kaolins (Kaolinite, Bertierine, Dickite, Nacrite, Halloysite) sont des argiles blanches, friables et réfractaires,

I.1.1.1.1 Kaolin primaire ou kaolin résiduel

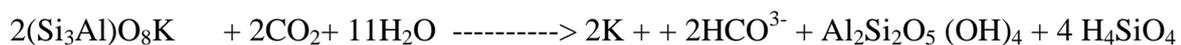
La plupart des argiles et minéraux argileux proviennent de la transformation de silicates primaires ou de roches volcaniques, sous l'influence de processus physiques et chimiques impliquant l'eau de la surface de l'écorce terrestre.

Le kaolin provient de l'altération dans certaines conditions des feldspaths contenus dans les roches granitiques.



Le processus ci-dessus conduit à des kaolins dits primaires, en contact direct avec la roche silico-alumineuse qui leur a donné naissance.

Certaines substances, une fois dissoutes dans l'eau, augmentent le caractère acide de celle-ci, accélérant ainsi la décomposition des minéraux primaires. D'après Helgeson et Mackenzie (Helgeson et al., 1969), la dissolution du gaz carbonique atmosphérique peut, lors de l'hydrolyse, tripler les vitesses de décomposition des feldspaths potassiques et de formation de la kaolinite suivant la réaction :



I.1.1.1.2 Kaolins secondaires ou sédimentaires

Les kaolins primaires peuvent être entraînés par les eaux de ruissellement. Ils se mélangent alors au sable et se déposent dans des fosses. Ils constituent alors des kaolins dits secondaires ou sédimentaires.

Les gisements de kaolin sédimentaires se rencontrent dans les dépôts continentaux à épicontinentaux, mis en place en général au cours de cycles transgression-régression. Ils peuvent être rencontrés à différentes époques géologiques durant lesquelles prévalait un climat du type tropical favorisant une intense altération.

La formation de ces dépôts est possible dans deux zones :

- ✓ en eau douce

Si les argiles, généralement chargées négativement dans l'eau "pure", ne rencontrent pas de cations susceptibles de favoriser leurs floculations, elles restent longtemps en suspension. Il s'ensuit un tri sélectif des éléments indésirables en fonction de leur aptitude à sédimenter. Les particules les plus lourdes, qui se déposent en premier, sont ainsi recouvertes par un kaolin riche en kaolinite. Les micas, formés de feuillets qui flottent également longtemps sur l'eau, se retrouvent alors généralement mélangés à la kaolinite (Cases et al, 1986).

- ✓ en eau de mer

Au contact de l'eau de mer, riche en cations, près de 90% des argiles chargées négativement flocculent. Ces dépôts, qui forment alors des bouchons constitués de kaolinite impure, sont communément appelés argiles kaoliniques (mélange avec d'autres éléments tels que micas, quartz)

I.1.1.2. Structure minéralogique de la kaolinite

La kaolinite qui est le minéral majoritaire du kaolin est un phyllosilicate TO dioctaédrique, constitué d'un empilement régulier de feuillets composés d'une couche tétraédrique (T) siliceuse en alternance avec une couche octaédrique (O) alumineuse sous la formule chimique: $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$ (Decarreau, 1990).

Chaque feuillet a une épaisseur approximative de 7 Å. Le contact entre les feuillets se fait suivant un plan contenant des ions d'hydroxyles OH^- de l'octaèdre et des ions d'oxygène O^{2-} du tétraèdre. Les liaisons interfoliaires, résultant de l'effet combiné de liaisons d'hydrogène et de la force de Van Der Waals, confèrent un lien assez fort. Les feuillets sont alors soudés les uns aux autres par des forces de liaisons très importantes rendant la kaolinite peu sensible au gonflement. La présence de ces cations contribue à renforcer les liaisons interfeuillets.

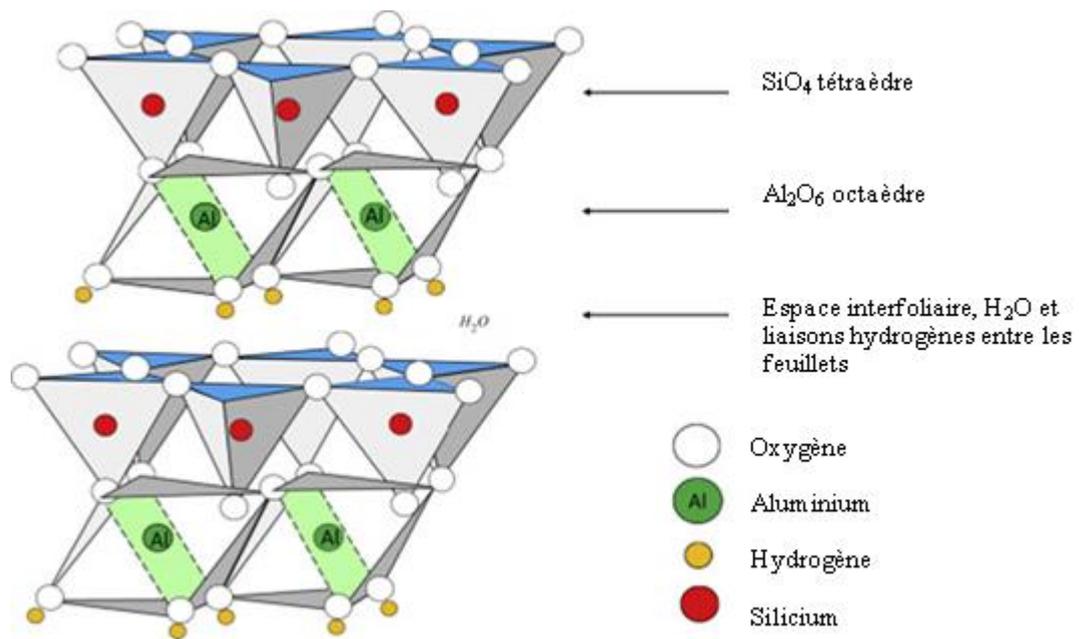


Figure I-2: Représentation schématique de la structure d'une feuille de kaolinite (Kotal & Bhowmick, 2015).

I.1.1.3 Composition chimique

La composition chimique d'une kaolinite correspondant à la formule structurale théorique $2[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ est la suivante : $\text{SiO}_2 \approx 46,5\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 39,5\%$, $\text{H}_2\text{O} \approx 14\%$.

Les kaolinites naturelles ont une composition chimique généralement constante, cependant, il existe des kaolinites présentant quelques substitutions isomorphiques. Nous trouvons ainsi des kaolinites contenant du fer structural en position octaédrique. La proportion de fer reste faible (Fe_2O_3 inférieure à 2%) au sein des kaolinites naturelles (Caillere & al, 1982).

I.1.1.4 Propriétés du Kaolin

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la structure en feuillets et la charge négative des particules.

I.1.1.4.1 Morphologie

La morphologie des cristaux de kaolinite est généralement assez régulière. Ceux-ci se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales souvent allongées et parfois réduites à de simples losanges (Figure I.3.a), délimitées par les faces basales (001) et les faces latérales (110), (110) et (020) (Figure I.3.b). Les dimensions des cristaux varient sensiblement, leur diamètre étant compris entre 0,04 et 5 μm et leur épaisseur entre 10 et 200 nm. Les faces latérales portent des groupes $-\text{SiOH}-$ ou $-\text{AlOH}-$ susceptible de dissociation amphotérique en fonction du pH.

Dans la kaolinite, les tétraèdres sont occupés par Si^{4+} , les octaèdres par des Al^{3+} . Les ions Al^{3+} occupent 2/3 des lacunes et ils sont liés à des hydroxyles ou des oxygènes les paramètres cristallographiques sont les suivants :

$$a = 5.16\text{\AA} \quad b = 8.95\text{\AA} \quad c = 7.41\text{\AA}$$

$$\alpha = 91.7^\circ \quad \beta = 104.9^\circ \quad \gamma = 89.9^\circ$$

L'équidistance entre les feuillets est $d = c(1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta)^{1/2} = 7.157\text{\AA}$.

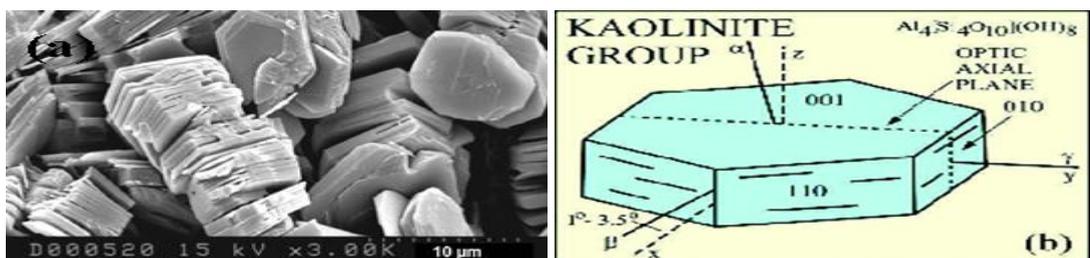


Figure I-3: (a): Morphologie d'une kaolinite bien cristallisée. (b): Représentation d'une plaquette de kaolinite. (Wilson et al., 2014)

I.1.1.4.2 Capacité d'échange cationique

La Capacité d'échange cationique d'une argile est la quantité de cations susceptibles d'être échangés, dans des conditions de pH données (Bergaya & Vayer, 1997). Elle est exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile sèche (meq/100g). Elle concerne à la fois les

cations de l'espace interfoliaire, les cations de surface et de bordure de feuillets. Il y a, dans les argiles, deux principales causes d'exercices d'une capacité d'échanges ioniques, l'une interne et l'autre externe.

✓ CEC interne:

La plus fréquente est la substitution de Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possibles.

✓ CEC externe (les phénomènes de bordure):

Pour une kaolinite la valeur de la CEC va dépendre uniquement du degré de dissociation des différents sites amphotères situés sur les faces latérales d'un feuillet, où les valences du silicium et de l'oxygène en couche octaédrique, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition du groupe silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui, en fonction du pH, peuvent capter ou libérer des protons. Ces dernières peuvent être échangées avec d'autres cations. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH.

Tableau I-1: Surface spécifique et C.E.C de quelques minéraux argileux (Caillere & al, 1982)

Minéral	C.E.C (még /100 g)
Kaolinite	3-15
Illite	10-40
Smectites	80-150
Vermiculite	100-150
Chlorite	10-40

I.1.1.5 Traitement de surface de la kaolinite

La modification de surface du kaolin désigne l'utilisation de méthodes physiques, chimiques et mécaniques, qui modifient les propriétés de surface de la kaolinite (groupes fonctionnels de surface, structure cristalline et adsorption de surface et électricité de surface). Les propriétés de surface de la kaolinite sont contrôlées par la position des groupes Si-O et Al-(O, OH). Les groupes hydroxyles situés sur les faces latérales d'un feuillet des particules sont

considérés comme les sites les plus réactifs de la surface de la kaolinite, engageant environ 10% de la surface entière (Wierer & Dobiáš, 1988).

La modification de surface comprend les agents de couplages, la calcination, la modification acide et l'activation alcaline, l'activation mécano-chimique, l'intercalation et ainsi de suite. Le kaolin peut être modifié avec différents matériaux comme l'oxyde de manganèse (Khan et al., 2015), le surfactant cationique (bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB)) (Wu & Li, 2011) et des composés alcoxysilanes (Domka et al., 2003).

I.1.1.5.1 Traitement par les organo-silanes

Les traitements utilisés ces dernières années sont basés sur la modification chimique à l'aide des composés de type organo-silanes, les organo-silanes et les organo-titanes sont les composés les plus utilisés ces dernières années. De formule générale ($RSiX_3$) les organo-silanes présentent deux groupements fonctionnels: X est un groupe hydrolysable typiquement alkoxy, acyloxy, halogène ou amine. Le groupe R est un radical organique non hydrolysable qui peut posséder une fonctionnalité qui confère des caractéristiques souhaitées.

Les organo-silanes hydrolysés peuvent réagir avec les groupements hydroxyles présents sur la surface du Kaolin et former des liaisons covalentes siloxane.

I.1.1.5.2 Intercalation

Le changement de l'espace interfoliaire du Kaolin par intercalation de longues chaînes ou par greffage avec différents groupes fonctionnels entraîne un changement du caractère hydrophile au caractère hydrophobe, et un large éventail de nouvelles propriétés. Par conséquent, la modification de l'argile est maintenant d'un intérêt immense dans la préparation des nanocomposites de géopolymères.

Des méthodes de silylation de la kaolinite ont été établies en intercalant de l'urée, du sulfoxyde de diméthyle, de l'hydrazine et ainsi de suite avec de la kaolinite pour élargir son espace interfoliaire, facilitant la greffe chimique supplémentaire de molécules organiques avec des groupes hydroxyles des surfaces internes (Zhang et al., 2018).

Gardolinski et Lagaly (2005) ont décrit un processus pour exfolier (capacité qu'ont les feuillets qui composent les particules primaires de l'argile à s'écarter les uns des autres jusqu'à se séparer irréversiblement) la kaolinite en trois étapes. Ces auteurs ont utilisé une kaolinite intercalée dans une première étape avec du méthanol. La procédure a consisté ensuite à substituer le méthanol par de la n-octadécylamine et ensuite à disperser cette kaolinite traitée, dans le toluène. Les travaux de Mellouk et al (2009) ont montré que l'halloysite intercalée avec de l'acétate de sodium présente une nette augmentation de l'espace interlamellaire en

interagissant avec les groupes hydroxyles de surface interne d'halloysite, à travers de nouvelles liaisons hydrogènes. Après intercalation, une forte capacité d'adsorption des ions Cu^{2+} a été montré.

I.1.1.5.3 Traitement thermique

Les kaolins, seuls ou mélangés à d'autres composés, subissent des transformations importantes et irréversibles par calcination pour donner, au final, et pour chaque domaine de température, des matériaux totalement différents du point de vue des caractéristiques physiques, mécaniques, thermodynamiques, ou structurales. Pendant le chauffage, la kaolinite perd son eau dite « structurelle » (groupements hydroxyles), sous forme de vapeur, destruction de la structure de la kaolinite (ou de l'halloysite), suivant un mécanisme de diffusion (Toussaint et al., 1963) pour donner naissance à une structure amorphe, appelée métakaolinite avec affaiblissement des liaisons intermoléculaires. La réaction qui se produit est un processus endothermique et à lieu entre 460 et 600 °C (Figure I-4).

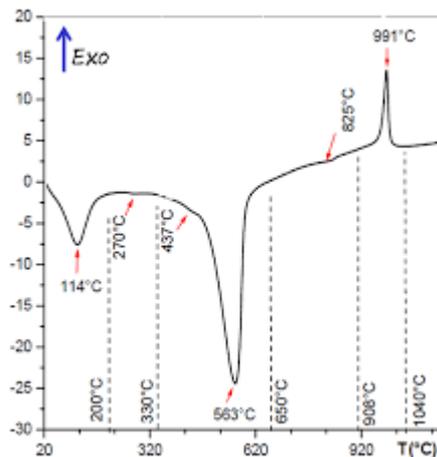


Figure I-4: Analyse thermique différentielle d'un kaolin.

Les différentes étapes des transformations structurales de la kaolinite en fonction de la température sont les suivantes (Tableau I-2)

Tableau I-2: Transformation du kaolin en fonction de la température de calcination (Khier, 2010)

Domaine de température	Etapes de la transformation du kaolin
Ambiante → 110°C	Eau de gâchage : Eau↑
110→ 500 à 600 °C	Eau de structure. ↘retrait : 20% en volume
600→ 700 °C	Kaolinite→métakaolinite: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$
700→ 800 °C	Affaiblissement de la structure de la métakaolinite
800→ 900 °C	Décomposition de la métakaolinite→ alumine γ , spinel
900→ 1000 °C	Cristallisation de la mullite $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$
1000→ 1100 °C	Cristallisation de la cristobalite SiO_2
	développement des cristaux de mullite
1100→ 1500 °C	développement des cristaux de cristobalite
	développement de la phase vitreuse

I.1.1.6 Les gisements de kaolin en Algérie

Il existe plusieurs gisement de kaolin en Algérie. Il est cité ci-dessous, les plus importants

I.1.1.6.1 Kaolins de Tamazert

Le gisement de Tamazert est situé au Nord-est de l'Algérie à 17 km au Nord d'El Milia (W./ de JIJEL). Découvert en 1925, est exploité depuis 1932.

Dans la zone existe un socle métamorphique affecté par diverses manifestations tectoniques. Il s'agit de gisement dit primaire, associé à des paillettes de mica et du sable quartzitique il est formé lors d'un processus d'altération hydrothermale sur place des roches granitiques, le kaolin lui-même résultant de l'altération du gneiss feldspathique riche en potassium intercalé par des schistes micacés.

Le gisement de Tamazert se présente en lentilles affleurantes, leurs épaisseurs varient en fonction de l'intensité de l'altération des gneiss. Les réserves globales du gisement en kaolins sableux sont de l'ordre de 7,4 millions de tonnes.

I.1.1.6.2. Gisement de Djebel Debbagh

Le gisement du Djebel Debbagh se trouve à 35 Km au nord-ouest de la ville de Guelma. L'altitude au-dessus de la mer varie de 700 à 1060 m. Le gisement est encaissé dans les cavités karstiques. Actuellement on connaît 74 cavités sur l'ensemble du gisement, la formation des

karsts et leur comblement par des argiles sont respectivement datés du paléocène et de l'éocène continental qui a suivi les mouvements orogéniques alpins

L'unité du Djebel Debbagh ne possède pas une installation de traitement, la production des trois qualités de kaolins DD1, DD2 et DD3 s'effectue par un triage manuel, actuellement l'unité est en arrêt à cause de l'épuisement du gisement.

I.1.1.7 Applications du kaolin

Au niveau mondial, les chiffres les plus récents de consommation de kaolin sont estimés aux alentours de 25 mt, répartis comme suit pour l'année 2014 (Charles N., 2018) : 43 % pour la fabrication de papier, 28 % pour les céramiques, 13 % pour les charges (Plastiques, peintures, caoutchoucs, adhésifs), 5 % pour la fibre de verre, 4 % pour les réfractaires et 3 % pour les additifs pour bétons. Le reste de la production (5 %) se répartit selon divers usages en industrie (pharmacie, cosmétique, alimentation animale, etc.) (Tableau I-3).

Tableau I-3: Utilisation industrielle du kaolin (Haydn Murray, 1993)

Rôle	Utilisation
Couchage	Couchage de papier, peinture, encre.
Charge	Charge minérale de papier, caoutchouc, plastiques, polymères, adhésifs, textiles, linoléum.
Matière première	Catalyseurs, fibre de verre, ciment, industrie du bâtiment, céramique, plâtre, filtre, émaux, fonderie, production des composés chimiques d'aluminium, production de zéolite.
Diluant, adsorbant ou transporteur	Polissage, engrais, insecticide, détergent, produits pharmaceutiques, produits de beauté, tannerie de cuirs.

I.2 Les silices mésoporeuses

Depuis leurs découvertes dans les années 90, les matériaux mésoporeux ont suscité l'intérêt de nombreux chercheurs. De nombreux travaux scientifiques ont porté sur leur synthèse et le choix des précurseurs et des tensioactifs utilisés (Zhao et al, 1998), et les paramètres influençant la synthèse tels que: les concentrations initiales et la température de cristallisation et le pH de synthèse (Chao et al., 2009; Kleitz et al., 2001), est ça en raison de leurs excellentes propriétés et applications potentielles dans la catalyse, la séparation, le changement d'ions, etc. La plupart des aluminosilicates mésoporeux sont synthétisés à partir de produits chimiques purs (Zhao et al, 1998) et onéreux. Toutefois, ces dernières années des silices mésoporeuses ont été synthétisés à partir de matières minérales naturelles telles que le kaolin comme source de silice. Wu (2011) et Zhou (2013) ont réalisé une synthèse hydrothermale d'un aluminosilicate hexagonal à partir d'halloysite naturelle sans ajout de réactifs de silice ou d'aluminium. Du et yang (2012) ont synthétisé un aluminosilicate mésoporeuse hexagonale du type Al-MCM-41 d'une surface spécifique de $1041\text{m}^2/\text{g}$ par un traitement hydrothermal d'un kaolin préalablement broyé et lessivé à l'acide.

I.2.1 Historique

La découverte des silices mésoporeuses organisées au début des années 90 a permis leurs applications dans divers procédés industriels comme l'adsorption, la séparation, la catalyse, la pétrochimie et ceux grâce à leur surface spécifique élevée et un volume poreux important.

D'après la définition de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied chemistry) trois types de matériaux sont distingués (Sing, 1982):

- Les solides microporeux, dont le diamètre des pores est inférieur à 2 nm.
- Les solides mésoporeux, dont le diamètre des pores est compris entre 2 et 50 nm.
- Les solides macroporeux, dont le diamètre des pores est supérieur à 50 nm.

La figure I-5 présente les trois catégories avec un exemple de solides poreux accompagné de leur distribution en taille de pore.

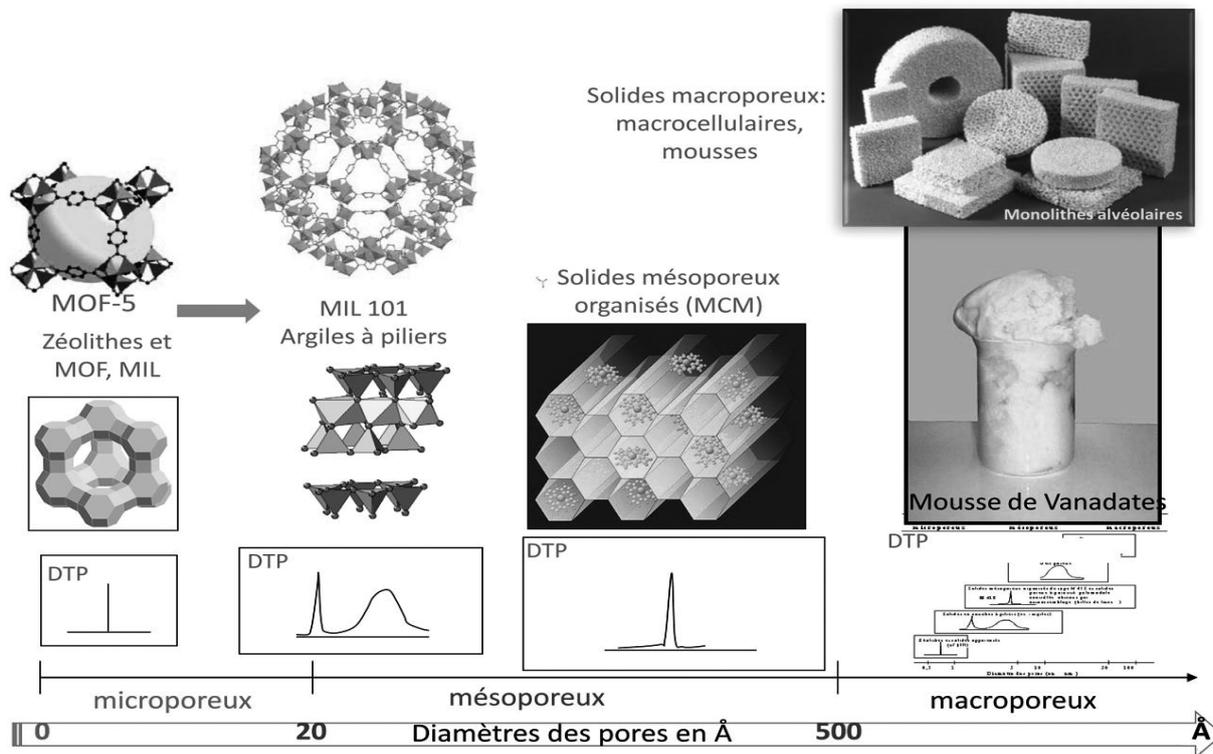


Figure I-5 : Classement des solides poreux en fonction de la taille des pores. (Sanchez, 2012)

La silice mésoporeuse du type FSM_n a été découverte pour la première fois en 1990 par des chercheurs Japonais Yanagisawa et al (1990), qui ont mené à la synthèse d'un matériau mésoporeux à partir d'un tensioactif de type ammonium quaternaire C_nTMA^+ (tri méthyle ammonium) avec $12 < n < 18$ et de la Kanémite (composé poly silicique lamellaire de formule $NaHSi_2O, 3H_2O$) comme précurseur; ce qui a permis la formation d'un réseau hexagonal de mésopores cylindriques.

En 1992 une équipe de recherche de la société Mobil Oil dépose un brevet sur des matériaux similaires appelés (M41S) (W. B. Wilson et al., 1988). Une nouvelle famille de silicates et aluminosilicates est née. Ces matériaux ont des pores cylindriques réguliers avec un diamètre de pores compris entre 2 et 30 nm et, par conséquent, une grande surface spécifique (700-1500 m^2/g) ainsi qu'une stabilité chimique et thermique élevée est une fonctionnalisation facile de la silice, ce qui les rend utiles pour des supports tels que l'adsorption, la catalyse, les séparations chimiques et les dispositifs biotechnologiques. Elle regroupe notamment les phases MCM-41 de structure hexagonale, MCM-48 de structure cubique et MCM-50 de structure lamellaire (MCM : Mobil Composition of Matter) (Figure I-6).

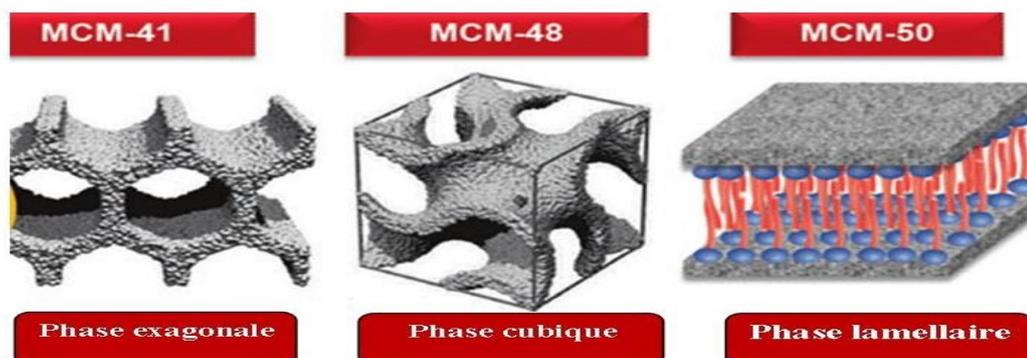


Figure I-6: Structures des principaux membres de la famille des M41S (Martínez et al 2019)

Grâce à cette énorme recherche d'autres nouveaux matériaux ont été découverts ; en 1994 une nouvelle famille de matériaux a été développée appelée famille des SBA-n (SBA: Santa Barbara Amorphous), la synthèse des premiers matériaux mésoporeux de type SBA-n préparée à partir de tensioactifs anioniques et cationiques (Huo et al., 1994). Ces synthèses ont conduit à la formation des matériaux du type SBA-1, SBA-2 et SBA-3.

En 1998, Zhao et ses collaborateurs ont utilisé les polymères à base de glycol et plus exactement un copolymère à trois blocs constitués d'un assemblage d'unités de polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol-polyéthylèneglycol (le tribloc copolymère ploronic P123) pour synthétiser un autre type de matériau de la famille des SBA-n et le plus connu est la SBA-15 (Zhao, et al., 1998), ce matériau possède une structure des pores 2D hexagonale ($p6mm$) et des murs poreux épais (entre 3 et 7 nm) et des tailles des pores ajustables de 4 à 15 nm. Une telle épaisseur de mur favorise une stabilité thermique et hydrothermale. De nombreuses autres structures ont été découvertes au cours des dernières années telles que les structures de type: TUD (Jansen et al., 2001), KIT (Kleitz et al., 2003), CMI (Su et al., 2005), FDU (T. Yu et al., 2006).

Les matériaux mésoporeux peuvent être préparés à partir de Systèmes Moléculaires Organisés selon deux voies: le mécanisme d'auto assemblage coopératif CTM (Cooperative Templating Mechanism) et le mécanisme transcriptif LCT (Liquid Crystal Templating). Ces deux méthodes sont basées sur le procédé sol-gel.

1.2.2 Mécanismes de formation des matériaux mésoporeux

1.2.2.1 Procédé sol-gel

Le procédé sol-gel est une technique largement utilisée dans les domaines de la science des matériaux et ingénierie céramique et qui offre de nouvelles approches de la synthèse des matériaux d'oxyde très homogènes puisque les réactions se produisent principalement dans des

solutions, découvert par Ebelmann en 1846 (Ebelmen, 1846) est dite de chimie douce grâce aux basses températures (de 25 à 100°C) et pression atmosphérique utilisées.

Le terme "procédé sol-gel" est souvent largement utilisé pour décrire la synthèse des oxydes inorganiques en phase liquide (Jansen et al., 2001). Le *sol* est une dispersion stable de particules colloïdales formées de particules de tailles comprises entre 1 nm et 1 µm, et le *gel* est l'évolution de la suspension colloïdale (*sol*) en réseau interconnecté de pores submicrométriques et de chaînes de polymères dont la longueur est supérieure au micromètre. (Hench & West, 1990).

Les précurseurs moléculaires inorganiques utilisés lors de la synthèse des matériaux mésoporeux sont de deux types: sels métalliques et alcoxydes métalliques $M(OR)_n$ (ou de silicium) (où M est un métal et R est un groupement alkyle) dont le tétraméthoxysilane $Si(OCH_3)_4$ et le tétraéthoxysilane $Si(OC_2H_5)_4$ sont le plus utilisés dans le procédé sol-gel.

La source du silicium, utilisé comme précurseur inorganique au cours de ces travaux de thèse est une argile, le Kaolin DD3 de formule $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O + nH_2O$.

L'obtention des polymères inorganiques souhaités nécessite des réactions de polymérisation inorganique qui mettent en jeu deux réactions: l'hydroxylation et la condensation.

I.2.2.1.1 Hydroxylation

L'hydroxylation du précurseur inorganique conduisant à la formation de liaisons Si-OH, elle est réalisée par modification du pH de la solution aqueuse (Dislich & Hinz, 1982), avec formation de la fonction silanol Si-OH par rupture des liaisons Si-OR.

L'hydroxylation des alcoxydes est simplement réalisée par hydrolyse (en ajoutant de l'eau) (Figure I-7).

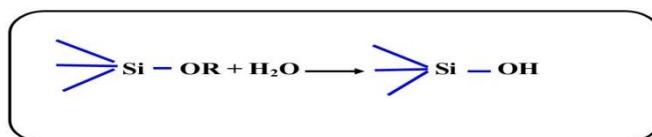


Figure I-7: Etape d'hydroxylation lors du procédé sol-gel.

I.2.2.1.2 Condensation

Dans un deuxième temps, lorsque deux alcoxydes sont partiellement ou totalement hydrolysés, l'étape de condensation conduisant à la formation de pont siloxane Si-O-Si par oxolation (Figure I-8a) ou par l'alcoxolation (désalcoolisation) (Figure I-8b). L'oxolation (déshydratation) a lieu quand deux groupements silanol réagissent ensemble pour libérer une molécule d'eau. Le mécanisme d'oxolation est ainsi fortement favorisé dans un milieu réactionnel au sein duquel le rapport molaire H_2O/Si , est supérieur à deux (Brun, 2010).

La désalcoolisation se produit quand une fonction silanol réagit avec une fonction alkoxyde et forme un équivalent d'alcool.

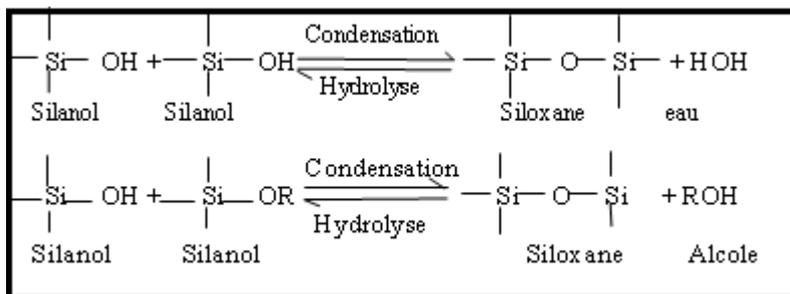


Figure I-8: Etapes de condensation lors du procédé sol-gel

La poursuite des réactions d'hydrolyse et de condensation génèrent ainsi une ramification croissante des précurseurs et conduit à la formation d'une suspension visqueuse qui s'étend jusqu'à occuper l'ensemble du volume disponible et aboutit à un réseau de polymères silicique tridimensionnels (Figure I-9), le système est alors nommé *gel*. Le gel désigne ainsi un squelette solide inorganique continu, encapsulant une phase liquide continue. (Bhaduri, 1990)

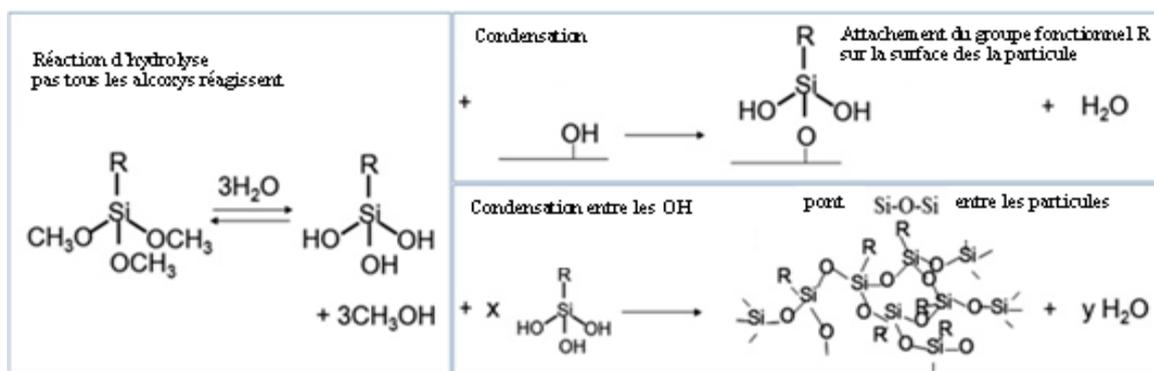


Figure I-9: Etapes de formation du gel (Iijima, 2018)

La dernière étape du procédé « sol-gel » correspond au *vieillissement*. La phase liquide encapsulée au sein du gel contient du solvant et des molécules de taille moindre: des monomères, des olégomères, des macromolécules qui peuvent potentiellement réagir entre elles et avec le squelette macroscopique et perpétuent la condensation du squelette qui devient plus rigide et conduisant au rétrécissement progressif du matériau avec expulsion du solvant. C'est le vieillissement. À la fin et pour se débarrasser du solvant retenu dans les cavités du gel un séchage est nécessaire; réalisé dans les conditions atmosphériques de pression et de température le matériau obtenu est qualifié de *xérogel*.

I.2.2.1.3 Influence des paramètres physico-chimiques

Les caractéristiques structurelles des gels formés sont déterminées par la cinétique relative des réactions d'hydrolyse et de condensation, alors il est ainsi nécessaire d'en ajouter un catalyseur pour favoriser l'une des réactions. Typiquement dans notre système silicique l'hydrolyse est favorisée par un catalyseur acide, par contre, la condensation est favorisée par un catalyseur basique. Ces cinétiques sont influencées par plusieurs paramètres physico-chimiques

-Le pH et la salinité: en milieu acide l'hydrolyse est prédominante et favorise la formation rapide de longues chaînes de polymères.

-La température: une température élevée conduit à l'augmentation de la vitesse de réaction d'hydrolyse et de condensation.

- Rapports H₂O/Si: Des rapports H₂O/Si élevés entraînent une hydrolyse plus complète du précurseur alcoxy avant qu'une condensation significative puisse avoir lieu (En et al., 2011). De plus, un excès d'eau favorise la dépolymérisation du réseau.

I.2.3.Généralités sur les surfactants

Un tensioactif ou agent de surface (surfactant en anglais) est un composé qui modifie la tension superficielle entre deux surfaces. Les composés tensioactifs sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elle présente au moins une partie hydrophile (soluble dans l'eau), et une partie hydrophobe (insoluble dans l'eau) (Figure I-10). Cette partie hydrophobe est généralement carbonée, et est lipophile. Leur structure et leur nature sont responsables de leur comportement en solution et aux interfaces eau /air et air /huile.

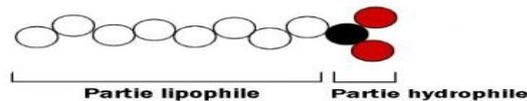


Figure I-10: Présentation schématique d'une molécule amphiphile

En solution, les tensioactifs ont tendance à former des micelles, qui dépendent de plusieurs paramètres: température, force ionique, pH, concentration, présence éventuelle d'additifs. L'agencement de ces micelles dépend de la température et des éventuels additifs dans le système eau/tensioactif. La figure I-11 illustre quelques structures de micelles obtenues en solution aqueuse.

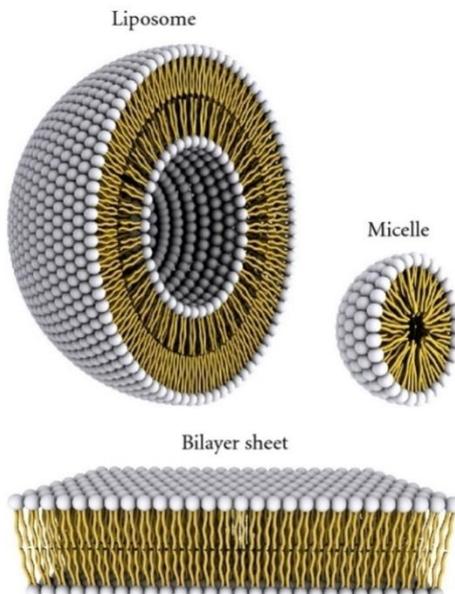


Figure I-11: Structures de micelles obtenues en solution aqueuse (Bitounis et al., 2012)

I.2.3.1 Classification des surfactants

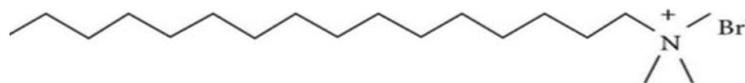
On peut classer les tensioactifs en quatre classes principales, selon la charge de la partie hydrophile. Ainsi, on retrouve les tensioactifs cationiques, anioniques, neutres, ou amphotères (anioniques ou cationiques selon le pH de la solution).

I.2.3.1.1 Tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques ou surfactant anionique sont historiquement les premiers tensioactifs utilisés sous la forme de savons. Ce sont des sels d'acides carboxyliques $R-COO^- M^+$, résultant de réaction d'un composé organique tel un acide ou un alcool de masse moléculaire élevée avec un composé minéral tel que l'hydroxyde de sodium ou l'acide sulfurique, et aussi les alkyles sulfates $R-O-SO_3^- M^+$ et alkyl-éthers sulfates $R-(O-CH_2-CH_2)_n-O-SO_3^- M^+$ dont l'intérêt résulte dans la possibilité de synthétiser une large gamme de molécules à l'hydrophobicité variable en fonction de la longueur de la chaîne, de 12 à 18 carbones.

I.2.3.1.2 Tensioactifs cationiques

Les tensioactifs cationiques sont caractérisés par une partie hydrophile chargée positivement. Le plus souvent ce sont des sels d'ammonium quaternaires triméthylés ou des sels de pyridinium. Un des tensioactifs cationiques le plus connu est le bromure d'hexadécyltriméthylammonium, qui est employé dans la synthèse de la silice mésoporeuse organisée du type MCM-41 (Figure I-12).

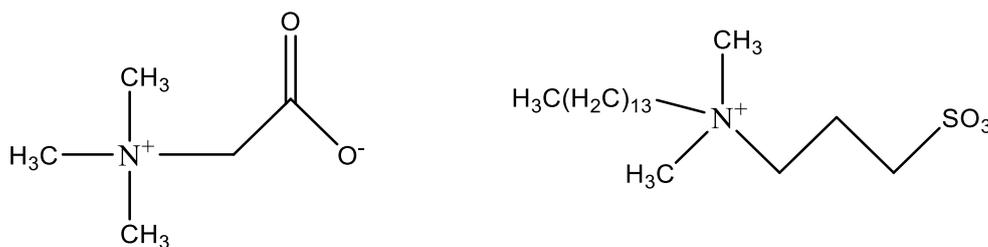


Bromure d'exadecenyltriméthylammonium

Figure I-12: Exemple de tensioactif cationique

I.2.3.1.3 Tensioactifs zwitterioniques

Les tensioactifs zwitterioniques comportent deux groupements ioniques, l'un cationique et l'autre anionique, qui se neutralisent au pH isoélectrique. Ils sont par conséquent parfois classifiés comme non ioniques. Ce type de tensioactifs peut alors aisément devenir cationique ou anionique selon le pH de la solution dans laquelle ils sont solubilisés. Les composés tensioactifs zwitterioniques les plus répandus sont les bétaines et les sulfobétaines (Figure I-13).



Bétaines Bétaine Sulfobétaine

Figure I-13: Exemples de tensioactifs zwitterioniques

I.2.3.1.4 Tensioactifs neutres

Les tensioactifs non ioniques constituent la classe la plus récente de surfactants, l'hydrophilie est apportée par des groupements fonctionnels non chargés (alcool, éther, ester, amide) contenant un hétéroatome tel que l'azote ou l'oxygène. On peut citer comme surfactant neutre le tribloc copolymère (PEO)-(PPO)-(PEO) (Figure I-14), connus dans le commerce sous le nom de pluronic ou poloxamers et qui a fait l'objet de notre travail, où la partie hydrophobe est le polypropylène oxyde et la partie hydrophile est le polyéthylènes oxyde (PEO) issu de la polymérisation d'unités oxydes d'éthylène sur des alcools gras, le nombre de ces unités hydrophiles et hydrophobes dans la chaîne polymère caractérise les propriétés de pluronic. En raison des propriétés amphiphilliques, les pluronics sont connus pour s'autoassembler en micelles en solution aqueuse au-dessus d'une concentration critique de polymère appelée concentration micellaire critique (**cmc**), Ils ont été largement étudiés en raison de leurs larges applications dans le domaine pharmaceutique et la synthèse de matériaux mésoporeux.

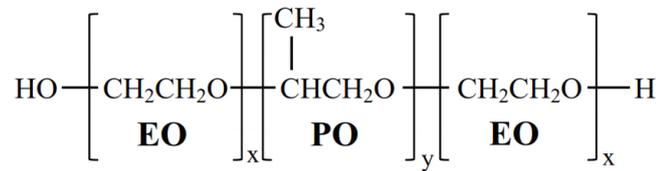


Figure I-14: Structure des tensioactifs neutres: Tribloc copolymère

I.2.3.2 Paramètres influençant la micellisation des copolymères

En solution aqueuse, les molécules des copolymères peuvent donner lieu, selon leur concentration, à différents réarrangements appelés mésophases par analogie avec des micelles de tensioactifs, les copolymères amphiphiles sont capables de former des systèmes auto-associés de différentes formes dépendant de la masse molaire, de la taille des blocs et de leur rigidité, du solvant ou de la température. (Malmsten & Lindman, 1992) (Trubetskoy, 1999).

I.2.3.2.1 Le paramètre d'empilement

Afin de prévoir quelles structures micellaires peuvent être obtenues (Figure I-15), un modèle (paramètre d'empilement), basé sur des considérations géométriques, a été développé par Israëlachvili en 1975 (Israëlachvili et al., 1975).

Le paramètre d'empilement p est alors défini comme :

$$p = \frac{V}{a_0 lc}$$

Ce nombre sans dimension permet de prévoir la géométrie des micelles et donc la symétrie de la mésophase résultante par trois paramètres:

- V : volume occupé par la chaîne hydrophobe du tensioactif
- lc : longueur maximale de la chaîne hydrophobe étirée
- a_0 : surface occupée par la tête polaire

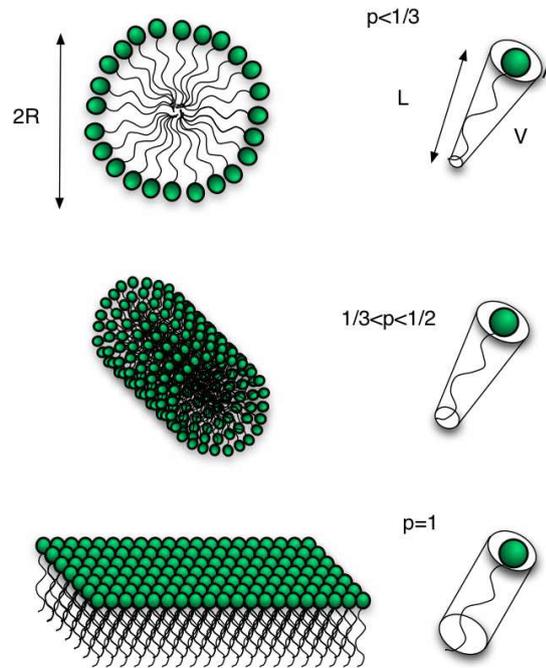


Figure I-15: Relation entre la forme micellaire et le paramètre d'empilement (Abécassis, 2006)

I.2.3.2.2 Concentration micellaire critique

En solution dans l'eau, les tensioactifs adoptent une conformation qui vise à diminuer les interactions défavorables entre la partie hydrophobe et l'eau. L'accumulation de tensioactifs à l'interface eau/air permet d'abaisser progressivement la tension de surface jusqu'à une valeur minimale correspondant à la saturation de l'interface au-dessus de laquelle l'addition du monomère conduit à la formation de micelles; la concentration micellaire critique est définie comme étant la concentration de la solution dont les molécules de tensioactifs n'ont plus d'autre alternative que d'adopter la conformation la plus stable en formant des micelles (Israëlachvili et al., 1975) (Letchford & Burt, 2007).

La **cmc** est une caractéristique du tensioactif dépendant notamment de la température et de la présence d'électrolytes dans la solution. La valeur de la cmc est influencée par plusieurs paramètres tels que la longueur de la chaîne, la taille de la tête polaire ainsi que celle du contre ion et également des facteurs externes tels que la concentration en sel et la température (Berthod & Georges, 1983).

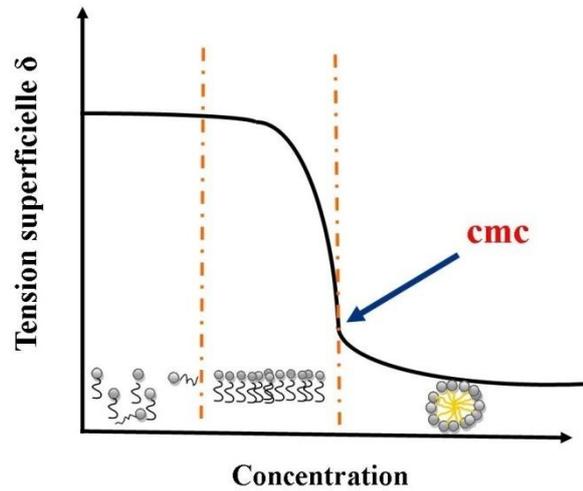


Figure I-16: Graphe représentant la relation entre la tension superficielle et la cmc

I.2.3.2.3 Influence de la longueur de la chaîne

La solubilité des surfactants en milieu aqueux diminue lorsque le nombre d'atomes de carbone de la chaîne hydrophobe augmente (Naous, 2010). Plusieurs morphologies peuvent être adoptées par les surfactants en fonction des longueurs des blocs hydrophobes et blocs hydrophiles:

- si la longueur du bloc hydrophile est plus grande que celle du bloc hydrophobe, il y a formation de particule sphérique de type cœur-couronne (Trubetskoy, 1999).
- si le bloc hydrophile est trop grand, il n'y a pas de formation de micelles, mais seulement existence d'unimère en solution. En revanche, une molécule possédant une chaîne hydrophobe longue va tendre vers une structure plutôt du type cylindrique ou lamellaire (L. Zhang & Eisenberg, 1995).

I.2.3.2.4 Influence de la température

Pour une température donnée, on observe sur ce diagramme (Figure I-17) quatre domaines. Aux faibles concentrations en P123 (P123: tensioactif), la solution est isotrope (iso). Si la température est supérieure à la température de micellisation, des micelles sont alors présentes en solution. Lorsque la concentration en P123 augmente, le tensioactif s'arrange de façon à obtenir une mésophase cubique. Aux plus fortes concentrations, le tensioactif donne une mésophase hexagonale. Pour des températures supérieures ou égales à 60 °C plusieurs phases peuvent être obtenues

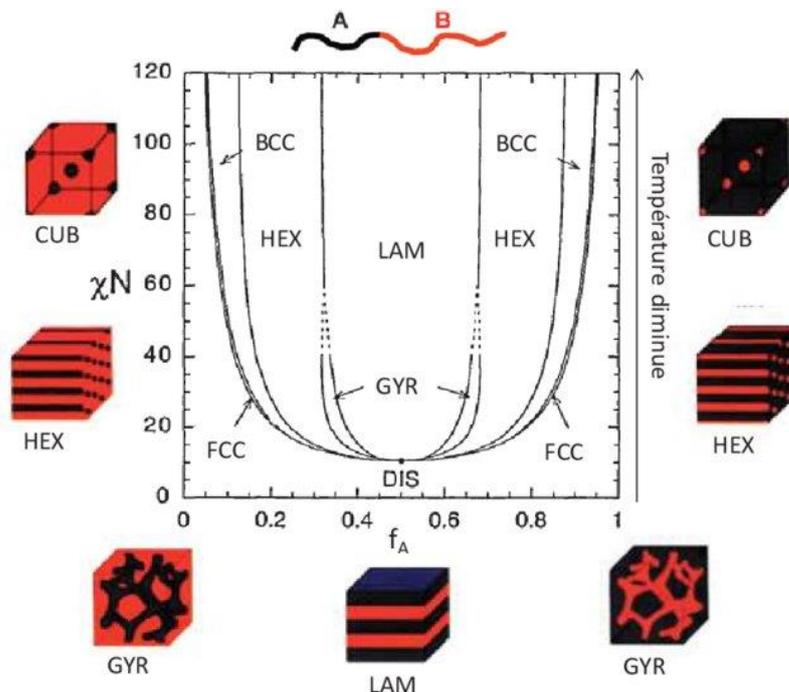


Figure I-17: Diagramme de phase illustrant les différentes morphologies adoptées par les copolymères à blocs selon la variation de la température en fonction de f_A (fraction volumique d'un des blocs noté f_A) et N_χ (degré de polymérisation total) (Mathonnat, 2017)

Pour les tensioactifs ioniques, il existe une température, dite de Krafft, en dessous de laquelle, ceux-ci ne sont pas solubles dans l'eau et forment une phase cristalline hydratée. Cette température dépend de la longueur et de la structure de la chaîne alkyle ainsi que de la nature du contre-ion. Pour les tensioactifs non ioniques, l'augmentation de la température conduit à la déshydratation des groupes hydrophiles constituant la couche externe de la micelle et à l'insolubilité des micelles. Il se forme alors une phase distincte à partir d'une température bien définie appelée point de trouble (Benamor, 2011).

I.2.3.3 Interactions entre les tensioactifs et la phase inorganique

Avant d'aborder les mécanismes de synthèse des solides méso-structurés, il est impératif de comprendre les mécanismes d'interaction entre surfactant et les précurseurs siliciques, L'obtention de ces derniers nécessite donc des interactions qui s'établissent entre la tête polaire du tensioactif (S) et la phase inorganique (I) du précurseur sous certaines conditions de températures et de pH. L'interaction entre l'agent structurant et la silice peuvent être soit des interactions ioniques, soit des liaisons hydrogènes.

La charge des espèces inorganiques change avec le pH du milieu. Le point isoélectrique, qui est le pH où les espèces siliciques sont de charge nulle (charges positives et négatives compensées) I^0 , se situe à $\text{pH}=2$. Aux pH inférieurs à 2 les silanols sont chargés positivement I^+ ;

aux pH supérieurs, les espèces siliciques acquièrent des charges négatives Γ . Plusieurs types d'interactions électrostatiques peuvent être proposés (Monnier et al., 1993)

I.2.3.3.1 Interactions électrostatiques

- Si la réaction se fait en milieu basique, où les espèces siliciques sont présentes en tant qu'anions (Γ), et que le tensioactif utilisé est un cation le mécanisme est de type $S^+\Gamma$ (EX: MCM-41, MCM-48). (Inagaki et al., 1993) (Figure I-18a).
- Si la même réaction se fait en milieu acide, les espèces siliciques se trouvent plutôt sous forme de cations, l'interaction se fait grâce à l'intercalation d'un contre ion X^- (en général un halogénure Cl^- ou Br^-). C'est une interaction indirecte d type $S^+X\Gamma^+$ et le contre ion reste dans le composé final (ex: SBA-3).(Goletto et al., 2002) (Figure -18b).
- Si la réaction se déroule en milieu basique (Γ), et que le tensioactif est négativement chargé (S^-), alors on a besoin d'un contre-ion positif (M^+) typiquement Na^+ ou K^+ qui reste dans le composé final. C'est une interaction indirecte du type $S^-M^+\Gamma$ (Figure I-18c)
- Si le milieu est acide, avec un tensioactif ionique, on retrouve une interaction directe de type: $S^+\Gamma^+$ (Figure I-18d).
- Dans le cas des tensioactifs non ioniques en milieu très acide, si la phase inorganique est chargée positivement, le tensioactif neutre au départ se charge positivement par association avec des protons. L'interaction se fait également par l'intercalation d'un contre ion X : $(S^0)(X\Gamma^+)^0$ (Figure I-18f)

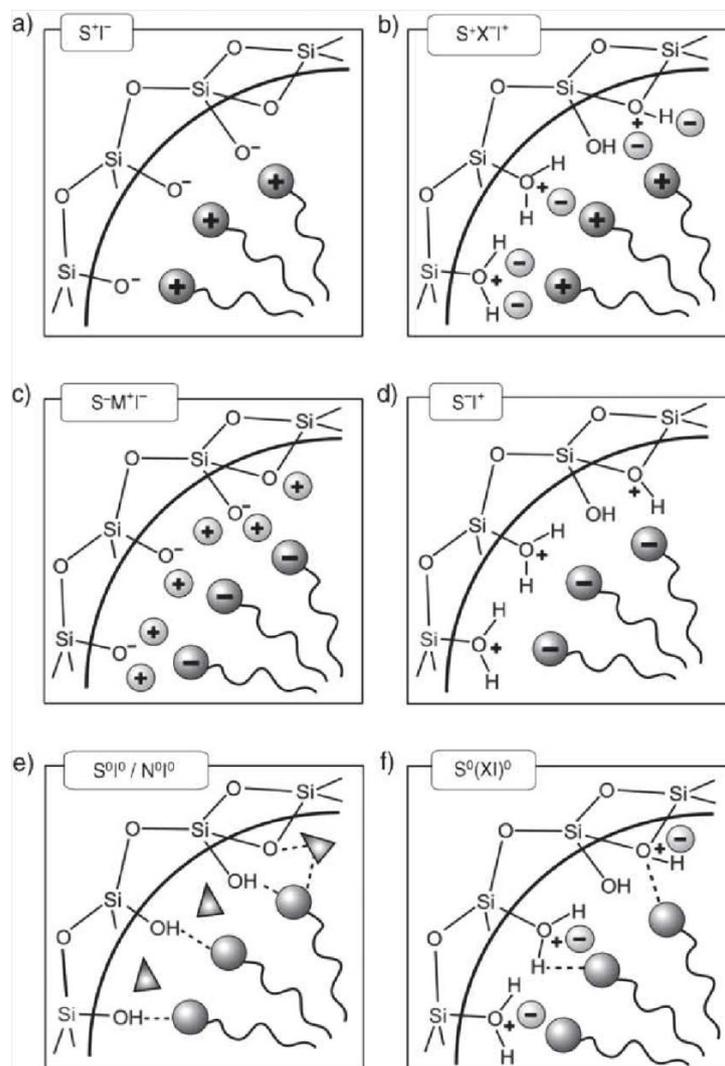


Figure I-18: Représentation schématique de différents types d'interactions électrostatiques

I.2.3.3.2 Liaisons hydrogènes

Dans le cas de tensioactifs neutres, les forces motrices de ces assemblages sont les liaisons hydrogènes et dipolaires entre les fonctions silanols issus de l'hydrolyse des précurseurs inorganiques I^0 et les agents structurants neutres S^0 : S^0I^0 (Tanev et al., 1996) (Tanev, P. T. & Pinnavaia, 1995) où S^0 peuvent être des amines neutres N^0 : N^0I^0 (Bagshaw et al., 1995) (Figure I-18e).

Alternativement, un ion d'intercalation peut intervenir, du type N^0XI^+ (typiquement SBA-15). Des interactions de même nature sont attendues lors de l'utilisation de copolymères en tant qu'agent structurant des matériaux siliciques (Zhao, et al., 1998)

I.2.4 Matériaux mésoporeux organisés SBA-15

La famille des SBA-n découverte par Zhao à la fin des années 90 à l'Université de Santa-Barbara en Californie (Zhao, et al., 1998), en utilisant du Tétra EthOxy Silane (TEOS) comme

précurseur de la silice Figure I-19 et des copolymères amphiphiliques à bloc ayant pour formule $(POE)_n(POP)_m(POE)_n$ avec $OE=(CH_2CH_2O)$ et $OP=(CH_2CH_2(CH_3)O)$ pour $0 \leq n \leq 70$ et $0 \leq m \leq 70$. En particulier la synthèse des matériaux: Silice Mésoporeuse Organisée SMO type SBA-15 structure 2D-hexagonale (P6mm) Figure I-20. En utilisant un copolymère amphiphilique neutre le P123 $(POE)_{20}(POP)_{70}(POE)_{20}$ (connus par la marque commerciale: Pluronic, USA). La première lettre du nom utilisé par les industriels symbolise l'état physique du composé à température ambiante. Les deux premières lettres décimales correspondent au poids moléculaire de la partie hydrophobe divisée par 300. La dernière décimale correspond au pourcentage massique de groupements hydrophiles multiplié par 10. Soit, P123 (nomenclature BASF) où P correspond à pâte, 12 correspond à 3600 g/mol pour la partie hydrophobe et le chiffre 3 correspond à 30% de groupements hydrophiles dans ce surfactant.

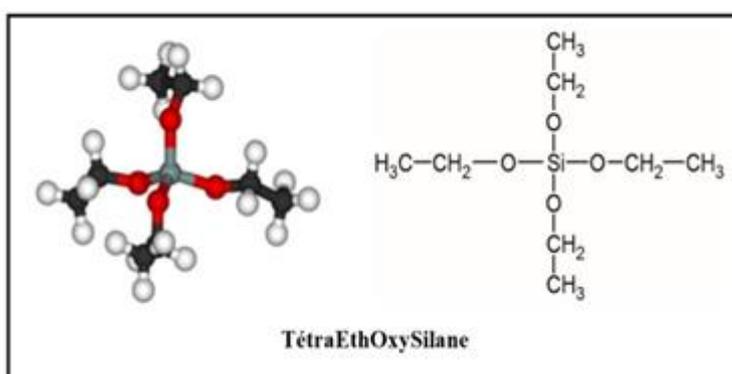


Figure I-19: Représentation schématique du TétréthoxySilane (TEOS)

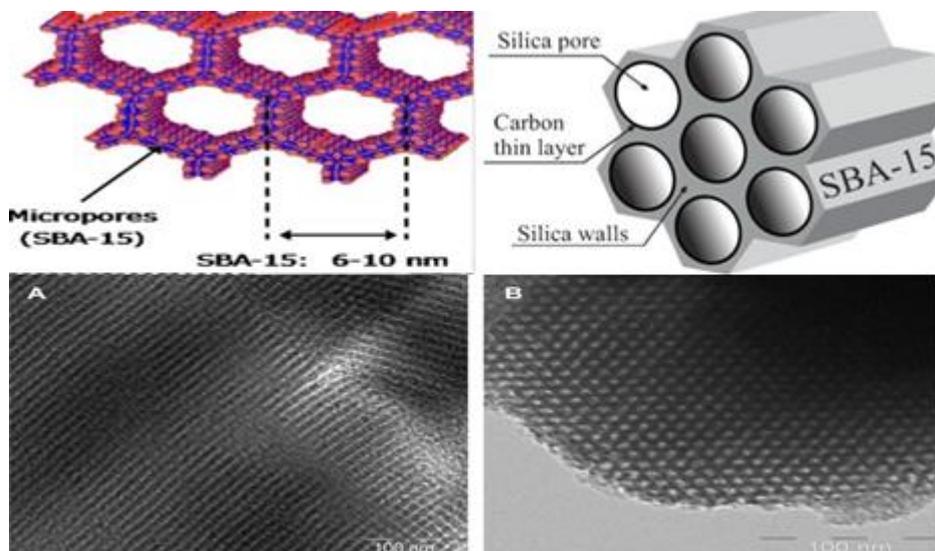


Figure I-20: Silice Mésoporeuse Organisée SMO type SBA-15 structure 2D hexagonale (P6mm)

Les SMO du type SBA-15 ayant comme caractéristiques de larges mésopores allant de 50 à 300 Å parfaitement calibrés (Zhao, et al., 1998) et qui dépendent des conditions de synthèse, entre les murs généralement se trouve une seconde porosité constituée de micropores ou de plus petits mésopores (Figure I-21). La microporosité est causée par la pénétration des groupes des

chaînes hydrophiles OE du copolymère dans les murs de la structure inorganique lors de la synthèse (Soler-Illia et al., 2002)

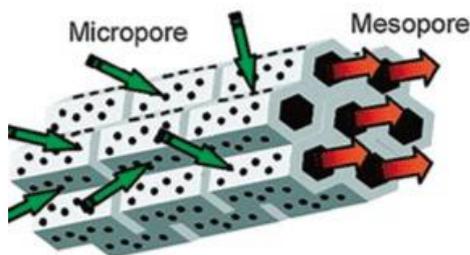


Figure I-21: Représentation schématique des micro et méso pores de la silice mésoporeuse SBA-15 (Gibson, 2014)

En raison du type de tensioactif (Pluronic) utilisé dans la synthèse, les SBA-15 ont une surface spécifique très élevée pouvant atteindre jusqu'à 1000 m²/g et des parois épaisses ce qui confère au matériau une bonne stabilité hydrothermale.

I.2.4.1 Synthèse et mécanisme de formation de SMO de type SBA-15

Les SMO du type SBA-15 ont été synthétisées en suivant le mode opératoire proposé par Zhao et al (Zhao, et al., 1998). Après la dissolution du tensioactif le P123 (qui est un copolymère bloc non ionique (Figure I-22) sous agitation (agitateur magnétique ou homogénéiseur) dans un mélange d'eau et d'acide le tensioactif adopte alors une formation micellaire constituée par les groupements plus hydrophobes OPP (oxyde de polypropylène) au centre et les groupements plus hydrophiles OPE (oxyde de polyéthylène) à l'extérieur, ces micelles se forment lorsque les températures et concentrations critiques micellaires sont atteintes.

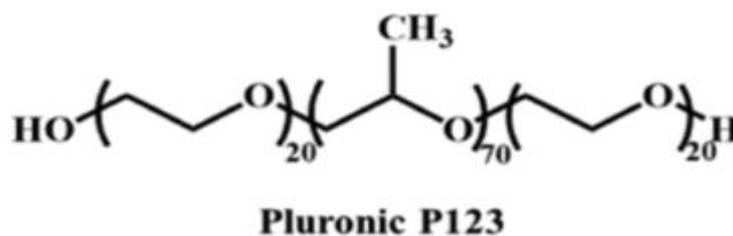


Figure I-22: Copolymère bloc non ionique Pluronic P123

La première étape de la synthèse nommée *mûrissement* débute lors de l'ajout du précurseur de silice le TEOS (tetraéthoxysilane) dans la solution sous agitation, dès lors commence le mécanisme d'autoassemblage coopératif ou CTM (Cooperative Templating Mecanism) (Figure I-23), qui consiste à faire polymériser le précurseur inorganique autour de micelles de tensioactif dans un milieu super acide au-dessous du point isoélectrique des silanols

Si-OH, soit $\text{pH} < 2$, selon le procédé sol-gel, d'où la précipitation de la mésophase. Lors de cette étape, l'interaction entre le tensioactif et la silice est de type $(\text{S}^0\text{H}^+)(\text{X}^-)$. Au-dessous de leur point isoélectrique les silanols Si-OH sont chargés positivement. Il est donc nécessaire d'utiliser un anion médiateur X^- (typiquement un halogénure, dans notre cas le chlorure). Après polymérisation du précurseur autour de micelles commence la condensation intermicellaire lors de laquelle les micelles recouvertes de précurseur s'auto-assoient pour former progressivement une mésophase hybride de structure 2D-hexagonale.

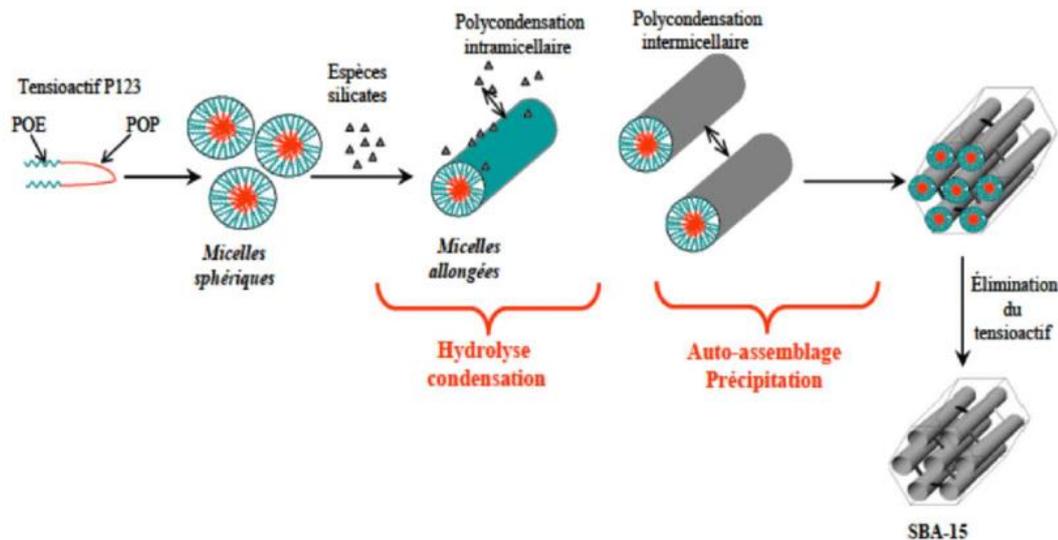


Figure I-23: Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM (Benamor, 2011)

Cette étape de mûrissement se déroule à température de 40 °C (Gérardin et al., 2013) (Fulvio et al., 2005), la durée peut varier jusqu'à quelques heures. C'est aussi durant cette étape que la microporosité de la SBA-15 se fait grâce aux groupements d'OE qui s'interpénètrent dans la structure inorganique afin de former la microporosité de parois.

Après arrêt de l'agitation, afin d'achever le processus d'auto-organisation et de condenser la matrice inorganique, commence la deuxième étape: le traitement hydrothermique (le vieillissement), le mélange réactionnel est porté à haute température allant de 80 jusqu'à 200 °C dans un autoclave en téflon pour une durée qui peut aller jusqu'à 48 H. selon la température employée lors de cette étape la porosité du matériau peut-être contrôlée (Galarneau et al., 2003), en effet les chaînes hydrophiles OE sont toujours pénétrées dans les murs de la structure inorganique sous l'effet de la température (typiquement 100°C) ces chaînes sont déprotonées et deviennent alors plus hydrophobes et se regroupent entre elles puisqu'elles interagissent mieux ainsi qu'avec la surface inorganique (Kipkemboi et al., 2001) (Ruthstein et al., 2003), ce qui provoque l'élargissement des pores et forme alors la mésoporosité secondaire (Ryoo et al., 2000) (Galarneau et al., 2003).

La réaction par « polymérisation » de la silice conduit à un précipité, celui-ci est alors filtré, rincé et séché à température ambiante.

En fin, le matériau final est obtenu après élimination du tensioactif, soit par calcination, soit par extraction par un solvant (en général l'éthanol) lorsque le tensioactif utilisé est non ionique. Au cours de ces dernières années plusieurs études ont été faites sur l'influence des paramètres de synthèse sur la structure du produit final. Par exemple: le pH influe sur la morphologie des particules en agissant sur le taux de condensation de la silice (Chao et al., 2009), en milieu fortement acide, la vitesse d'hydrolyse est plus rapide que celle de la condensation ce qui conduit à une mésophase hexagonale bien ordonnée. Par contre en milieu neutre ou basique, la vitesse de condensation est plus rapide que celle de l'hydrolyse conduisant à la formation d'un gel sans mésopores. De ce fait la synthèse de la SBA-15 doit être effectuée en milieu fortement acide ($\text{pH} < 2$) au-dessous du point isoélectrique de la silice (Namba & Mochizuki, 1998). On peut aussi considérer d'autres facteurs externes tels que la vitesse d'agitation qui semble être indispensable lors de l'étape du murissement pour obtenir la forme usuelle de la SBA-15 (Benamor, 2011). Le temps nécessaire à chaque étape de synthèse est déterminant aussi. En effet l'augmentation de la durée du murissement et de vieillissement améliore globalement les propriétés texturales de la silice obtenue (Klimova et al., 2006).

I.2.5 Paramètres influençant la synthèse de la SBA-15

I.2.5.1 Effet de la température

La température du mûrissement (correspondant à la 1^{re} étape de synthèse) a un effet significatif sur la morphologie et sur la méso/microstructure du matériau. La sensibilité des tensioactifs à la température en fait un paramètre important lors des étapes de mûrissement et de vieillissement, la température modifie la morphologie des micelles, et donc des particules et des pores (Benamor et al., 2012, Fulvio et al., 2005 , Galarneau et al., 2003, Kipkemboi et al., 2001).

De la même manière, l'augmentation de la durée de ces étapes améliore globalement les propriétés texturales de la silice obtenue. Yu et al (2004) ont étudié l'influence de la température du mûrissement, de l'ajout de sel inorganique et de sa concentration, du rapport massique TEOS/P123 sur la morphologie et/ou l'organisation de SMO de type SBA-15. Ils ont déduit que l'augmentation de la température du mûrissement de 20 à 45 °C change la morphologie des particules de SMO de type SBA-15 qui passe d'une forme sphérique à des bâtonnets(Yu et al., 2004).

Kubo et al (2007) ont synthétisé des SMO de type SBA-15 avec des agrégats sous forme de fibres longues et homogènes avec des températures de murissements comprises entre

40<T<45°C et une durée d'agitation comprise entre 45 min et 2 h. Pour T<36°C où pour des durées inférieures à 45 min ou supérieures à 2 h des particules plus courtes et inhomogènes ont été obtenues (Kubo & Kosuge, 2007). En augmentant la température lors du traitement thermique dans une gamme comprise entre 28, 40 et 55 °C durant les 10 premières minutes de polymérisation du TEOS, Brodie-Linder et al (2008) ont observé une diminution du volume poreux total et un changement de la distribution du type de silanols (Brodie-Linder et al., 2008). Quelle que soit la température du mûrissement, Huiyong et al (2009) démontré, par simulation de l'agrégation des micelles du P123, que des micelles sphériques avec un cœur hydrophobe contenant du POP et une couronne hydrophile formée par le POE ont été obtenues. Les interactions intermicellaires entre les groupements hydrophiles sont à l'origine de la présence de micropores ($d < 1\text{nm}$) dans le matériau mésoporeux SBA-15 (Galarneau et al., 2003); l'accroissement de la température de mûrissement, entre 35°C et 130°C, entraîne un accroissement continu de la taille des mésopores (Yamada et al., 2002), par diminution du caractère hydrophile du POE et une diminution continue du volume microporeux par augmentation du caractère hydrophobe du POP jusqu'à disparition totale des micropores pour les matériaux synthétisés à 130°C (Galarneau et al., 2003; Huiyong et al., 2009). Dans la même étude Galarneau et al (2003) ont démontré l'influence de la température de vieillissement sur la morphologie du matériau synthétisé; une température comprise entre 80 et 130°C va entraîner une augmentation de la taille du pore et une diminution de la surface spécifique, de l'épaisseur des parois et du volume microporeux du matériau. De plus, pour une faible température de vieillissement (35 à 60°C) le matériau présente des micropores mais pas d'interconnexion entre les mésopores. A une température plus élevée, aux alentours de 100°C, la présence de micropores et une interconnexion entre les mésopores a été constatée. Par contre, à une température égale à 130 °C les micropores disparaissent et les mésopores deviennent interconnectés avec des canaux plus larges.

Guerba. H, (2014) a démontré que les longs traitements thermiques à une température >100°C permettent une disparition complète de la microporosité des matériaux, en synthétisant des SBA-15 à différentes températures hydrothermales. Les matériaux synthétisés contiennent des micropores et des mésopores pour des températures allant de (35°C à 100°C) et des durées de traitement de (0h à 72h) et la seule SBA-15 qui contient uniquement des mésopores est synthétisée à une température de 130 °C.

I.2.5.2 Longueur de la chaîne alkyle du tensioactif

Impéror-Clerc et al. (2000) ont utilisé deux copolymères à trois blocs le P123 (POE₂₀POP₇₀POE₂₀) ou le P103 (POE₁₈POP₆₀POE₁₈) pour préparer des SMO du type SBA-15,

en effet, l'organisation de ces deux matériaux synthétisés par les deux types de tensioactifs était très similaire car ils ont relativement le même rapport POE/POP. Par contre, le matériau synthétisé avec le P123 présentant une taille de pores et un volume poreux plus importants comparés à ceux synthétisés avec le P103. En effet, le P123 possède le bloc hydrophobe le plus volumineux (longue chaîne POP).

Des études menées par Kipkemboi et al.(2001) ont démontré que le nombre d'unités de la chaîne (EO) du polymère joue un rôle essentiel dans la détermination de la mésophase de silice. Une structure lamellaire est obtenue avec une chaîne d'EO courte (4 unités) le cas du polymère L101, une structure hexagonale, et bidimensionnelle (p6mm) est formée avec des chaînes moyennes de (17-37 EO) exemple des polymères, P103, P104 et P105 et les polymères à longue chaîne (132 EO), F108, favorise une structure cubique. Cette étude a aussi démontré que le diamètre des pores varie légèrement avec l'utilisation des pluronics différents, le diamètre des pores augmente allant de la plus faible valeur obtenue avec le pluronic P65 à la valeur la plus élevée obtenue avec le pluronic P123 (Tableau I-4). Flodström & Alfredsson. (2003) Ont démontré que la structure mésoporeuse du matériau est déterminée par la longueur des blocs de polyoxyde d'éthylène OE.

Tableau I-4: Structures et caractéristiques des mésoporeux en fonctions du Pluronic utilisé (Flodström & Alfredsson, 2003)

Pluronic	Masse		Structure	Diamètre des pores (Å)	Epaisseur des murs (Å)
	moléculaire (g/mol)	(OP)y (OE)x			
L101	3800	59 4	Lamellaire	-	-
P103	4950	59 17	Hexagonale	52	51
P104	5900	61 27	Hexagonale	48	58
P105	6500	56 37	Hexagonale	53	62
F108	14600	50 132	Cubique	-	-
P65	3400	29 19	Hexagonale	35	44
P84	4200	43 19	Hexagonale	41	50
P103	4950	59 17	Hexagonale	52	51
P123	5750	70 20	Hexagonale	55	56

I.2.5.3 Effet du pH

Les travaux d'Emilie Molina ont démontré que la mésostructure des matériaux pouvait être contrôlée par la simple variation des paramètres physico-chimiques tels que le pH et la

concentration de synthèse (Molina, 2015). Un milieu fortement acide ($\text{pH}=2$) est nécessaire à la synthèse du matériau mésoporeux SBA-15. Zhao, et al. (1998) ont démontré qu'une synthèse dans un milieu avec des valeurs de pH comprises entre 2 et 7 ($2 < \text{pH} < 7$), il y'a soit formation d'un gel silicique, soit absence de précipitation. À pH supérieur à 7, il y a formation d'une silice amorphe ou d'une structure désordonnée. En général, en milieu fortement acide, la vitesse d'hydrolyse est plus rapide que celle de la condensation ce qui conduit à une mésophase hexagonale bien ordonnée. Par contre en milieu neutre ou basique, la vitesse de condensation est plus rapide que celle de l'hydrolyse conduisant à la formation d'un gel sans mésopores (Zimouche. A, 2011).

Plusieurs types d'acide peuvent être utilisés pour la synthèse des matériaux mésoporeux tels que HCl, H₂SO₄. En effet, Chao et al (2009) ont prouvé que le contre ion SO₄²⁻ induit la formation de micelles allongées plus que le Cl⁻ et le NO₃⁻

I.2.5.4 Rapport silice/tensioactif

Celer et al, (2006) ont synthétisé des matériaux SBA-15 avec différents rapports molaires (TEOS/P123 de 60,120 ou 180). L'étude démontre que l'augmentation du rapport molaire TEOS/P123 lors de la synthèse de SMO du type SBA-15 donne un matériau final présentant une légère réduction de la surface spécifique, une diminution considérable du volume poreux total (supérieure à 45%) ainsi qu'une diminution du diamètre de pores par rapport aux SMO du type SBA-15 classiques et une augmentation du volume microporeux, due à la présence du TEOS qui se solubilise dans le cœur des micelles de tensioactif et qui subit une hydrolyse et une condensation relativement lente pour former des nanoparticules microporeuses de silice au sein de la porosité.

De mêmes, les résultats trouvés par Calvillo et al (2008) lors de la synthèse du même type de matériau avec différents rapports massiques de TEOS/P123 = 2, 5 et 8, démontrent que l'augmentation du rapport massique TEOS/P123 affecte les propriétés texturales et structurales du matériau SBA-15).

I.2.5.5 Influence de la source de la silice

Plusieurs sources de silice ont été utilisées pour la synthèse du matériau mésoporeux SBA-15: parmi ces sources, nous citons le tétraméthoxysilane (TMOS), le tétraéthoxysilane (TEOS), le tétrapropoxysilane (TPOS). Zhao et al., (2000) ont montré que dans les conditions de synthèse où l'hydrolyse est très rapide, l'emploi du TMOS conduit à une structure mieux ordonnée que lorsque le TEOS est utilisé. D'autres sources naturelles de silice ont été utilisées pour la synthèse des matériaux SMO tels que l'halloysite (Zhou et al., 2013), le Kaolin

(Li et al., 2015) (Slatni et al., 2020), argile provenant de minerais de potasse (F. Zhang et al., 2015).

I.2.5.6 Méthodes d'élimination de l'agent structurant

Les méthodes utilisées pour éliminer l'agent structurant des pores ont également une influence remarquable sur la qualité de la silice obtenue.

Il existe plusieurs méthodes d'élimination de l'agent structurant du matériau inorganique, la plus populaire étant la calcination, qui élimine complètement le surfactant. Elle libère deux types de porosité: d'une part, des mésopores organisés qui se forment par élimination de micelles cylindriques et d'autre part, des micropores désorganisés, traces de chaînes d'OE partiellement engagées dans la silice. Elle est peu coûteuse et facilement réalisable. Cependant, certaines études ont été réalisées en utilisant d'autres méthodes d'élimination telles que :

- Le traitement à l'ozone, cette technique est connue mais peu employée puisqu'il n'est pas aisé de contrôler la vitesse d'oxydation (Keene et al., 1998).
- l'oxydation au peroxyde d'hydrogène-acide nitrique sous micro-ondes, l'équipe de Zhao (1998) a obtenu de bons résultats lors de son utilisation sur SBA-15 et d'autres mésostructures.
- un traitement sous micro-ondes, sous UV (Tian et al., 2002) ou avec un four à induction (Benamor, et al., 2012), et il semblerait que la qualité des matériaux obtenus soit encourageante.

I.3 Généralités sur les colorants

Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leurs synthèses et leurs variétés de couleurs.

Aujourd'hui, les colorants de synthèse constituent une véritable industrie et un capital de la chimie moderne. La diversité structurale des colorants de synthèse dérive à la fois de la diversité des groupements chromophoriques qui les composent (groupements: azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine) et de la diversité de la technique d'application (coloration réactive, directe, disperse et de cuve). La production mondiale des colorants est estimée à plus de 700000 t/an une partie de ces colorants, approximativement 140000 t/an, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus (Yagub et al., 2014). L'industrie textile, et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement, utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques, l'industrie textile est connue pour être l'une des principaux contributeurs à la pollution environnementale

Les eaux usées provenant de l'industrie du textile sont généralement riches en couleur, en (DCO) demande chimique en oxygène, produits chimiques complexes, sels inorganiques, matières dissoutes totales (MDT), pH, température, turbidité et salinité (Verma et al., 2012).

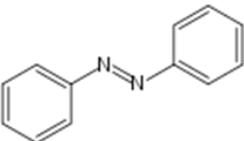
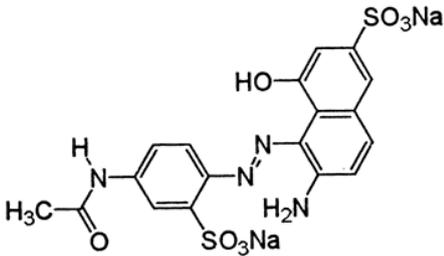
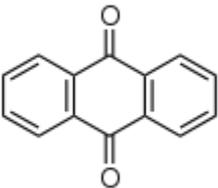
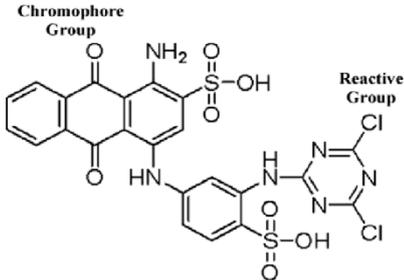
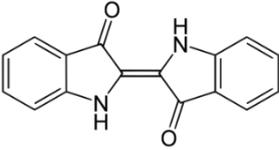
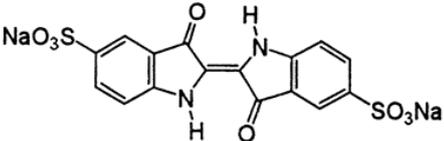
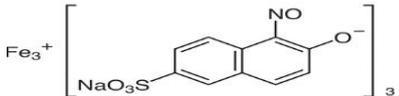
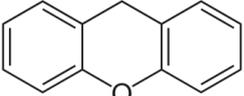
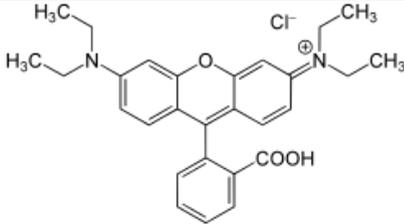
I.3.1 Classification des colorants

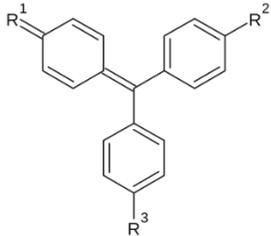
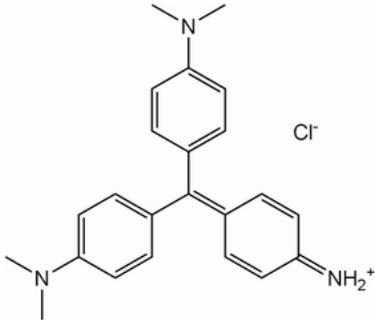
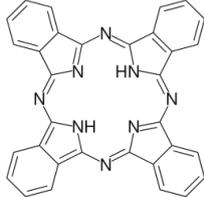
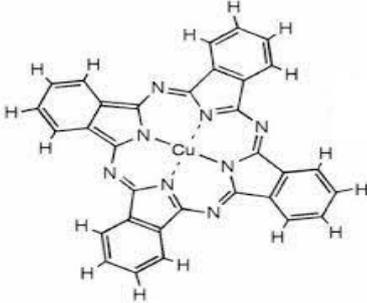
Il existe plusieurs façons de classer les colorants commerciaux. Ils peuvent être classés selon leurs structures chimiques, leurs classes tinctoriales ou sur leurs méthodes d'application. Toutefois, en raison de la complexité de la nomenclature des structures chimiques des colorants, la classification fondée sur la méthode d'application est souvent favorable (Gupta & Suhas, 2009).

I.3.1.1 Classification chimique

La classification basée sur la structure chimique des colorants est présentée sur le tableau I-5, elle s'appuie principalement sur la nature du chromophore, (On appelle chromophore la partie d'un colorant dans laquelle des électrons libres sont disponibles), qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule. L'ensemble des chromophores ont en commun la présence au sein de l'édifice moléculaire d'une suite de doubles liaisons conjuguées, parmi lesquelles figurent le plus souvent des noyaux aromatiques ou pseudo-aromatiques.

Tableau I-5: Classification des colorants selon la structure chimique

Classe	Chromophore	Exemple
Colorants Azoïques	 <p>Azobenzène</p>	 <p>Acid Red 37</p>
Colorants Anthraquinoniques	 <p>Anthraquinone</p>	 <p>Reactive Blue 4</p>
Colorants Indigoïdes	 <p>Indigotin</p>	 <p>Acid Blue 74</p>
Colorants Nitroso	$R-N=O$	 <p>Acid green 1</p>
Colorants Xanthène		 <p>Rhodamine</p>

<p>Colorant Triarylméthane</p>		 <p>Methyl violet 2B</p>
<p>Colorant phtalocyanine</p>		 <p>Bleu monastrol</p>

I.3.1.2 Classification tinctoriale

On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes, ce sont des groupements ionisables des types NH₂, OH, COOH, SO₃H. Ils permettent d'assurer la solubilité dans l'eau, mais surtout de créer une liaison plus ou moins solide entre le colorant et le substrat. C'est ainsi que les auxochromes définissent le classe tinctorial (Tableau I-6): la présence de groupes aminés caractérise un colorant basique; celle des groupes sulfoniques caractérise les colorants acides (même en présence de groupes aminés).

Tableau I-6: Classification des colorants basée sur leurs natures chimiques et leurs différentes applications

Classe du colorant	substrat	Classification chimique
Acide	Laine, nylon, soie, encres, cuir et papier.	Anthraquinone, xanthène, azo, nitroso, and triphenylméthane
Basique	papier, polyacrylonitrile, nylon traité et polyester	Hemicyanine, azo, cyanine, diazahemicyanine, azine diphenylméthane, xanthène, triarylméthane, acridine, anthraquinone etoxazine
Directe	Nylon, rayonne, papier, cuir et coton.	Phthalocyanine, azo, oxazine
Disperse	Polyamide, acrylic polyester, acétate, et plastique	Benzodifuranone, azo, anthraquinone, nitro, etstyryl

Ces deux modes de classification sont loin d'être identiques; la preuve en est le cas des colorants réactifs, qui se distinguent par la possibilité d'établir une véritable liaison covalente avec le substrat, mais dont le chromophore peut être issu de plusieurs catégories chimiques de colorants, en particulier les familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine.

En dehors de ce qui précède, les colorants sont généralement classés en fonction de leur charge particulière lors de leur dissolution dans un milieu d'application aqueux comme le cationique (tous les colorants de base), l'anionique (colorants directs, acides et réactifs) et les colorants non ioniques (colorants dispersés).

I.4 La pollution des eaux en Algérie

Le développement socio-économique et l'urbanisation rapide ont eu un impact néfaste sur la qualité des ressources en eau. De nombreux cas de pollution industrielle et urbaine ont été observés en l'occurrence au niveau des barrages, des eaux souterraines et des cours d'eau. Ces derniers sont l'exutoire de rejets extrêmement polluants (Kadi, 1997). Les sources de pollution principales sont catégorisées selon quatre types: les rejets industriels, les rejets d'origine domestique et les rejets d'origine agricole. En effet, pour les rejets industriels, il faut noter que la plupart des usines n'ont pas de système de traitement des eaux usées et se contentent de rejeter ces eaux usées directement dans le réseau hydrographique, les rejets d'origine agricole comme les déchets des animaux ainsi que les surplus de pesticides et d'engrais chimiques entraînent la contamination en nutriments (azote et phosphore) des eaux de surface.

Un traitement adéquat des eaux usées est nécessaire avant tout rejet dans les milieux récepteurs vu les effets néfastes engendrés par les rejets des eaux usées brutes sur l'environnement et par conséquent sur l'homme. Cependant, avant tout traitement, il est nécessaire de déterminer d'abord les caractéristiques physico-chimiques des eaux usées brutes. L'utilisation des procédés physico-chimiques, tels que les processus de coagulation- floculation, pour l'élimination des matières en suspension et la couleur. Le traitement des eaux résiduaires non urbaines est aujourd'hui une préoccupation majeure des industriels qui sont soumis à une réglementation de plus en plus exigeante, mais à cause de la complexité de composition et des résidus de dégradation de la plupart des rejets ainsi que le coût élevé des procédés de traitement, il n'est pas toujours facile de les traiter.

I.4.1 Traitements conventionnels des effluents textiles

Le traitement des effluents rejetés par les industries textiles recourt à diverses méthodes physiques, chimiques et biologiques ou une combinaison de ces trois méthodes.

I.4.1.1 Méthodes physico-chimique

I.4.1.1.1 Adsorption

Parmi les procédés physico-chimiques, la technique d'adsorption est considérée comme l'une des techniques les plus efficaces et les plus approuvées

La décoloration par adsorption est le résultat de deux mécanismes d'adsorption: l'adsorption chimique et l'adsorption physique. L'adsorption chimique ou la chimisorption est illustrée par la formation de fortes associations chimiques qui est généralement irréversible entre molécules ou ions de l'adsorbat à la surface de l'adsorbant, due à un échange d'électrons (Iqbal & Ashiq, 2007). L'adsorption physique ou la physisorption est caractérisée par de faibles liaisons intra-particule du type van der Waals entre adsorbat et l'adsorbent est donc réversibles dans la plupart des cas. Dans des conditions favorables, les deux processus peuvent se produire simultanément ou alternativement. De nombreux facteurs peuvent affecter l'adsorption tels que l'interaction colorant/adsorbent, la surface spécifique, la taille des particules, la température, le pH et le temps de contact (Yagub et al., 2014)

Dans un système solide-liquide, l'adsorption entraîne l'élimination des solutés de la solution et leur accumulation à la surface solide. Le soluté restant dans la solution atteint un équilibre dynamique avec celui adsorbé sur la phase solide. La quantité de soluté (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant en fonction de la température et de la concentration d'adsorbant, peut-être décrite par la méthode du reste selon l'équation selon I-1

$$q = (C_o - C_t) * V/m \quad \text{Equation I-1}$$

q: Capacité

Co : Concentration initiale du substrat (mg.L⁻¹) à t = 0 ;

Ct : Concentration du substrat (mg.L⁻¹) à l'instant t du processus d'adsorption

V : Volume de l'adsorbat (L) ;

m : Masse de l'adsorbant (g).

Différents adsorbants ont été utilisés pour l'élimination de divers types de polluants des solutions aqueuses, tels que les colorants, les ions métalliques et d'autres matériaux organiques. Le charbon actif a été le plus souvent utilisé comme adsorbant à cause de ses excellentes capacités d'adsorption, mais son prix élevé a suscité les chercheurs à trouver d'autres produits alternatifs (Gupta & Suhas, 2009) disponibles et moins chers (Attallah et al., 2013) comme les argiles (Li et al., 2015).

I.4.1.1.2 La filtration sur membrane

Sous une pression hydraulique la filtration membranaire se décline en quatre types: microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques (Robinson et al, 2001). Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la rétention partielle de la couleur et des petites molécules organiques et l'osmose inverse reste la plus répandue (Calabrò et al, 1991). La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une « membrane écran » (Bruggen et al., 2003). L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension (Wenten, 1986).

I.4.1.1.3 La coagulation - floculation

Sous le terme de coagulation - floculation, on entend tous les processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en suspension fines sont transformés par des coagulants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floccs). Les particules colloïdales présentes dans l'effluent portent des charges à leur surface et l'ajout de coagulant à l'effluent modifie la propriété de surface des colloïdes, ce qui les fait agglomérer et se déposer. Le sulfate ferreux, la chaux, l'alun, le sulfate ferrique et le chlorure ferrique sont quelques-uns des coagulants chimiques les plus utilisés. Les sulfates d'alumine l'alun sont les coagulants les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques (Hao et al., 2000; Robinson et al., 2001; Vendevivere et al.,1998). Par ailleurs, la coagulation-floculation ne peut pas être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau.

La floculation mécanique est un processus physique qui consiste à mélanger lentement l'effluent avec des palettes réunissant les petites particules pour former des particules plus lourdes qui peuvent être déposées et éliminées sous forme de boues. Enfin, d'importantes quantités de boue sont formées qui est l'inconvénient majeur de ce procédé: leur réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires pour les régénérer.

I.4.1.1.4 Les procédés d'oxydation avancés (POA)

Parmi les méthodes de traitement chimique, les procédés d'oxydation avancée (POA) restent les plus fréquemment utilisés. Ceux-ci sont fondés sur la formation d'une entité

radicalaire extrêmement réactive: le radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) qui possède un temps de vie très court, un potentiel d'oxydation élevé et une forte réactivité vis-à-vis de nombreux composés organiques, la génération des radicaux ($\bullet\text{OH}$) est accélérée par la combinaison de H_2O_2 , UV, O_3 , TiO_2 , Fe^{2+} . Parmi les quelques procédés d'oxydation avancée (POA) on cite :

I.4.1.1.4.1 Réaction Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)

Fenton avait décrit à la fin du XIXe siècle que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide (Fenton, 1894). Quarante ans plus tard, des expériences réalisées par Haber et Weiss (1934) (F Haber, 1934) ont établi que l'espèce oxydante de la réaction présentée ci-dessous et (communément appelée réaction de Fenton (Équation I-2)

à $\text{pH} < 3$ était le radical hydroxyle un oxydant efficace pour une grande variété de substrats organiques, notamment les phénols, les pesticides, les aromatiques polycycliques et des colorants, en particulier les azoïques (Merouani, 2011)



Equation I-2

L'étude de dépollution des effluents textiles colorés par le procédé Fenton (système $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) a été révélée très efficace et plusieurs études ont montré que le taux déminéralisation des colorants synthétiques augmente avec l'augmentation des doses des réactifs et du temps de réaction. Le rapport des réactifs $R = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ (Neyens & Baeyens, 2003) et le rapport $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{colorant}]$ jouent aussi un rôle important sur la vitesse de dégradation de colorants de départ et sur le taux de minéralisation (Kuo, 1992).

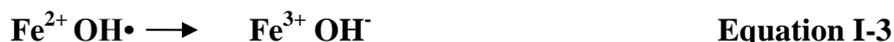
I.4.1.1.4.2 Paramètres influençant l'oxydation Fenton

I.4.1.1.4.2.1 Influence du pH

En solution aqueuse, le fer se présente sous les formes cationiques Fe^{2+} ou Fe^{3+} en fonction du pH. Un pH proche de 3 est la meilleure valeur pour une dégradation optimale des polluants organique selon les résultats de nombreux travaux sur les procédés Fenton (GilPavas et al., 2017) (Bianco et al., 2011). En effet, des valeurs de pH très acide (< 2) favorisent la complexation du Fe^{3+} et du Fe^{2+} par H_2O_2 et entraînent une diminution de la concentration de ces ions dans le milieu réactionnel. Pour des valeurs de pH plus élevées (> 4), les ions ferriques se précipitent sous forme d'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Bouafia, 2010).

I.4.1.1.4.2.2 Influence de la concentration du catalyseur

Selon Hammami (2012) et Park (2003) une forte concentration de catalyseur (Fe^{2+}) dans la solution n'est pas en faveur d'un meilleur taux de minéralisation. En effet une forte concentration de fer comme catalyseur favorise l'apparition de réaction parasite entre Fe^{2+} et $\text{OH}\cdot$ par conséquent une diminution de l'efficacité du procédé due à la réaction parasite (équation I.3) (Oturán et al, 1999).



I.4.1.1.4.2.3 Influence du rapport des réactifs $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$

Le rapport de concentration des réactifs $R = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ est un facteur important sur l'efficacité du processus de minéralisation des polluants organiques dans la réaction de Fenton. Une augmentation de la concentration en fer accélère la cinétique de la réaction sans influencer le rendement. Une augmentation de la concentration en H_2O_2 entraîne une augmentation de l'efficacité de dégradation sans influencer la cinétique. Une augmentation de concentration des deux réactifs peut donc entraîner une dégradation optimale avec une cinétique rapide. Cependant, un excès de réactifs peut avoir un comportement de facteur limitant car Fe^{2+} et H_2O_2 peuvent devenir des pièges pour les radicaux hydroxyles et ainsi provoquer une diminution de la cinétique de dégradation de la matière organique par inhibition de la réaction de Fenton.

I.4.2 Problèmes environnementaux issus de l'industrie textile

L'industrie textile est l'une des plus importantes industries dans le monde elle joue un rôle majeur dans l'économie de plusieurs pays; en revanche elle est considérée comme l'une des plus grandes menaces pour l'environnement elle utilise différents produits chimiques et une large quantité d'eau durant les différents procédés de fabrication, 200 L d'eau sont utilisés pour fabriquer 1 Kg de textile (Ghaly et al., 2014); ce qui amène à une grande quantité d'effluents contenant des mélanges très complexes de produits chimiques (colorants, pigments non organiques, auxiliaires, électrolytes, agents de blanchiments, traces métaux comme le :Cr, As, Cu et le Zn) dont la composition varie suivant le type de textile produit ainsi que les différents produits chimique ajoutés tout au long des différentes étapes de fabrications ; la décharge de ces effluents dans les cours d'eau naturels et les rivières causent des dommages à l'environnement et à la santé humaine et animale, notamment la matière en suspension MES, la matière dissoute, la demande biologique en oxygène (DBO), demande chimique en oxygène (DCO) les odeurs et les différentes couleurs ainsi que les traces de métaux tels que (Cr, As, Cu et le Zn). Les différents

impacts environnementaux provoqués par les effluents textiles sont schématisés sur la figure I-24.

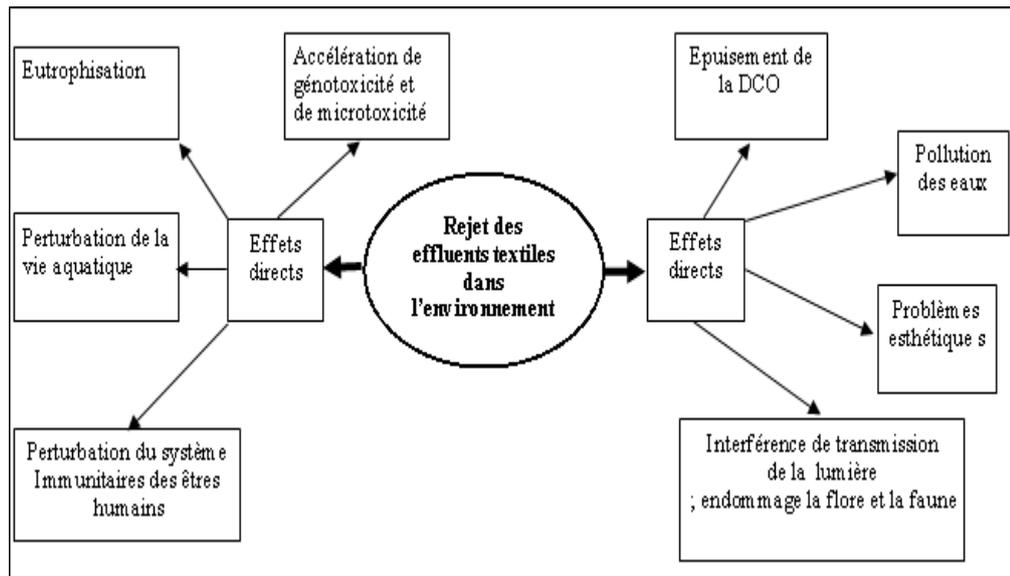


Figure I-24: Représentation schématique des effets des effluents textiles sur l'environnement

Les colorants bloquent la pénétration des rayons de soleil à l'intérieur des surfaces d'eaux entravant ainsi la croissance des organismes photo-autotrophes conduisant à l'eutrophisation de celles-ci. Ils augmentent aussi la demande biologique en oxygène (DBO) et en retour réduisent le processus de réoxygénation (Tufekci & Toroz, 2007). La concentration des solides en suspension dans les effluents jouent un rôle important dans la pollution de l'environnement; car elles se combinent avec l'écume huileuse et interfèrent avec le mécanisme de transfert d'oxygène dans l'interface air

Les substances inorganiques présentes dans les effluents textiles rendent l'eau impropre à l'utilisation en raison de la présence de concentrations excessives de sels solubles. Ces substances, même en quantité moindre, se révèlent toxiques pour la vie aquatique (Neumann & Fatula, 2009). Certains des produits chimiques inorganiques comme l'acide chlorhydrique, l'hypochlorite de sodium, l'hydroxyde de sodium, le sulfure de sodium et les colorants réactifs sont toxiques pour la vie marine (Blomqvist, 1996), les composants organiques subissent des changements chimiques et biologiques qui entraînent l'élimination de l'oxygène de l'eau (Musupha, 2008). La concentration de colorant dans une teinturerie varie de 0,01 g/L à 0,25 g/L selon le type de colorant et le procédé utilisé (Eswaramoorthi et al., 2008). Les colorants textiles contiennent une grande quantité de substances organiques difficiles à dégrader et résistante à la dégradation aérobie; et en conditions anaérobies des études ont montré qu'ils se réduisent en agents cancérigènes (Eswaramoorthi et al., 2008)

La présente étude s'inscrit dans le cadre du projet SETPROpER : "Sustainable industrial Treatment PROCesses of Effluents for Reuse of water in agriculture" ; un projet européen ERANET MED de coopération entre les pays européens et méditerranéens (Euro-Mediterranean Cooperation Through ERANET Joint Activities and Beyond). Il vise à explorer de nouvelles méthodes de traitement d'effluents teinturiers basées sur l'adsorption sur des matériaux à faible coût, combinées avec d'autres procédés physico-chimiques. Le but ultime est de pouvoir réutiliser les eaux traitées, mais aussi de valoriser les déchets solides issus du traitement.

Ainsi, on dénote trois objectifs spécifiques pour ce travail :

- 1- La synthèse d'un matériau mésoporeux à partir d'un kaolin local de Djebel Debbagh « DD3 »
- 2- L'application dans l'adsorption du colorant Acide Red 337
- 3- L'application dans le traitement d'un effluent textile réel par le processus d'adsorption
- 4- La combinaison d'autres procédés de traitement avec le processus d'adsorption pour un meilleur traitement de l'effluent afin d'obtenir une eau compatible à la norme algérienne de l'eau d'irrigation.

I.5 Références bibliographiques

- Abécassis, B. (2006). Suivi in situ de la nucleation-croissance de nanoparticules d'or. Thèse de Doctorat de l'Ecole Polytechnique.
- Abouzaid, A., & Mouzdahir, A. (2005). Traitement d'effluents de l'industrie textile par combinaison de procédés de coagulation-floculation-nanofiltration. *Déchets Sciences et Techniques*, 38, 15-19.
- Acisli, O., Khataee, A., Karaca, S., & Sheydaei, M. (2016). Modification of nanosized natural montmorillonite for ultrasound-enhanced adsorption of Acid Red 17. *Ultrasonics Sonochemistry*, 31, 116–121.
- Aguayo-Villarreal, I. A., Hernández-Montoya, V., Rangel-Vázquez, N. A., & Montes-Morán, M. A. (2014). Determination of QSAR properties of textile dyes and their adsorption on novel carbonaceous adsorbents. *Journal of Molecular Liquids*, 196, 326-333.
- Ajbary, M., Santos, A., Morales-Flórez, V., & Esquivias, L. (2013). Removal of basic yellow cationic dye by an aqueous dispersion of Moroccan stevensite. *Applied Clay Science*, 80–81, 46–51.
- Algerienne, N., & Environnement, P. D. E. L. (2014). Normes algérienne.
- Atrous, M., et al. (2019). Adsorption of dyes acid red 1 and acid green 25 on grafted clay: Modeling and statistical physics interpretation. *Journal of Molecular Liquids*, 294, 111610. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111610>
- Attallah, M. F., Ahmed, I. M., & Hamed, M. M. (2013). Treatment of industrial wastewater containing Congo Red and Naphthol Green B using low-cost adsorbent. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(2), 1106–1116. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-0947-4>
- Auta, M., & Hameed, B. H. (2012). Modified mesoporous clay adsorbent for adsorption isotherm and kinetics of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, 198–199, 219–227. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.075>
- Bagshaw, S. A., Prouzet, E., & Pinnavaia, T. J. (1995). Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants. *Science*, 269(5228), 1242–1244. <https://doi.org/10.1126/science.269.5228.1242>
- Bellotto, M., Gualtieri, A., Artioli, G., & Clark, S. M. (1995). Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part I: Kaolinite dehydroxylation. *Physics and Chemistry of Minerals*, 22(4), 207–217. <https://doi.org/10.1007/BF00202253>
- Benamor, T. (2011). Synthèse et caractérisation de silices mésoporeuses hydrophobes à porosité contrôlée. Thèse de Doctorat de l'université de Haute Alsace - Mulhouse. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00705930>

- Benamor, T., Michelin, L., Lebeau, B., & Marichal, C. (2012). Flash induction calcination: A powerful tool for total template removal and fine tuning of the hydrophobic/hydrophilic balance in SBA-15 type silica mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 147(1), 334–342. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.07.004>
- Benamor, T., Vidal, L., Lebeau, B., & Marichal, C. (2012). Influence of synthesis parameters on the physico-chemical characteristics of SBA-15 type ordered mesoporous silica. *Microporous and Mesoporous Materials*, 153, 100–114. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.12.016>
- Bergaya, F., & Vayer, M. (1997). CEC of clays: Measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex. *Applied Clay Science*, 12(3), 275–280. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(97\)00012-4](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(97)00012-4)
- Berthod, A., & Georges, J. (1983). Etude de microémulsions eau-dichlorométhane : diagramme de phases, viscosité, propriétés électrochimiques. *Journal de Chimie Physique*, 80, 245–249. <https://doi.org/10.1051/jcp/1983800245>
- Bessaha, F. (2016). Modification thermique , chimique et application d ' une argile de type 1 : 1 à la coadsorption de colorants. Thèse de doctorat. université Abdelhamid ibn Badis Mostaganem.
- Bhaduri, S. B. (1993). *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* edited by CJ Brinker and GW Scherer Academic Press, Inc., San Diego, CA 908 pages, hard cover, 1990.
- Bianco, B., De Michelis, I., & Vegliò, F. (2011). Fenton treatment of complex industrial wastewater: Optimization of process conditions by surface response method. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2–3), 1733–1738. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.054>
- Bitounis, D., Fanciullino, R., Iliadis, A., & Ciccolini, J. (2012). Optimizing Druggability through Liposomal Formulations: New Approaches to an Old Concept. *ISRN Pharmaceuticals*, 2012, 1–11. <https://doi.org/10.5402/2012/738432>
- Blanco, J., Torrades, F., De la Varga, M., & García-Montaña, J. (2012). Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse. *Desalination*, 286, 394–399. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.11.055>
- Blanco, J., Torrades, F., Morón, M., Brouta-Agnésa, M., & García-Montaña, J. (2014). Photo-Fenton and sequencing batch reactor coupled to photo-Fenton processes for textile wastewater reclamation: Feasibility of reuse in dyeing processes. *Chemical Engineering Journal*, 240, 469–475. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.101>
- Blomqvist, A. (1996). *Food and fashion. Water Management and Collective Action among Irrigation Farmers and Textile industrialist in South India*. Linköping: Institute of Tema Research, Department of Water and Environmental Studies.

- Bouafia, S. C. (2010). Degradation des colorants textiles par procédès d'oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton. Application à la dépollution des rejets industriels Autre. Université Paris-Est; Université Saad Dahlab de Blida (Algérie), 2010. Français).
- Brodie-Linder, N., Dosseh, G., Alba-Simonesco, C., Audonnet, F., & Impéror-Clerc, M. (2008). SBA-15 synthesis: Are there lasting effects of temperature change within the first 10 min of TEOS polymerization? *Materials Chemistry and Physics*, 108(1), 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.09.007>
- Bruggen, B. Van Der, Vandecasteele, C., Gestel, T. Van, Doyenb, W., & Leysenb, R. (2003). A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production. *Environmental progress*, 22(1), 46-56.
- Brun, N. (2010). Chimie intégrative pour la conception de matériaux poreux fonctionnels avancés et applications. Thèse, Université Bordeaux 1.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Calvillo, L., Celorrio, V., Moliner, R., Cabot, P. L., Esparbé, I., & Lázaro, M. J. (2008). Control of textural properties of ordered mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 116(1–3), 292–298. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.04.015>
- Calabrò, V., Drioli, E., & Matera, F. (1991). Membrane distillation in the textile wastewater treatment. *Desalination*, 83(1-3), 209-224.
- Cases, J. M., Cunin, P., Grillett, Y., Poinsignon, C., & Yvon, J. (1986). Methods of analysing morphology of kaolinites: relations between crystallographic and morphological properties. *Clay minerals*, 21(1), 55-68. J. M. (1986). (~986) 21, 55-68. 001, 55–68.
- Celer, E. B., Kruk, M., Zuzek, Y., & Jaroniec, M. (2006). Hydrothermal stability of SBA-15 and related ordered mesoporous silicas with plugged pores. *Journal of Materials Chemistry*, 16(27), 2824–2833. <https://doi.org/10.1039/b603723b>
- Chao, M. C., Chang, C. H., Lin, H. P., Tang, C. Y., & Lin, C. Y. (2009). Morphological control on SBA-15 mesoporous silicas via a slow self-assembling rate. *Journal of Materials Science*, 44(24), 6453–6462. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3610-9>
- Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L., Morin-crini, N., Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L., & Conventional, N. M. (2019). Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17(1), 195–213. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0786-8>
- DCO Quebec. (2016). 18(révision 4), 1–12.
- Dislich, H., & Hinz, P. (1982). History and principles of the sol-gel process, and some new

- multicomponent oxide coatings. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 48(1), 11–16.
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(82\)90242-3](https://doi.org/10.1016/0022-3093(82)90242-3)
- Domka, L., Foltynowicz, Z., Jurga, S., & Kozak, M. (2003). Influence of silane modification of Kaolins on physico-mechanical and structural properties of filled PVC composites. *Polymers and Polymer Composites*, 11(5), 397–406.
<https://doi.org/10.1177/096739110301100505>
- Du, C., & Yang, H. (2012). Investigation of the physicochemical aspects from natural kaolin to Al-MCM-41 mesoporous materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 369(1), 216–222. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.12.041>
- Elmoubarki, R., Mahjoubi, F. Z., Tounsadi, H., Moustadraf, J., Abdennouri, M., Zouhri, A., El Albani, A., & Barka, N. (2015). Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Water Resources and Industry*, 9, 16–29.
<https://doi.org/10.1016/j.wri.2014.11.001>
- Eswaramoorthi, S., Dhanapal, K., & Chauhan, D. S. (2008). Advances in textile wastewater treatment: The case for UV-ozonation and membrane bioreactor for common effluent treatment plants in Tirupur , India . *Environmental Technology Awareness Series*, 1–17.
- Flodström, K., & Alfredsson, V. (2003). Influence of the block length of triblock copolymers on the formation of mesoporous silica. *Microporous and Mesoporous Materials*, 59(2–3), 167–176. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00308-1](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00308-1)
- Frost, R. L., & Vassallo, A. M. (1996). The dehydroxylation of the kaolinite clay minerals using infrared emission spectroscopy. *Clays and Clay minerals*, 44(5), 635–651.
- Fulvio, P. F., Pikus, S., & Jaroniec, M. (2005). Tailoring properties of SBA-15 materials by controlling conditions of hydrothermal synthesis. *Journal of Materials Chemistry*, 15(47), 5049–5053. <https://doi.org/10.1039/b511346f>
- Galarneau, A., Cambon, H., Di Renzo, F., Ryoo, R., Choi, M., & Fajula, F. (2003). Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis. *New Journal of Chemistry*, 27(1), 73–79.
<https://doi.org/10.1039/b207378c>
- Gardolinski, J. E. F. C., & Lagaly, G. (2005). Grafted organic derivatives of kaolinite: II. Intercalation of primary n-alkylamines and delamination. *Clay Minerals*, 40(4), 547–556.
<https://doi.org/10.1180/0009855054040191>
- Gérardin, C., Reboul, J., Bonne, M., & Lebeau, B. (2013). Ecodesign of ordered mesoporous silica materials. *Chemical Society Reviews*, 42(9), 4217–4255.
<https://doi.org/10.1039/c3cs35451b>
- Ghaly, A., Ananthashankar, R., Alhattab, M., & Ramakrishnan, V. (2014). Production,

- Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 05(01), 1–19. <https://doi.org/10.4172/2157-7048.1000182>
- Gibson, L. T. (2014). Mesosilica materials and organic pollutant adsorption: Part A removal from air. *Chemical Society Reviews*, 43(15), 5163–5172. <https://doi.org/10.1039/c3cs60096c>
- GilPavas, E., Dobrosz-Gómez, I., & Gómez-García, M. Á. (2017). Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*, 191, 189–197. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.01.015>
- Goletto, V., Bled, A. C., Trimmel, G., Man, M. W. C., Woo, H. G., Durand, D., & Babonneau, F. (2002). Synthesis and characterization of periodic porous benzene-silica hybrid powders with cubic and hexagonal symmetries. *Materials Research Society Symposium - Proceedings*, 726, 123–128. <https://doi.org/10.1557/proc-726-q6.14>
- Gómez, J. M., Galán, J., Rodríguez, A., & Walker, G. M. (2014). Dye adsorption onto mesoporous materials: PH influence, kinetics and equilibrium in buffered and saline media. *Journal of Environmental Management*, 146, 355–361. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.07.041>
- Guerba Hadjira, M. (2014). Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux mésoporeux de type SBA-15 à propriétés texturales et structurales contrôlées. thèse doctorat université Ferhat Abbas Setif-1.
- Guesh, K., Mayoral, Á., Márquez-Álvarez, C., Chebude, Y., & Díaz, I. (2016). Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ supported on zeolites tested in real wastewaters from the textile industry of Ethiopia. *Microporous and Mesoporous Materials*, 225, 88–97. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.12.001>
- Gupta, V. K., & Suhas. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2313–2342. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>
- Helgeson, H. C., Garrels, R. M., & MacKenzie, F. T. (1969). Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions-II. Applications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33(4), 455–481. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(69\)90127-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(69)90127-6)
- Hench, L. L., & West, J. K. (1990). The Sol-Gel Process. *Chemical Reviews*, 90(1), 33–72. <https://doi.org/10.1021/cr00099a003>
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by

- sphagnum moss peat. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 76(4), 822–827.
<https://doi.org/10.1002/cjce.5450760419>
- Huiyong, C., Jianghong, W., Shaojuan, L., Hongxia, X., & Yu, Q. (2009). Mesodyn and experimental approach to the structural fabrication and pore-size adjustment of SBA-15 molecular sieves. *Adsorption Science and Technology*, 27(6), 579–592.
<https://doi.org/10.1260/0263-6174.27.6.579>
- Huo, Q., Margolese, D. I., Cleslat, U., Feng, P., Gler, T. E., Sieger, P., Leont, R., Petrofft, P. M., Schiith, F., & Stucky, G. D. (1994). Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials. *Letters to Nature*, 368(March), 317–321.
- Iijima, M. (2018). Surface Modification of Nanoparticles by Silane Alkoxides and Their Application in Silicone-Based Polymer Nanocomposites. In *Nanoparticle Technology Handbook*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64110-6.00064-0>
- Ilhan, F., Yetilmezsoy, K., Kabuk, A. H., Ulucan, K., Coskun, T., & Akoglu, B. (2017). Evaluation of operational parameters and its relation on the stoichiometry of Fenton's oxidation to textile wastewater. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 23(1), 11-19.
- Imp eror-Clerc, M., Davidson, P., & Davidson, A. (2000). Existence of a Microporous Corona around the Mesopores of Silica-Based SBA-15 Materials Templated by Triblock Copolymers. *Journal of the American Chemical Society*, 122(48), 11925–11933.
<https://doi.org/10.1021/ja002245h>
- Inagaki, S., Fukushima, Y., & Kuroda, K. (1993). Synthesis of highly ordered mesoporous materials from a layered polysilicate. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 8, 680–682. <https://doi.org/10.1039/C39930000680>
- Iqbal, M. J., & Ashiq, M. N. (2007). Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal. *Journal of Hazardous Materials*, 139(1), 57-66.
- Isra elachvili, J. N., Mitchell, D. J., & Ninham, B. W. (1976). Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 72, 1525-1568.
- Jansen, J. C., Shan, Z., Marchese, L., Zhou, W., Puil, N. V.D., & Maschmeyer, T. (2001). A new templating method for three-dimensional mesopore networks. *Chemical Communications*, 8, 713–714. <https://doi.org/10.1039/b101000j>
- Jhung, S. H., Uh, Y. S., & Chon, H. (1990). Synthesis and characterization of the vanadium-incorporated molecular sieve VAPO-5. *Applied Catalysis*, 62(1), 61–72.
[https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)82237-X](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82237-X)
- Kadi, A. (1997). La gestion de l'eau en alg erie. *Hydrological Sciences Journal*, 42(2), 191–197.

<https://doi.org/10.1080/02626669709492019>

- Keene, M. T. J., Denoyel, R., & Llewellyn, P. L. (1998). Ozone treatment for the removal of surfactant to form MCM-41 type materials. *Chemical Communications*, 20, 2203–2204. <https://doi.org/10.1039/a806118a>
- Khan, T. A., Khan, E. A., & Shahjahan. (2015). Removal of basic dyes from aqueous solution by adsorption onto binary iron-manganese oxide coated kaolinite: Non-linear isotherm and kinetics modeling. *Applied Clay Science*, 107, 70–77. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.01.005>
- Khattari, S. D., & Singh, M. K. (2009). Removal of malachite green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption. *Journal of hazardous materials*, 167(1-3), 1089-1094.
- Khier, L. (2010). Etude par diffraction des RX de matériaux à base de kaolin de KT2 et DD.
- Kipkemboi, P., Fogden, A., Alfredsson, V., & Flodström, K. (2001). Triblock copolymers as templates in mesoporous silica formation: Structural dependence on polymer chain length and synthesis temperature. *Langmuir*, 17(17), 5398–5402. <https://doi.org/10.1021/la001715i>
- Kleitz, F., Choi, S. H., & Ryoo, R. (2003). Cubic Ia3d large mesoporous silica: Synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes. *Chemical Communications*, 3(17), 2136–2137. <https://doi.org/10.1039/b306504a>
- Klimova, T., Esquivel, A., Reyes, J., Rubio, M., Bokhimi, X., & Aracil, J. (2006). Factorial design for the evaluation of the influence of synthesis parameters upon the textural and structural properties of SBA-15 ordered materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 93(1–3), 331–343. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.03.016>
- Kotal, M., & Bhowmick, A. K. (2015). Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges. *Progress in Polymer Science*, 51, 127–187. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.10.001>
- Kubo, S., & Kosuge, K. (2007). Salt-induced formation of uniform fiberlike SBA-15 mesoporous silica particles and application to toluene adsorption. *Langmuir*, 23(23), 11761–11768. <https://doi.org/10.1021/la701556y>
- Kuo, W. G. (1992). Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Research*, 26(7), 881–886. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(92\)90192-7](https://doi.org/10.1016/0043-1354(92)90192-7)
- Laraba, M., & Roula, A. (2019). Structural characterization of kaolin aolin from Djebel Debbagh Mine using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). *Research Journal of Material Sciences* 7(3), 1–6.
- Letchford, K., & Burt, H. (2007). A review of the formation and classification of amphiphilic block copolymer nanoparticulate structures: micelles, nanospheres, nanocapsules and polymersomes. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 65(3), 259–269.

- Li, T., Shu, Z., Zhou, J., Chen, Y., Yu, D., Yuan, X., & Wang, Y. (2015). Applied Clay Science Template-free synthesis of kaolin-based mesoporous silica with improved specific surface area by a novel approach. *Applied Clay Science*, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.01.022>
- Liang, J., Liang, Z., Zou, R., & Zhao, Y. (2017). Heterogeneous Catalysis in Zeolites, Mesoporous Silica, and Metal–Organic Frameworks. *Advanced Materials*, 29(30), 1–21. <https://doi.org/10.1002/adma.201701139>
- Madejová, J. (2003). FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, 31(1), 1–10. [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(02\)00065-6](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(02)00065-6)
- Madhusoodana, C. D., Kameshima, Y., Nakajima, A., & Okada, K. (2006). Synthesis of high surface area Al-containing mesoporous silica from calcined and acid leached kaolinites as the precursors. 297, 724–731. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.10.051>
- Malmsten, M., & Lindman, B. (1992). Self-Assembly in Aqueous Block Copolymer Solutions. *Macromolecules*, 25(20), 5440–5445. <https://doi.org/10.1021/ma00046a049>
- Mathonnat, M. (2017). Le rôle de l'eau dans la structuration des silices mésoporeuses par des complexes électrostatiques (Thèse doctorat, Université Montpellier).Pan, F., Lu, X., Wang, T., Wang, Y., Zhang, Z., & Yan, Y. (2013). Applied Clay Science Triton X-100 directed synthesis of mesoporous γ -Al₂O₃ from coal-series kaolin. *Applied Clay Science*, 85, 31–38. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.09.007>
- Mellouk, S., Cherifi, S., Sassi, M., Marouf-Khelifa, K., Bengueddach, A., Schott, J., & Khelifa, A. (2009). Intercalation of halloysite from Djebel Debagh (Algeria) and adsorption of copper ions. *Applied Clay Science*, 44(3–4), 230–236. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.02.008>
- Merouani, D. R. (2011). Traitement de colorants azoïque et antraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA). [Http://Www.Theses.Fr](http://www.theses.fr), 175. <http://www.theses.fr/2011LIL10185>
- Monnier, A., Schüth, F., Huo, Q., Kumar, D., Margolese, D., Maxwell, R. S., Stucky, G. D., Krishnamurty, M., Petroff, P., Firouzi, A., Janicke, M., & Chmelka, B. F. (1993). Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures. *Science*, 261(5126), 1299–1303. <https://doi.org/10.1126/science.261.5126.1299>
- Mureseanu, M., Cioatera, N., Trandafir, I., Georgescu, I., Fajula, F., & Galarneau, A. (2011). Microporous and Mesoporous Materials Selective Cu²⁺ adsorption and recovery from contaminated water using mesoporous hybrid silica bio-adsorbents. *Microporous and Mesoporous Materials*, 146(1–3), 141–150.

- <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.04.026>
- Masupha, T. M. (2008). Water management at a textile industry: a case study in Lesotho (Thèse doctorat, University of Pretoria).
- Namba, S., & Mochizuki, A. (1998). Effect of auxiliary chemicals on preparation of silica MCM-41. *Research on Chemical Intermediates*, 24(5), 561–570. <https://doi.org/10.1163/156856798X00087>
- Naous, M. (2010). Effet de la longueur de la chaîne sur les propriétés physico-chimiques d'un système mixte de tensioactifs. 89(July 2010). <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3837.9601>
- NCASI method-color 71.01 COLOR. (1999). .
- Neumann, S., & Fatula, P. (2009). Principles of Ion Exchange in Wastewater Treatment. *Techno Focus-Asian Water*, March, 14–19.
- Neyens, E., & Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98(1–3), 33–50. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00282-0](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00282-0)
- Panda, A. K., Mishra, B. G., Mishra, D. K., & Singh, R. K. (2010). Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 363(1–3), 98–104. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.04.022>
- Pesquera, C., Gonzalez, F., Blanco, C., Mendiorozb, S., & Pajares, J. (2000). Passivation of a Montmorillonite by the Silica created in Acid Activation. 2(9), 907–911.
- Québec, C. d'expertise en analyse environnementale du. (1999). Méthode d'analyse. Détermination de la couleur dans les effluents; Méthode colorimétrique. 03(1), 7.
- Ravikovitch, P. I., & Neimark, A. V. (2001). Characterization of micro- and mesoporosity in SBA-15 materials from adsorption data by the NLDFT method. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(29), 6817–6823. <https://doi.org/10.1021/jp010621u>
- Russell, J. D., & Fraser, A. R. (1962). Infrared methods. *Physics Today*, 15(11), 70–72. <https://doi.org/10.1063/1.3057869>
- Ruthstein, S., Frydman, V., Kababya, S., Landau, M., & Goldfarb, D. (2003). Study of the formation of the mesoporous material SBA-15 by EPR spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(8), 1739–1748. <https://doi.org/10.1021/jp021964a>
- Ryoo, R., Ko, C. H., Kruk, M., Antochshuk, V., & Jaroniec, M. (2000). Block-copolymer-templated ordered mesoporous silica: Array of uniform mesopores or mesopore-micropore network? *Journal of Physical Chemistry B*, 104(48), 11465–11471. <https://doi.org/10.1021/jp002597a>
- Sahai, N. (2002). Is silica really an anomalous oxide? Surface acidity and aqueous hydrolysis

- revisited. *Environmental Science and Technology*, 36(3), 445–452.
<https://doi.org/10.1021/es010850u>
- San Cristóbal, A. G., Castelló, R., Martín Luengo, M. A., & Vizcayno, C. (2010). Zeolites prepared from calcined and mechanically modified kaolins. A comparative study. *Applied Clay Science*, 49(3), 239–246. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.05.012>
- Santos, S. C. R., Oliveira, Á. F. M., & Boaventura, R. A. R. (2015). Bentonitic clay as adsorbent for the decolourisation of dyehouse effluents. *Journal of Cleaner Production*, 126, 667–676. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.03.092>
- Senthilkumaar, S., Kalaamani, P., Porkodi, K., Varadarajan, P. R., & Subburaam, C. V. (2006). Adsorption of dissolved Reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste. *Bioresource Technology*, 97(14), 1618–1625. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.08.001>
- Shukla, P., Wang, S., Sun, H., Ang, H. M., & Tadé, M. (2010). Adsorption and heterogeneous advanced oxidation of phenolic contaminants using Fe loaded mesoporous SBA-15 and H₂O₂. *Chemical Engineering Journal*, 164(1), 255–260. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.061>
- Sing, K. S. W. (1982). Reporting physisorption data for gas/solid systems. *Pure and Applied Chemistry*, 54(11), 2201–2218. <https://doi.org/10.1351/pac198254112201>
- Slatni, I., Elberrichi, F. Z., Duplay, J., Fardjaoui, N. E. H., Guendouzi, A., Guendouzi, O., Gasmi, B., Akbal, F., & Rekkab, I. (2020). Mesoporous silica synthesized from natural local kaolin as an effective adsorbent for removing of Acid Red 337 and its application in the treatment of real industrial textile effluent. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(31), 38422–38433. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08615-5>
- Soler-Illia, G. J. de A. A., Sanchez, C., Lebeau, B., & Patarin, J. (2002). Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures. *Chemical Reviews*, 20(5), 1179–1188. <https://doi.org/10.1007/s10934-013-9701-7>
- Su, B. L., Léonard, A., & Yuan, Z. Y. (2005). Highly ordered mesoporous CMI-n materials and hierarchically structured meso-macroporous compositions. *Comptes Rendus Chimie*, 8(3–4), 713–726. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2004.10.012>
- Sun, C., Zhang, F., Wang, A., Li, S., & Cheng, F. (2015). Direct synthesis of mesoporous aluminosilicate using natural clay from low-grade potash ores of a salt lake in Qinghai, China, and its use in octadecylamine adsorption. *Applied Clay Science*, 108, 123–127. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.02.007>
- Tanev, P. T. & Pinnavaia, T. J. (1995). A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular

- Sieves. *Science*, 267(5), 1–6.
- Tanev, P. T., Chlbwe, M., & Pinnavaia, T. J. (1996). Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds. *Letters to Nature*, 384(28), 356–358.
- Thue, P. S., Sophia, A. C., Lima, E. C., Wamba, A. G. N., de Alencar, W. S., dos Reis, G. S., Rodembusch, F. S., & Dias, S. L. P. (2018). Synthesis and characterization of a novel organic-inorganic hybrid clay adsorbent for the removal of acid red 1 and acid green 25 from aqueous solutions. *Journal of Cleaner Production*, 171, 30–44. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.278>
- Tian, B., Liu, X., Yu, C., Gao, F., Luo, Q., Xie, S., Tu, B., & Zhao, D. (2002). Microwave assisted template removal of siliceous porous materials. *Chemical Communications*, 2(11), 1186–1187. <https://doi.org/10.1039/b202180c>
- Toussaint, F., Fripiat, J. J., & Gastuche, M. C. (1963). Dehydroxylation of kaolinite. I. Kinetics. *Journal of Physical Chemistry*, 67(1), 26–30. <https://doi.org/10.1021/j100795a007>
- Trubetskoy, V. S. (1999). Polymeric micelles as carriers of diagnostic agents. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 37(1–3), 81–88. [https://doi.org/10.1016/S0169-409X\(98\)00100-8](https://doi.org/10.1016/S0169-409X(98)00100-8)
- Tufekci, N., & Toroz, I. (2007). Pollutants of Textile Industry Wastewater and Assessment of its Discharge Limits by Water Quality Standards. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 7(2), 97–103.
- Verma, A. K., Dash, R. R., & Bhunia, P. (2012). A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*, 93(1), 154–168. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.09.012>
- Wang, H., Wang, M., Shang, J., Ren, Y., Yue, B., & He, H. (2020). H₃PMo₁₂O₄₀ immobilized on amine functionalized SBA-15 as a catalyst for aldose epimerization. *Materials*, 13(3). <https://doi.org/10.3390/ma13030507>
- Wenten, I. G., & Ganesha, J. (1996). Ultrafiltration in water treatment and its evaluation as pre-treatment for reverse osmosis system. Institut Teknologi Bandung
- Wierer, K. A., & Dobiáš, B. (1988). Exchange enthalpies of H⁺ and OH⁻ adsorption on minerals with different characters of potential-determining ions. *Journal of Colloid And Interface Science*, 122(1), 171–177. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(88\)90300-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(88)90300-1)
- Wilson, M. J., Wilson, L., Patey, I., & Shaw, H. (2014). The influence of individual clay minerals on formation damage of reservoir sandstones: a critical review with some new insights. *Clay Minerals*, 49(2), 147-164.
- Wilson, W. B., England, T. R., LaBauve, R. J., & Mitchell, J. A. (1988). Calculated radionuclide inventories of high-exposure LWR fuels. *Nuclear Safety*, 29(2), 177–193.
- Wu, Q., & Li, S. (2011). Effect of surfactant/silica and hydrothermal time on the specific surface

- area of mesoporous materials from coal-measure kaolin. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, 26(3), 514–518. <https://doi.org/10.1007/s11595-011-0259-4>
- Xiao, X., Sun, Y., Sun, W., Shen, H., Zheng, H., Xu, Y., Zhao, J., Wu, H., & Liu, C. (2017). Advanced treatment of actual textile dye wastewater by Fenton-flocculation process. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 95(7), 1245–1252. <https://doi.org/10.1002/cjce.22752>
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172–184. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>
- Yamada, T., Zhou, H., Asai, K., & Honma, I. (2002). Pore size controlled mesoporous silicate powder prepared by triblock copolymer templates. *Materials Letters*, 56(1–2), 93–96. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00424-X](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00424-X)
- Yanagisawa, T., Shimizu, T., Kuroda, K., & Kato, C. (1990). The preparation of alkyltrimethylammonium–kanemite complexes and their conversion to microporous materials. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 63(4), 988–992.
- Yu, C., Fan, J., Tian, B., & Zhao, D. (2004). Morphology Development of Mesoporous Materials: A Colloidal Phase Separation Mechanism. *Chemistry of Materials*, 16(5), 889–898. <https://doi.org/10.1021/cm035011g>
- Yu, T., Zhang, H., Yan, X., Chen, Z., Zou, X., Oleynikov, P., & Zhao, D. (2006). Pore structures of ordered large cage-type mesoporous silica FDU-12s. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(43), 21467–21472. <https://doi.org/10.1021/jp064534j>
- Zhang, F., Sun, C., Li, S., Yang, L., & Chao, X. (2015). Synthesis of SBA-15 using natural clay from low-grade potash ores of a salt lake in Qinghai, China. *Iwmecs*, 557–563.
- Zhang, L., & Eisenberg, A. (1995). Multiple morphologies of “crew-cut” aggregates of polystyrene-*b*-poly(acrylic acid) block copolymers. *Science*, 268(5218), 1728–1731. <https://doi.org/10.1126/science.268.5218.1728>
- Zhang, S., Liu, Q., Cheng, H., Gao, F., Liu, C., & Teppen, B. J. (2018). Mechanism responsible for intercalation of dimethyl sulfoxide in kaolinite: molecular dynamics simulations. *Applied clay science*, 151, 46–53.
- Zhang, X., Zhang, S., Qin, H., & Wu, W. (2014). Development of TRPN dendrimer-modified disordered mesoporous silica for CO₂ capture. *Elsevier Ltd*, 56, 12–18. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.04.041>
- Zhang, X., Zheng, X., Zhang, S., Zhao, B., & Wu, W. (2012). AM-TEPA impregnated disordered mesoporous silica as CO₂ capture adsorbent for balanced adsorption-desorption

- properties. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51(46), 15163–15169.
<https://doi.org/10.1021/ie300180u>
- Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F., & Stucky, G. D. (1998). Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 279(5350), 548–552.
<https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>
- Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F., & Stucky, G. D. (1998). Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *science*, 279(5350), 548-552.
- Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B. F., & Stucky, G. D. (1998). Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of the American Chemical Society*, 120(24), 6024–6036.
- Zhao, D., Sun, J., Li, Q., & Stucky, G. D. (2000). Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15. *Chemistry of Materials*, 12(2), 275–279.
- Zhou, C., Sun, T., Gao, Q., Alshameri, A., Zhu, P., Wang, H., ... & Yan, C. (2014). Synthesis and characterization of ordered mesoporous aluminosilicate molecular sieve from natural halloysite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(3), 1073-1079.
- Zimouche, A. (2011) Préparation de matériaux nanostructurés «Application en catalyse d'oxydation».(Thèse magister; Université Aboubakr Belkaid Tlemcen)

Chapitre II

**Matériaux et techniques
experimentales**

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

Le but de ce chapitre est de présenter les techniques analytiques utilisées pour caractériser le précurseur « argile » ainsi que le matériau mésoporeux synthétisé à partir de cette argile. De nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour la caractérisation des argiles et des matériaux mésoporeux. En premier lieu nous présentons, les techniques de caractérisation de l'argile utilisées, en l'occurrence la diffraction des rayons X, fluorescence à rayons X et l'infrarouge à transformée de Fourier. La caractérisation des matériaux mésoporeux exige l'utilisation de trois techniques de façon croisée: la microscopie électronique en transmission (MET), la diffraction des rayons X (DRX) et l'adsorption-désorption d'azote (BET). Ces techniques de caractérisation auxquelles sont soumis les matériaux vont nous permettre de vérifier si la méthode de synthèse utilisée donne des solides mésostructurés.

La deuxième partie de ce chapitre consiste à la présentation des méthodes de caractérisation de l'effluent textile réel avant et après traitement par adsorption sur le matériau mésoporeux synthétisé.

II.1 Techniques de caractérisation du kaolin et du matériau mésoporeux

II.1.1 Fluorescence des rayons X (FRX)

II.1.1.1 Principe d'analyse

En fluorescence X l'échantillon en poudre est placé dans une cuve sous Hélium est irradié par un faisceau de rayons X primaire, il s'ensuit une excitation des atomes qui vont émettre un rayonnement X secondaire de fluorescence caractéristique de la composition chimique de l'échantillon à analyser. En ce qui concerne l'analyse des traces, l'échantillon est mélangé à de la cire pour subir un pressage et obtenir une pastille. La concentration d'un échantillon inconnu est déterminée par des courbes d'étalonnage qui sont tracées pour chaque élément après avoir fixé tous les paramètres de mesure (kV-mA, cristal analyseur, collimateur, la longueur d'onde d'émission, le temps de mesure et le détecteur). La composition chimique de l'argile utilisée dans notre travail ainsi que le matériau synthétisé ont été caractérisés par un spectromètre séquentiel (à dispersion de longueur d'onde) du type Bruker S8 TIGER, équipé d'une anode en rhodium et d'un logiciel Spectra plus pour le traitement des données

La perte au feu (PAF) est obtenue par calcination de l'échantillon brut à l'état naturel (sans séchage) dans un four à 1050 °C pendant deux heures. Elle exprime la fraction volatile de l'échantillon (humidité, CO₂, matière organique etc.).

II.1.2 Spectroscopie Infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF)

II.1.2.1 Définition

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

II.1.2.2 Principe

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹ correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

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

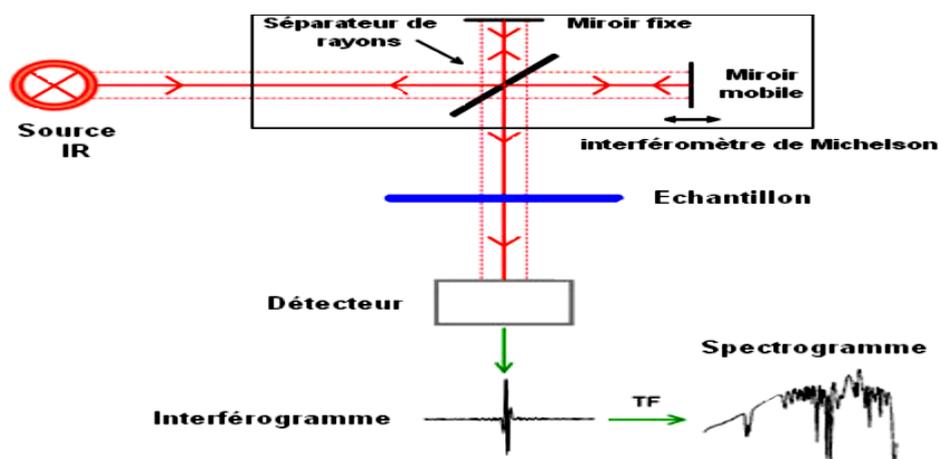


Figure I-25: Principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.

II.1.2.3. Informations qualitatives

Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions

aux différents groupes chimiques présents. Un même groupe peut donner lieu à plusieurs types de vibrations et donc à des absorptions à différentes fréquences. Ainsi le silicium lié à 4 atomes d'oxygène donne trois types de vibrations : Si-O stretching (1080 cm^{-1}), Si-Obending (805 cm^{-1}), Si-Orocking (450 cm^{-1})

II.1.2.4 Informations quantitatives

L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption. On peut comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons ou si on a une composition constante avoir une idée de l'épaisseur des films les uns par rapport aux autres.

Les spectres ont été enregistrés entre $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ à l'aide d'un spectrophotomètre IR de type Spectrum one du Perkin Elmer FTIR. Les pastilles sont préparées par la méthode de dispersion en mélangeant le solide broyé avec le KBr ($1\text{ mg}/100\text{ mg}$).

II.1.3 Diffraction des rayons X (DRX)

II.1.3.1 Principe d'analyse

Un cristal est un agencement d'atomes, d'ions ou de molécules, avec un motif se répétant périodiquement dans les trois dimensions, ils forment des familles de plans. Ces plans sont indexés selon des indices h, k et l (indices de Miller).

Les distances interatomiques sont de l'ordre de l'angström, du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des rayons X: un cristal constitue donc un réseau 3D qui peut diffracter les rayons X. Lorsque des rayons X interagissent avec la matière, ils vont être diffusés par les atomes qu'ils rencontrent. Ces rayons X diffusés vont interférer entre eux. Si les atomes sont ordonnés ou positionnés à des intervalles réguliers comme dans les cristaux, ces interférences vont être constructives dans certaines directions et destructives dans d'autres. C'est le phénomène de diffraction, il existe une relation entre l'angle du faisceau diffracté et la distance réticulaire séparant les plans d'atomes au sein d'un réseau cristallin équation 1:

$$n \lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \text{ (la loi de Bragg)} \qquad \text{Equation I-4}$$

Où λ est la longueur d'onde en angströms, d_{hkl} la distance entre deux plans réticulaires indexés dans le système de Miller (hkl) en angströms, et θ l'angle de diffraction ou de réflexion en degrés. Les diffractogrammes ainsi obtenus, à l'aide d'un diffractomètre à rayons X, sont interprétés. Les positions et les intensités des pics observés sont comparées aux fichiers de

référence PDF-ICDD (Powder Diffraction File - International Center for Diffraction Data) pour l'identification des phases minéralogiques présentes.

Dans les mésoporeux, les murs sont constitués majoritairement de silice amorphe, il n'y a donc pas de diffraction aux angles supérieurs à 10° (2θ).

Notre précurseur l'argile DD3 et le matériau mésoporeux synthétisé ont été analysés à l'aide d'un diffractogramme à rayons X du type Bruker D8 (Figure II-2) équipé d'une anticathode du type $K\alpha$ de cuivre ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) à 40 kV/30 mA sous atmosphère ambiante. Les enregistrements sont réalisés dans un domaine angulaire 2θ variant de 1 à 10 degrés avec une vitesse de balayage de $0,08 \text{ }^\circ\text{min}^{-1}$.



Figure I-26 : Diffractogramme à rayon X de type Bruker D8

II.1.4 Mesures d'adsorption

Selon la classification de l'IUPAC, les isothermes d'adsorption-désorption peuvent être regroupées suivant six classes (Figure.II-.3). (Rouquerol, 2013)

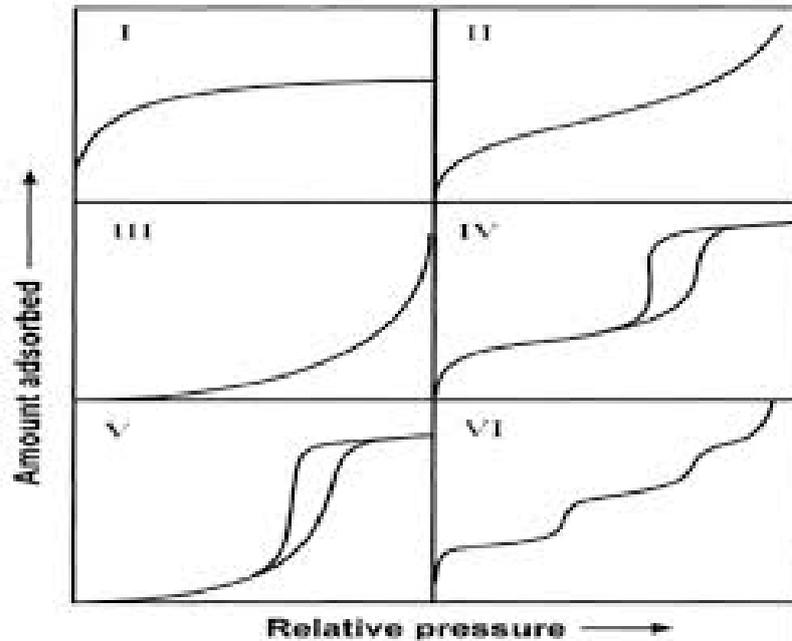


Figure I-27 : Les principaux types d'isothermes de physisorption.

Les isothermes de type I correspondent à des solides non poreux ou entièrement microporeux, c'est-à-dire possédant des pores de diamètres inférieurs à 20 Å. En effet, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption en monocouche, ou d'un remplissage des micropores avec saturation une fois le volume disponible entièrement rempli. Les isothermes de type II et III correspondent à des solides possédant des pores de diamètres supérieurs à 500 Å (macropores). Ces courbes peuvent faire état d'une adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Les isothermes du type IV et V correspondent à des solides possédant des pores de diamètres compris entre 20 et 500 Å (mésopores). L'isotherme du type IV peut résulter de la combinaison des isothermes I et V. De la même façon, quatre boucles d'hystérésis typiques ont été retenues (Figure II-3).

- ✓ **Boucle du type H1** pour les échantillons présentant une distribution étroite de pores de taille uniforme.
- ✓ **Boucle du type H2** pour les échantillons dont la structure des pores est plus complexe et se compose de réseaux infiniment liés de pores de différentes tailles et formes (possédant souvent un goulot d'étranglement). Ce peut être le cas de pores associés à des particules sphériques.
- ✓ **Boucle du type H3** pour les échantillons composés d'agrégats de particules plates ou contenant des pores en fente.

- ✓ **Boucle du type H4** pour les échantillons également composés de pores en fente mais dont la distribution de taille de pores se situe principalement dans le domaine microporeux.

II.1.5 Mesures texturales

II.1.5.1 Détermination de la surface spécifique

Les mesures de surfaces spécifiques du matériau mésoporeux peuvent être déterminées expérimentalement par adsorption physique d'un gaz (azote) à basse température, estimée par la méthode de BET (Brunauer, Emmett et Teller) (Brunauer et al., 1938) qui repose sur plusieurs hypothèses:

- ✓ La surface est homogène, tous les sites possédant la même énergie, une molécule s'adsorbe par site et il n'y a aucune interaction entre elles.
- ✓ L'adsorption se fait en plusieurs couches, les molécules de la première couche servant de site d'adsorption pour celles de la deuxième.
- ✓ Existence d'un équilibre permanent entre le nombre de molécules qui s'adsorbent à la surface et celles qui se désorbent.

Ce modèle ne permet d'identifier que les surfaces spécifiques des solides méso et macroporeux. Dans le cas des solides microporeux, ceci n'est pas réalisable vu que le phénomène d'adsorption ne peut pas être décrit par les hypothèses précédentes, et le calcul de la surface spécifique s'effectue par l'usage de l'équation BET. En pratique, on utilise pour les calculs l'expression linéarisée dans le domaine de la monocouche ($0,05 < P/P_0 < 0,35$).

$$P/V(P_0 - P) = 1/C \cdot V_m + [(C - 1)/C \cdot V_m] \cdot (P/P_0) \quad \text{Equation I-5}$$

P : Pression d'équilibre,

P₀ : Pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure,

V : Volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P,

V_m: Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono moléculaire d'adsorbat,

C: Constante caractéristique du système gaz / solide étudié.

Le tracé de $P/[V(P_0-P)]$ en fonction de P/P_0 nous donne une droite de pente α

($\alpha = (C-1) / (V_m.C)$), et d'ordonnée à l'origine β ($\beta = 1 / C.V_m.$). La pente et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer le volume de la monocouche (V_m) et la constante C caractéristique du système adsorbant-adsorbé étudié et fonction de l'énergie d'adsorption d'une monocouche d'adsorbé et de l'énergie d'adsorption des couches qui suivent la première. On peut ainsi obtenir la surface spécifique S_{BET} en multipliant le nombre de molécules adsorbées par la valeur σ de la surface occupée par une molécule de l'adsorbé ($\sigma = 0,162 \text{ nm}^2$ dans le cas de l'azote à 77 K).

II.1.5.2 Evaluation du diamètre des pores

Le diamètre des pores est calculé par la méthode de BJH (Barett-Joyner-Halenda) (Brunauer et al., 1938), est basée sur les branches d'adsorption et désorption d'azote à 77 K, le diamètre des pores calculé à partir de l'équation II-3 ci-dessous donnant le rayon des pores en utilisant l'équation de Kelvin.

$$r_k = - \frac{0.415}{\log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad \text{Equation I-6}$$

Et $r_p = r_k + t$

r_k : rayon des pores (nm).

t: épaisseur statistique de la multicouche

r_p : rayon du pore

$$t = \left(\frac{0.1399}{0.034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equation I-7}$$

L'analyse d'adsorption-désorption d'azote a été menée sur un micromeritique Quanta chrome NOVA 1000.

II.1.6 Analyses Thermiques (ATG/ATD)

II.1.6.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Elle consiste à suivre le comportement d'un échantillon donné en fonction de la température et à déterminer les quantités de constituants volatils adsorbés ou combinés dans la matière (évaporation de l'eau, la décomposition des hydrates, carbonates, etc..). Il est donc possible de suivre l'influence de la température sur les pertes de masse de la matière étudiée sur une gamme de températures précise. Cela implique que l'échantillon soit un solide.

II.1.6.2 Analyse Thermique Différentielle (ATD)

Souvent couplée à l'ATG afin d'effectuer les deux analyses sur un même échantillon, cette mesure est basée sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière pendant les transformations physiques ou chimiques. On enregistre la différence de températures entre la température du creuset à vide (référence) et la température du creuset contenant l'échantillon, dans des conditions de mesure identiques.

Tous changements de phase, cristallisations ou réactions chimiques qui consomment ou libèrent de la chaleur transformations endo ou exothermiques au sein de l'échantillon font naître une différence de températures entre celui-ci et son environnement. Un pic endothermique est observé quand ΔT est négatif, et à l'inverse, un pic exothermique apparaît quand ΔT est positif.

Au cours de cette étude, les analyses ont été réalisées à l'aide d'un thermoanalyseur DTG-60. Environ 20 mg de l'échantillon sont déposés dans un creuset en alumine ayant un volume de 100 μl . Les analyses ont été effectuées sous flux d'azote. L'échantillon subit une montée en température de 20 à 1000 °C avec un débit de chauffe de 10 °C/min.

II.1.7 Microscopie électronique

Les études par microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET) sont largement utilisées dans la caractérisation des solides cristallins. Elles permettent d'obtenir des images avec des grossissements très importants pour l'étude de la morphologie, la taille des cristaux et les défauts de structure.

II.1.8 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique permet de visualiser directement la morphologie des particules. Elle consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons de très haute

énergie. L'interaction entre les électrons et le matériau conduit à l'émission d'électrons rétrodiffusés, de rayons X ainsi que d'électrons secondaires. Le microscope possède un détecteur de rayons X qui permet de récolter les photons produits par le faisceau d'électron primaire. La zone analysée sera donc celle qui est parcourue par le faisceau. Si l'on est en mode balayage (formation d'une image) alors l'analyse sera celle de toute la surface de l'image. Il est possible de stopper le balayage et d'analyser un point de l'image de son choix. Le volume analysé dépend des conditions expérimentales.

L'appareil utilisé dans cette étude est un microscope électronique à balayage Quanta 650 produisant des images agrandies, atteignant des grossissements de plus de 100,000x

II.1.9 Microscopie électronique en transmission (MET)

Cette technique permet d'observer l'arrangement local des pores du matériau. L'image obtenue par microscopie électronique en transmission provient des interactions se produisant lors du passage d'un faisceau d'électrons accélérés par une forte tension à travers l'échantillon. Selon la densité et l'épaisseur du matériau, l'intensité des électrons transmise au travers de l'échantillon varie, produisant ainsi la variation de contraste observée sur l'image. Le microscope utilisé est un kV JEOL 2100F caractérisé par une tension d'accélération des électrons de 200 kV, équipé avec l'option d'un correcteur d'aberration de formation de sonde.

II.2 Méthodes d'analyse de l'effluent

Les techniques analytiques utilisées pour la caractérisation de l'effluent avant et après adsorption par le matériau mésoporeux synthétisé sont la spectrophotométrie UV/Visible pour le dosage de la couleur ainsi que la demande chimique en oxygène DCO, la turbidité le pH le carbone total organique COT

II.2.1 Spectrophotométrie d'absorption Ultra -Violet (UV -Visible)

Sous l'effet des radiations ultra-violet (200 – 400 nm) ou visible (400 –800 nm), les électrons périphériques des atomes et des molécules sont portés de leur état le plus stable (état fondamental) vers un état énergétique plus élevé (état excité). Le passage de l'électron entre ces deux états se fait en absorbant de l'énergie électromagnétique. L'analyse spectrophotométrique UV-Visible est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration de l'élément. Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer Lambert.

La spectrophotométrie UV-visible permettra donc :

- ✓ De reconnaître des groupements chimiques particuliers, surtout s'ils comportent des doubles liaisons.
- ✓ En mesurant, la longueur d'onde d'absorption maximale de la molécule λ_{\max} , et l'intensité de cette absorption

II.2.1.1 Principe de la loi de Beer-Lambert

Si un faisceau lumineux monochromatique traverse une solution homogène d'une substance de concentration C contenue dans une cuve de face parallèle sur une longueur l (trajet optique), nous observons que la fraction de la lumière absorbée est fonction de la concentration et de l'épaisseur du milieu. La loi de Beer-Lambert (Figure II-4). Cette loi permet de définir deux grandeurs:

- ✓ Transmittance T : exprimée en %:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\epsilon l C}$$

- ✓ Absorbance A :

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon.l.C$$

Avec :

I_0 : intensité du faisceau incident,

I : intensité du faisceau émergeant de la solution,

ϵ : coefficient d'extinction molaire (l /mole.cm),

l : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm),

C : concentration de la solution à analyser.

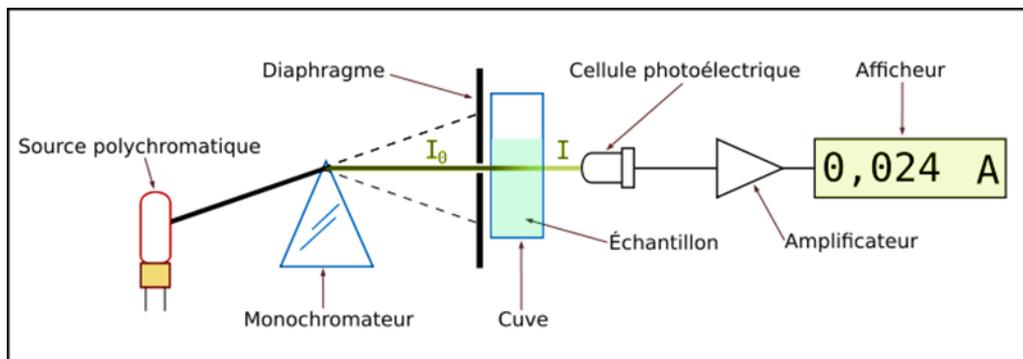


Figure I-28: Principe du spectrophotomètre UV-visible.

L'absorbance varie avec la longueur d'onde de la lumière : elle passe par un maximum qui correspond à une longueur d'onde pour laquelle la sensibilité est maximale.

L'analyse de nos échantillons a été effectuée avec un spectrophotomètre UV/Visible DR6000 (Figure II-5) équipé d'une lampe de deutérium pour la zone comprise entre 190 et 350 nm, et une lampe Tungstène (VIS) pour la zone spectrale comprise entre 350 et 1100 nm, et des cuves en quartz d'épaisseur égale à 10 mm et 1mm. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par un balayage automatique entre 190 - 1100 nm. La spectrophotométrie UV/Visible permet de suivre la décoloration des solutions grâce aux absorbances qui évoluent en fonction du temps de traitement.



Figure I-29: Spectrophotomètre UV-VIS DR6000

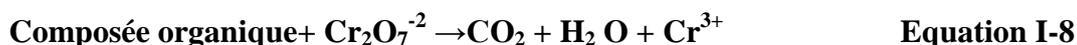
II.2.1.2 Mesure de la couleur par spectrophotométrie

Cette procédure utilise un spectrophotomètre pour mesurer l'absorbance de la lumière passe à travers un échantillon. La couleur est déterminée par comparaison de l'absorbance de l'échantillon à l'absorption de solutions colorées de concentrations connues. Les solutions colorées utilisées dans cette procédure sont des stocks de cobalt de platine. L'unité de couleur est la couleur produite par 1 mg de platine/litre sous forme d'ion chloroplatinate, ou PtCo (*NCASI METHOD COLOR 71.01 COLOR*, 1999). Il existe deux mesures de la couleur : la couleur vraie et la couleur apparente. La couleur vraie est la mesure de la couleur d'une eau non turbide. La couleur apparente est la mesure de la couleur d'une eau qui n'a subi aucun traitement. Dans la plupart des eaux usées, la mesure de la couleur est une mesure de couleur vraie. La filtration des échantillons peut enlever une partie de la couleur vraie. Afin d'éviter ce problème, une centrifugation est nécessaire pour enlever les matières en suspension (Québec, 1999) mais aussi la filtration à l'aide d'une membrane de 0,8 micron (μm) est efficace pour la plupart des effluents. De plus, la valeur de la couleur obtenue étant extrêmement dépendante du pH, il est donc nécessaire de spécifier le pH auquel la couleur est déterminée (*NCASI METHOD COLOR 71.01 COLOR*, 1999).

II.2.2 Demande Chimique en Oxygène (DCO)

II.2.2.1 Principe

La DCO (Demande Chimique en Oxygène) est la mesure de la quantité d'oxygène requise pour oxyder la matière organique et inorganique oxydable contenue dans un échantillon. Ce paramètre donne une estimation de la quantité de polluants présents dans un effluent industriel ou une eau usée (*DCO Québec*, 2016). Les matières seront oxydées par un excès de bichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), en milieu acide fortement (H_2SO_4) porté à ébullition à reflux pendant 2 h à ($T = 170^\circ\text{C}$), en présence d'ions Ag^+ comme catalyseurs d'oxydation et d'ions Hg^+ permettant de complexer les ions chlorures. La matière oxydable dans l'échantillon qui réagit avec le bichromate de potassium provoque un changement de couleur dont l'absorbance est proportionnelle à la quantité de bichromate de potassium réduit et se mesure en équivalent d'oxygène selon l'équation suivante :



Comme dans le cas de la spectrophotométrie UV-visible, l'évaluation de la DCO d'un composé organique en solution, nécessite l'établissement d'une droite d'étalonnage, qui relie l'absorbance à la concentration du colorant en solution aqueuse

II.2.3 Carbone organique total (COT)

Détermine complètement les composés difficilement ou non biodégradables biochimiquement qui sont d'une grande importance pour l'évaluation de la pollution de l'eau et des effluents. Pour déterminer la teneur en carbone total, les molécules organiques doivent être converties en une forme moléculaire capable d'être mesurée quantitativement. Cette forme moléculaire est le dioxyde de carbone (CO_2). La conversion nécessite des oxydants chimiques ou de l'énergie thermique ($T = 680\text{ °C}$ en présence d'un catalyseur en platine) et de l'oxygène pur pour convertir le carbone organique en carbone minéral (CO_2).

Durant ce travail, les teneurs en COT ont été mesurées grâce à un analyseur Lotix COT (Figure II-6), il utilise un four de combustion haute température et un détecteur NDIR haute sensibilité (ppb).équipé d'un injecteur automatique Les échantillons ont été filtrés sur des microfiltres de $0,22\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre pour éviter une éventuelle pollution organique des échantillons par les fibres de carbone de la cathode. Les échantillons sont préalablement acidifiés par de l'acide chlorhydrique pour éliminer la présence du carbone inorganique. Cinquante ($50\text{ }\mu\text{L}$) sont prélevés automatiquement pour être analysés. Chaque mesure est effectuée 3 fois par l'appareil et le résultat retenu est la moyenne des deux meilleures valeurs (les plus proches) obtenues. Les analyses ont été effectuées par étalonnage externe. Les calibrations ont été effectuées par les phtalate d'hydrogène de potassium.



Figure I-30: Analyseur Lotix COT

II.2.4 Le potentiel d'hydrogène pH

Le pH est un facteur important dans le traitement de l'eau car certains procédés nécessitent d'être réalisés avec un pH spécifique pour être efficaces.

Pour l'analyse de notre effluent la conductivité et le pH ont été déterminés par l'appareil de mesure de pH/conductivité Thermo Scientific Orion Star A215. La mesure du pH est conforme à la norme ISO 10523 2008.

II.2.5 La conductivité

La conductivité électrique, en tant que paramètre brut, mesure la concentration en ions d'une solution plus il y a de sels, d'acides ou de bases dissociées dans une solution, plus sa conductivité sera élevée. Dans l'eau, il s'agit surtout d'ions de sels dissous. La conductivité exprime ainsi la charge en sels de l'eau ou son degré de pureté. La conductivité est mesurée en S/cm; elle est le produit de la conductance de la solution par la constante géométrique de la cellule de mesure

II.2.6 La Turbidité

Cette caractéristique vient de la teneur de l'eau en particules en suspension notamment colloïdales: argiles, limons, grains de silice, matières organiques, etc. On mesure la turbidité en unités de turbidité néphalométriques « UTN » à l'aide d'un turbidimètre. Cet instrument envoie un rayon de lumière à travers un échantillon d'eau mesure la quantité de lumière qui passe à travers l'eau par rapport à la quantité de lumière qui est réfléchiée par les particules dans l'eau.

La turbidité des échantillons est évaluée par un turbidimètre portatif marque WTW TURB 355 IR.

II.3 Références bibliographiques

Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers.

Journal of the American Chemical Society, 60(2), 309–319.

DCO Québec. (2016). 18(révision 4), 1–12.

NCASI method color 71.01 color

Québec, centre d'expertise en analyse environnementale du 1999 'Méthode d'analyse.

Détermination de la couleur dans les effluents; Méthode Colorimétrique.03(1) :7.

Chapitre III

Synthèse et caractérisation des silices mésoporeuses

Chapitre III Synthèse et caractérisation des silices mésoporeuses

Ce chapitre a pour objectif de présenter une voie de synthèse permettant d'obtenir des matériaux mésoporeux. A cet effet, nous avons utilisé une argile brute locale à bas prix comme source de silice. Avant son utilisation; l'argile a subi deux traitements thermique et chimique. Par ailleurs, deux types de pluronic ont été utilisés le P123 et le L35 comme agent structurant. Plusieurs analyses de caractérisation ont été utilisées pour évaluer les propriétés texturales et structurales et la composition des matériaux synthétisés.

III.1 Synthèse de la silice mésoporeuse (SM) à partir du Kaolin (DD3)

III.1.1 Réactifs utilisés

Les réactifs utilisés pour la synthèse des matériaux mésoporeux sont: Le Pluronic L35 (OE)₁₁-(OP)₁₆-(OE)₁₁, M ≈ 1900 g/mol et le Pluronic P123 de formule (OE)₂₀-(OP)₇₀-(OE)₂₀ M ≈ 5800 g/mol (OE: oxyde d'éthylène, OP: oxyde de propylène) de Sigma-Aldrich, et l'acide chlorhydrique (HCl 37%) de Riedel-de Haën.

La synthèse des matériaux mésoporeux se fait en deux étapes, la première étant le traitement du précurseur (Argile DD3) et la deuxième étape est la synthèse.

III.1.2 Traitement du précurseur (DD3)

III.1.2.1 Présentation de l'argile étudiée

Le kaolin de Djebel Debbagh DD est connu et exploité depuis presque un siècle, il est extrait d'un gisement situé à Djebel Debbagh à l'Ouest de la wilaya de Guelma (Algérie). La qualité du kaolin DD varie beaucoup avec les filons d'extractions. Certains filons donnent un kaolin pur avec une concentration d'impuretés d'oxydes métallique inférieur à 1% en poids. Cependant, les trois kaolins DD1, DD2 et DD3 se différencient par leurs couleurs, blanche pour le DD1, beige pour le DD2 et grise pour le DD3.

III.1.2.2 Le traitement

Plusieurs études ont démontré l'efficacité du traitement acide et thermique sur les argiles (Bessaha, 2016). Le traitement thermique constitue la technique la plus utilisée pour activer un solide. Il permet l'augmentation de la surface accessible aux réactifs tout en la rendant réactionnelle.

Quant au traitement acide de l'argile il permet d'augmenter le rapport Si/Al ainsi que la surface spécifique du kaolin (San Cristóbal et al., 2010) (Panda et al., 2010)

Après avoir broyé et tamisé à 0.2mm, le DD3 est calciné à 500 °C avec un débit de 2 °C/min pendant 4 h. Une quantité de kaolin calciné est mélangée avec un volume de 200 ml d'HCl 6M. Le mélange est laissé sous agitation pendant 4 h à 80 °C. Le solide est ensuite filtré, lavé plusieurs fois à l'eau distillée et séché sous air à température ambiante.



Figure II-1: DD3 avant et après traitement

III.1.3 La synthèse de la silice mésoporeuse (SM)

La Synthèse des matériaux mésoporeux a été réalisée à la base selon la méthode décrite par Zhao et al., (1998) mais modifiée. Une masse de 4,0 g du pluronic P123 (OE)₂₀-(OP)₇₀-(OE)₂₀ (OE: oxyde d'éthylène, OP: oxyde de propylène) a été dissoute à 40 °C dans 140 mL d'une solution d'HCl (au-dessous du point isoélectrique de la silice pH=2). Une fois la température fixée est atteinte, on ajoute le kaolin DD3 (préalablement traité) comme source de silice. Le mélange est laissé sous agitation pendant 24 h. La solution est ensuite mise dans des autoclaves en Téflon pendant 48 h à 100 °C. Le solide est ensuite filtré, lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée et séché sous air à température ambiante. Pour éliminer le surfactant afin de libérer la porosité, le matériau obtenu est calciné sous air à 500 °C avec un débit de 2 °C/min et un palier de 4 heures à 500 °C.

Une deuxième synthèse a été réalisée en suivant le même protocole mais en remplaçant le pluronic P123 par le pluronic L35 (OE)₁₁-(OP)₁₆-(OE)₁₁ dont les chaînes d'OE et d'OP sont plus courtes que celles de P123. Les silices mésoporeuses synthétisées à partir de L35 et P123 seront notés **SM_{L35}** et **SM_{P123}** respectivement.



Figure II-2: La silice mésoporeuse synthétisée SM_{L35}

III.2 Caractérisation de la silice mésoporeuse

Les matériaux mésoporeux obtenus sont caractérisés par la fluorescence des rayons X (FRX), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique (ATD/TG), l'adsorption /désorption d'azote, l'infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique à transmission (MET).

III.2.1 Fluorescence des rayons X (FRX).

Les compositions chimiques de SM_{L35} et le kaolin DD3 sont présentées dans le tableau III-1. Les résultats montrent dans le cas de SM_{L35}, une diminution de teneurs dans tous les oxydes excepté la silice (SiO₂) où son pourcentage passe de 41,74% dans le kaolin DD3 à 89,3 % dans SM_{L35}. Nous remarquons également une augmentation des rapports Si/Al dû à l'activation acide du Kaolin (Panda et al., 2010) (San Cristóbal et al., 2010).

L'argile brute a une perte au feu apparente en raison de la déshydroxylation et la décomposition des carbonates double et/ou simple et des composés organiques tandis que celle de la SM_{L35} est relativement faible due aux multiples calcinations qu'a subi le matériau au cours de sa synthèse.

Tableau II-1: Composition chimique du kaolin DD3 et de la SM_{L35} (% en poids)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	PAF*
DD3	41.740	31.210	0.017	0.030	0.313	0.085	0.420	0.017	25.040
SM_{L35}	89.3	0.510	0.015	0.003	0.045	0.017	0.010	0.006	8.280

*Perte au feu

III.2.2 Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD/ATG)

L'analyse thermogravimétrie (ATG) et l'analyse thermo-différentielle (ATD) sont toujours couplées afin d'analyser deux propriétés physiques sur le même échantillon. L'ATG permet de mesurer les pertes de masse de l'échantillon et l'ATD représente l'échange de chaleur.

L'évaluation de la stabilité thermique du kaolin DD3 est présentée dans la figure III-3. On remarque d'après la courbe que le Kaolin DD3 subit une perte de poids de 8.1% à 56.2 °C correspondant à une perte d'humidité. Par ailleurs, un deuxième pic endothermique se manifeste à 479.9 °C et avec 13,7% de perte attribué à la déshydroxylation du kaolin (Frost & Vassallo, 1996) (Bellotto et al., 1995).

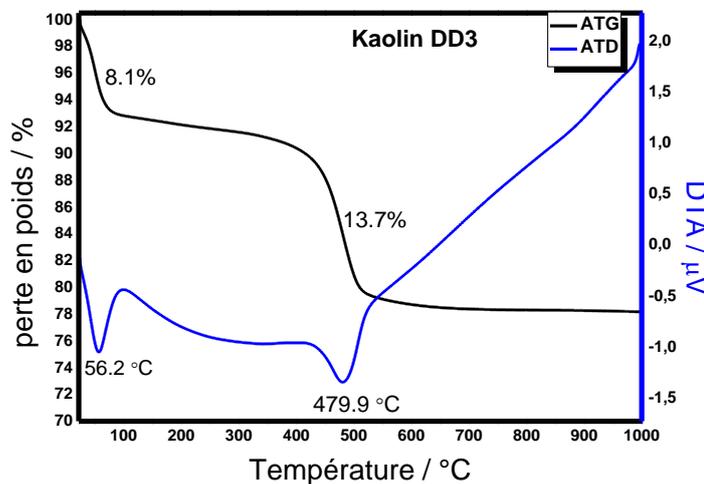


Figure II-3: Courbe ATD/ATG de Kaolin DD3

Les résultats de l'analyse de SM_{L35} sont présentés dans la figure III-4. D'après cette figure, une faible perte de poids de 3,19% est observée à des températures inférieures à 80 °C avec un pic endothermique correspond à la perte des molécules d'eau libre. Par ailleurs, nous observons une autre perte de poids de 1,4% entre 600 °C et 1000 °C attribuée à une perte d'eau

due à la condensation des silanols (Mureseanu et al., 2011). Les résultats obtenus montrent que la SM_{L35} synthétisée a une bonne stabilité thermique.

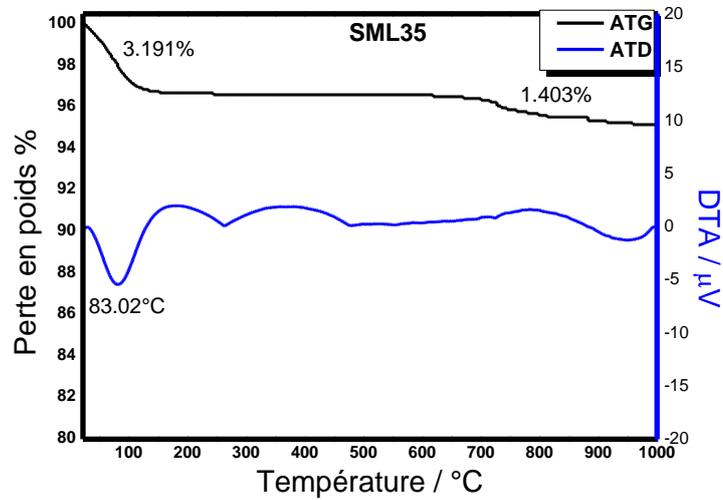


Figure II-4: Courbe ATD/ATG de SM_{L35}

III.2.3 Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X permet de caractériser la nature des phases minérales cristallisées. L'argile DD3 est constituée principalement de kaolinite, de l'halloysite et présente quelques traces de quartz (Figure III-5).

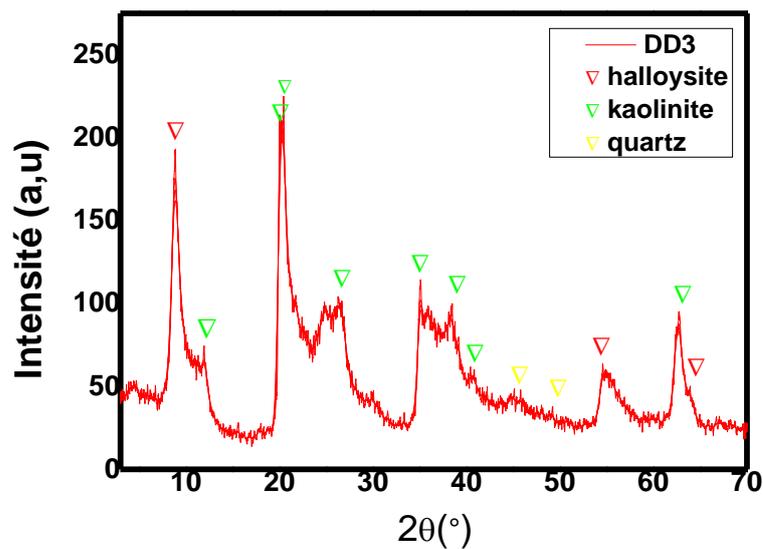


Figure II-5: Diffractogramme des rayons X du kaolin DD3

Le diffractogramme de SM_{L35} (Figure III-6) montre que seule la réflexion 100 est présente, elle provient de la répétition de la distance entre deux plans réticulaires, les réflexions 110 et 200 sont indicatives d'une symétrie hexagonale dans l'arrangement des canaux ; l'absence de ces réflexions secondaires indique une structure mésoporeuse désordonnée (Pan et al., 2013) (X. Zhang et al., 2012) (X. Zhang et al., 2014). Toutefois, Bagshaw et al. (Bagshaw et al., 1995) ont montré que la présence d'un seul pic peut être relié soit à de petites tailles de particules soit à un défaut d'ordre cristallographique.

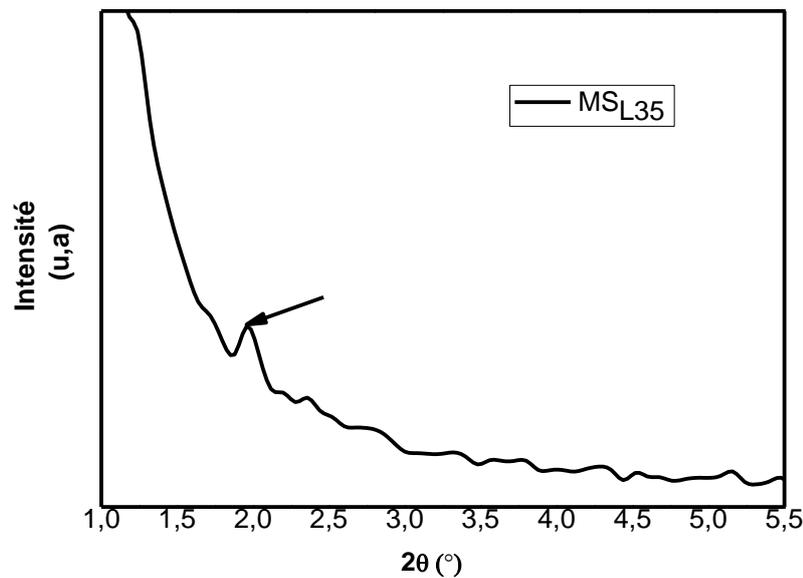


Figure II-6: Diffractogramme SM_{L35}

D'autre part, Le diffractogramme de SM_{P123} (Figure III-7) montre trois réflexions par rapport à celui de la SM_{L35} et font apparaître un meilleur état d'organisation. L'utilisation du copolymère P123 conduit à la formation d'une phase hexagonale (Zhao et al 1998). Les pics du diffractogramme SM_{P123} attribués aux réflexions secondaires (110), (200) et (210) sont associées à une symétrie hexagonale $p6mm$ indiquant un agencement régulier des canaux. (Zhao et al 1998). La différence des deux silices mésoporeuses SM_{L35} et SM_{P123} dépend de la longueur de la chaîne du surfactant ainsi que la formation des phases micellaires est fortement dépendantes de la longueur de chaîne du surfactant. La longueur de la chaîne du surfactant a un effet important sur la structure de la mésophasse de silice et ceci quel que soit sa concentration. Des concentrations plus élevées n'entraînent aucune précipitation de silice ou de gel de silice (Zhao et al 1998).

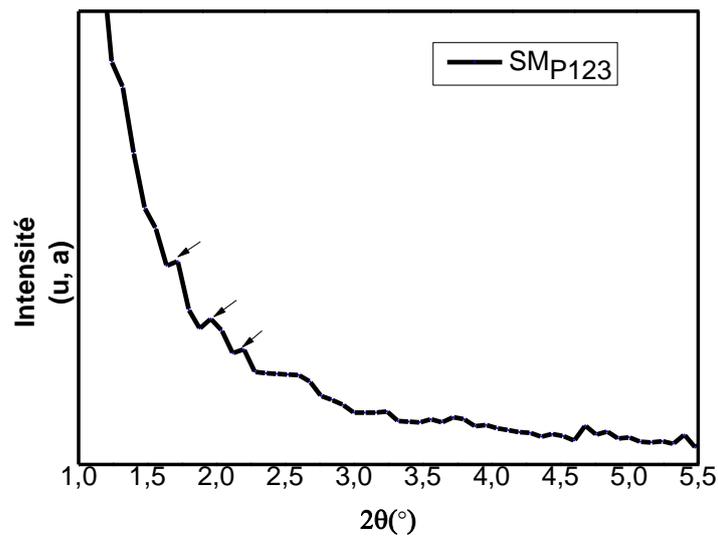


Figure II-7: Diffractogramme de SM_{p123}

III.2.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

Des spectres IRTF ont été utilisés pour approfondir l'étude de la transformation du kaolin en silice mésoporeuse. Le spectre infrarouge du kaolin DD3 (Figure III-8) montre les différentes bandes d'absorption caractéristiques des argiles enregistrées entre 500 et 4000 cm^{-1} . Le doublet 3636, 3706 cm^{-1} est caractéristique du groupe hydroxyle, en général dans le cas d'une kaolinite bien cristallisée la bande observée à environ 3625-3620 cm^{-1} est due aux groupes l'hydroxyle présent à l'intérieur des feuilles (Laraba & Roula, 2019).

Les deux bandes de vibrations à 1006 cm^{-1} et 3636 cm^{-1} indiquent la présence de Kaolinite (Madejová, 2003). La bande localisée à 1641 cm^{-1} est attribuée à la flexion des molécules d'eaux structurales et celle localisée à 1006 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Si. Les vibrations angulaires du groupement Al-O-H se manifestent par une bande centrée vers 905 cm^{-1} . Selon Russel et Fraser (Russell & Fraser, 1962) la bande de faible intensité située près de 740 cm^{-1} est attribuée à l'étirement de la molécule Si-O du quartz et indique la présence de kaolinite.

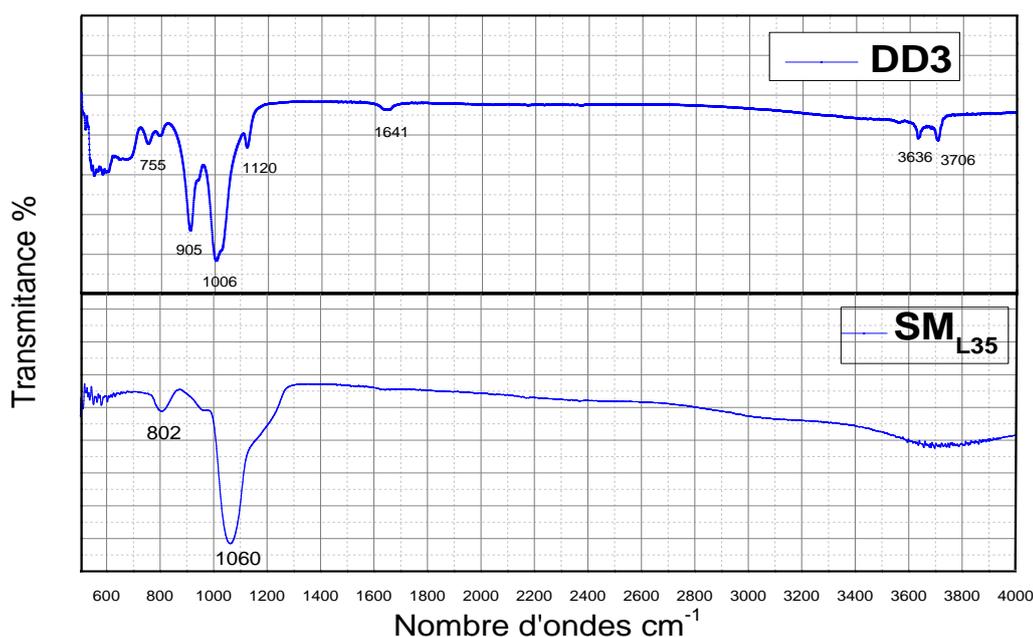


Figure II-8: Spectre infrarouge du kaolin DD3 et de SM_{L35}

Tableau II-2: Les bandes caractéristiques du kaolin DD3

Attribution	Kaolin DD3 (Notre travail)	Kaolin DD3 (Laraba & Roula, 2019)
Hydroxyl O-H Kaolin	3636, 3706	3620, 3691
H-O-H déformation	1641	1631
Si-O-Si élongation	1006, 1120	1000, 1116
Al-O-H bande kaolinite	905	902
Si-O élongation Quartz	755	805, 700

Le spectre infra rouge de la silice mésoporeuse SM_{L35} est présenté dans la figure III-8. Nous observons la disparition des bandes caractéristiques du kaolin (755 cm⁻¹, 905 cm⁻¹, 3636 cm⁻¹, 3706 cm⁻¹). Ainsi les bandes à 1060 et 802 cm⁻¹ sont attribuées à la vibration d'étirement symétrique et asymétrique de Si-O-Si, respectivement. (Sun et al., 2015) (Wang et al., 2020)..

III.2.5 Adsorption /désorption de N₂

Selon la classification de l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée) (Sing, 1982), le kaolin DD3 présente un isotherme d'adsorption de types II et une boucle d'hystérésis du type H1, typique des solides microporeux et à gros pores (Figure.III-9).

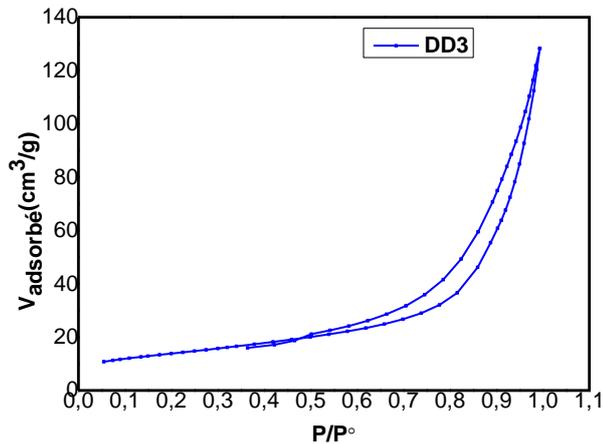


Figure II-9 : Isotherme d'adsorption et de désorption de N₂ du kaolin DD3

Selon la figure III-10, les isothermes de la SM_{L35} et SM_{P123} sont du type IV avec des boucles d'hystérésis du type H3 correspondantes à un matériau mésoporeux constitués d'agrégats et révélateur de pores étroits en forme de fente totalement désordonnés. Des résultats similaires ont été trouvés par Auta & Hameed, 2012 et Li et al., 2015.

L'inflexion entre les pressions relatives correspond à la condensation capillaire et qui est plus importante dans SM_{P123} que celle dans SM_{L35}. Le saut de condensation capillaire se déplace vers les pressions relatives croissantes pour la SM_{P123} ce qui indique que le diamètre poreux augmente avec l'augmentation de la chaîne du surfactant (Tableau III.3).

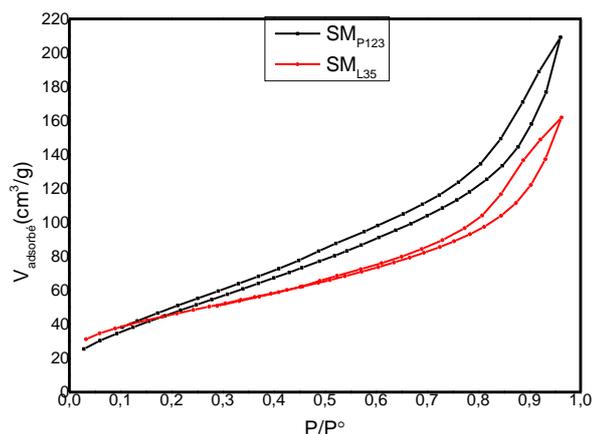


Figure II-10 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote de SM_{P123} et SM_{L35}

Tableau II-3: Caractéristiques texturales du kaolin DD3 et les silices mésoporeuses

SM_{P123} et SM_{L35}

	DD3	SM_{L35}	SM_{P123}
S_{BET} (m^2/g)	49	161	183
S_{BJH} (m^2/g)	52	83	123
V_{pT} (cm^3/g)	0.20	0.25	0.32
V_{PBJH} (cm^3/g)	0.19	0.205	0.28

Les caractéristiques texturales des différents échantillons sont regroupées dans le tableau III-3. Les résultats montrent clairement que les surfaces spécifiques des silices mésoporeuses SM_{P123} et SM_{L35} sont plus importantes que celle du kaolin DD3. Il faut cependant remarquer que la surface spécifique de SM_{P123} la plus importante par rapport aux autres matériaux. De plus, pour ces mêmes matériaux la surface cumulative donnée par le modèle BJH est plus faible que la surface estimée par le modèle BET (Tableau III-3), cette sous-estimation de surface en BJH n'est pas associée à une erreur d'expérience mais doit être associée au modèle BJH, la surface BET tient compte de toute la surface accessible du matériau, par contre le modèle BJH se limite à une gamme de taille des pores étroite. La différence entre les deux surfaces estimées selon les méthodes BET et BJH suggère que les parois des SM possèdent des micropores ayant des tailles inférieures à 2 nm, dont la surface microporeuse est considérée seulement par la méthode BET. Plusieurs travaux sur les méthodes d'adsorption ont signalé des problèmes de caractérisation sur

les silices mésoporeuses de porosité ordonnée de type SBA-15 et les ont attribués à la présence de tels micropores (Ravikovitch & Neimark, 2001) (Jhung et al., 1990)

D'après la figure III.11, la distribution poreuse des silices mésoporeuses SM_{P123} et SM_{L35} n'est pas uniforme. Nous remarquons également que la SM_{P123} conduit à la formation de pores de diamètres différents centrée à un maximum de diamètre **203 Å** comparativement à la SM_{L35} où les pores sont de diamètre inférieur et on constate trois pics le plus prépondérant est attribué aux pores dont le diamètre est de **127 Å**.

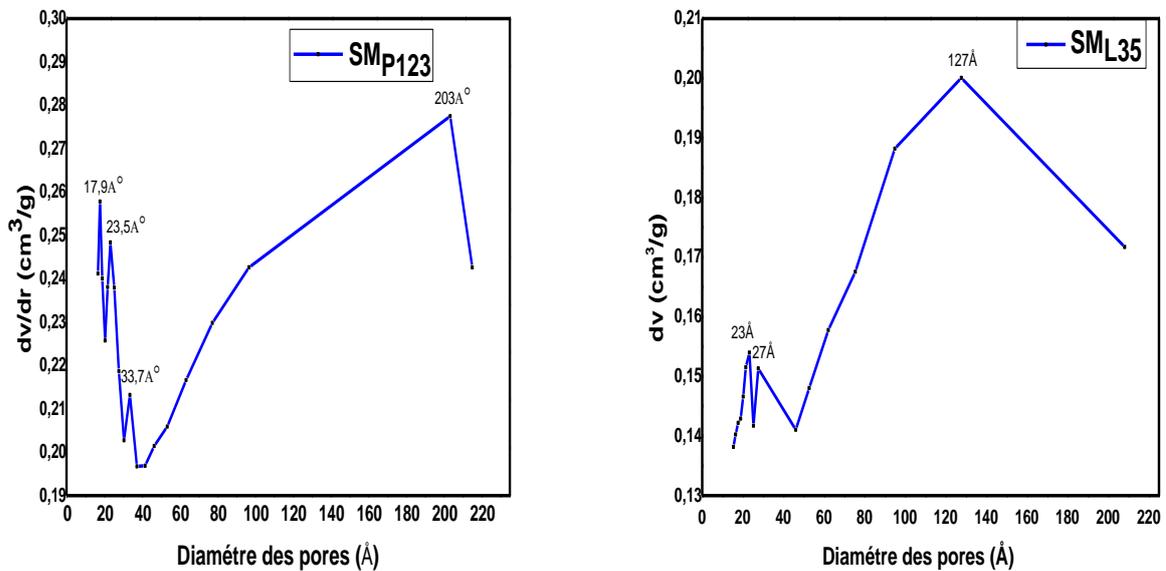


Figure II-11 : Courbe de distribution poreuse (méthode BJH) des silices mésoporeuses SM_{P123} et SM_{L35} .

III.2.6 Microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET)

La morphologie de SM_{P123} et de SM_{L35} a été observée par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) avec des grossissements de (x 2000) de l'ordre de 50 μm (Figure III-12 (a,b)) et par Microscopie Électronique à Transmission (MET).

Les images MEB de la SM_{P123} et la SM_{L35} sont montrées dans la figure III-12. D'après la figure, les silices mésopoeuses synthétisées se présentent en agrégats composés de particules aplaties et écaillées de formes aléatoires. Une forme similaire a été observée par Li et al., 2015 et Madhusoodana et al., 2006 et qui est une forme de particules uniques aux matériaux mésoporeux

synthétisés à base d'argile par rapport à la forme granuleuse d'autres matériaux mésoporeux (Madhusoodana et al., 2006).

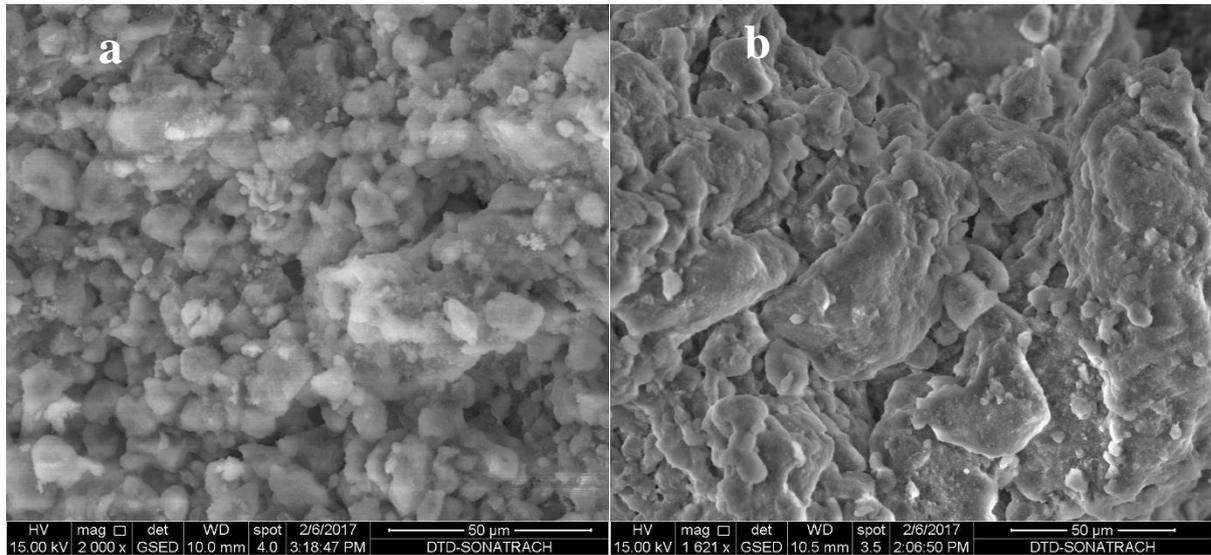


Figure II-12 : Images MEB: (a) SM_{P123} , (b) SM_{L35}

Les résultats de l'analyse MET (Figure III-13) ne montrent aucun ordre évident des pores avec une disposition et une morphologie globalement non uniformes, ce qui confirme une structure désordonnée des matériaux synthétisé (Figure III-13a,b). Ce désordre dans l'agencement structural est confirmé par les résultats trouvés par DRX et adsorption/désorption d'azote.

Nous observons également que la SM_{P123} (Figure III-13.c) présente un nombre plus important de pores avec taille plus grande que celle de la SM_{L35} (Figure III-13.d), ce qui est en accord avec les résultats trouvés en DRX et l'adsorption/désorption d'azote.

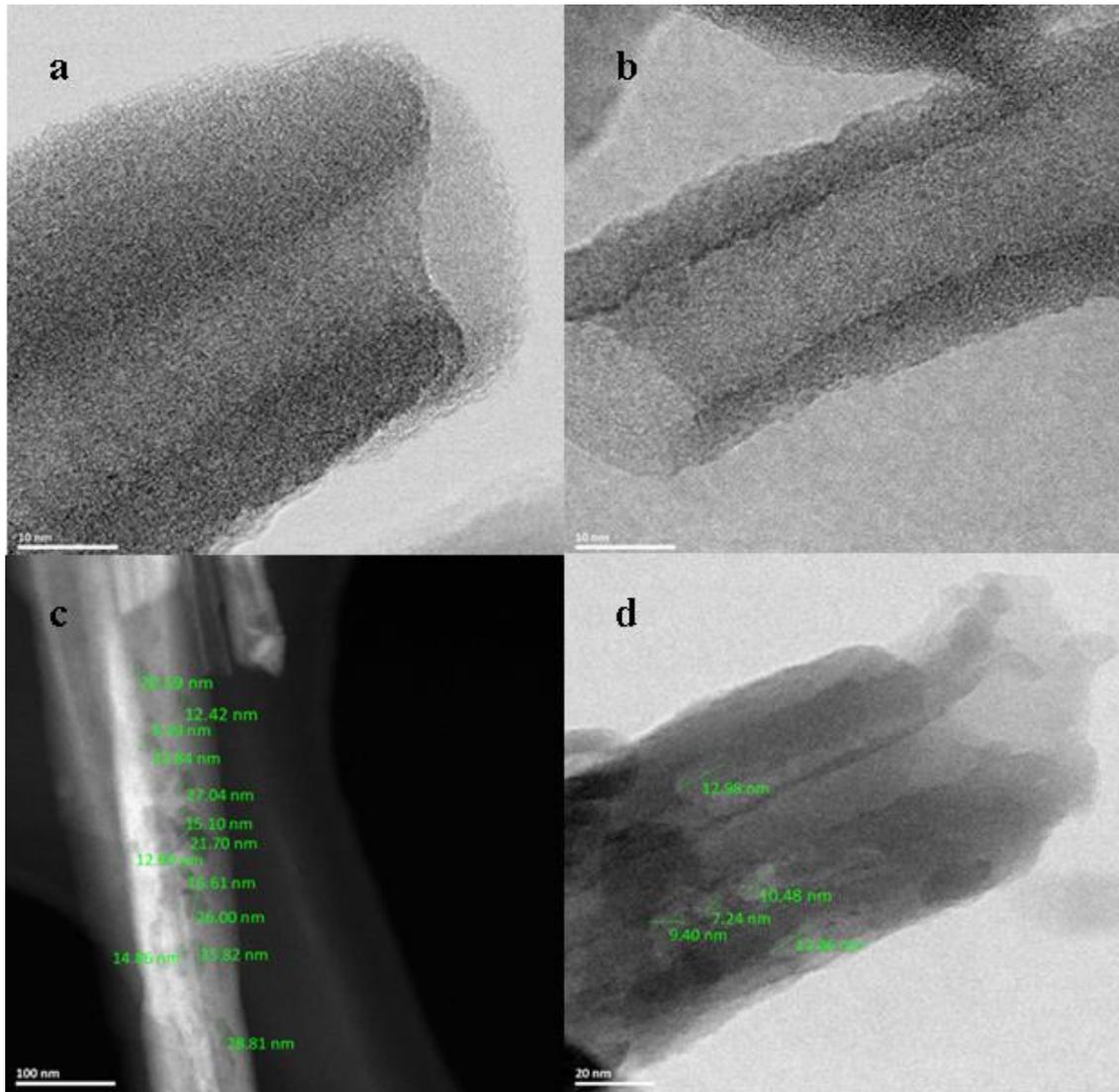


Figure II-13: Images MET: de SM_{p123} (a, c) et de SM_{L35} (b, d)

III.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence la synthèse d'un nouveau matériau qui est une silice mésoporeuse synthétisée à partir du kaolin DD3 naturel riche en silice dont la texture montre la présence de pores de différents diamètres et avec une surface spécifique égale à 182 m^2/g .

D'autre part, l'influence de la longueur de la chaîne du pluronic sur la structure et la morphologie du matériau synthétisé a clairement été mise en évidence par DRX et par adsorption/désorption d'azote. La SM_{p123} a une surface spécifique et un volume poreux plus importants que ceux obtenus pour la SM_{L35} . Les résultats obtenus ont été confirmés par l'étude MET.

III.4 Références bibliographiques

- Auta, M., & Hameed, B. H. (2012). Modified mesoporous clay adsorbent for adsorption isotherm and kinetics of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, 198–199, 219–227. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.075>
- Bagshaw, S. A., Prouzet, E., & Pinnavaia, T. J. (1995). Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants. *Science*, 269(5228), 1242–1244. <https://doi.org/10.1126/science.269.5228.1242>
- Bellotto, M., Gualtieri, A., Artioli, G., & Clark, S. M. (1995). Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part I: Kaolinite dehydroxylation. *Physics and Chemistry of Minerals*, 22(4), 207–217. <https://doi.org/10.1007/BF00202253>
- Bessaha, F. (2016). Modification thermique , chimique et application d ' une argile de type 1 : 1 à la coadsorption de colorants. Thèse de doctorat. université Abdelhamid ibn Badis Mostaganem. <http://e-biblio.univ-mosta.dz/bitstream/handle/123456789/985/CD24.pdf>
- Frost, R. A. Y. L., & Vassallo, A. M. (1996). The Dehydroxylation of the Kaolinite Clay Minerals using Infrared Emission Spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*, 44, 635–651. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1996.0440506>
- Imai, T., Yamamoto, T., Urabe, K., Nakano, H., & Ohyanagi, M. (2005). Structural change of fired halloysite of the democratic people's republic of Algeria. *Journal of the ceramic society of Japan*. 113(1321), 620–625.
- Jhung, S. H., Uh, Y. S., & Chon, H. (1990). Synthesis and characterization of the vanadium-incorporated molecular sieve VAPO⁻⁵. *Applied Catalysis*, 62(1), 61–72. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)82237-X](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82237-X)
- Kadi, S., Lellou, S., Marouf-Khelifa, K., Schott, J., Gener-Batonneau, I., & Khelifa, A. (2012). Preparation, characterisation and application of thermally treated Algerian halloysite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 158, 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.03.014>
- Laraba, M., & Roula, A. (2019). Structural characterization of kaolin from Djebel Debbagh Mine using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). *Research Journal of Material Sciences*.7(3), 1–6.

- Li, T., Shu, Z., Zhou, J., Chen, Y., Yu, D., Yuan, X., & Wang, Y. (2015). Template-free synthesis of kaolin-based mesoporous silica with improved specific surface area by a novel approach. *Applied Clay Science*, 107, 182-187.
- Madejová, J. (2003). FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, 31(1), 1–10.
- Madhusoodana, C. D., Kameshima, Y., Nakajima, A., & Okada, K. (2006). Synthesis of high surface area Al-containing mesoporous silica from calcined and acid leached kaolinites as the precursors. 297, 724–731. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.10.051>
- Mureseanu, M., Cioatera, N., Trandafir, I., Georgescu, I., Fajula, F., & Galarneau, A. (2011). Selective Cu²⁺ adsorption and recovery from contaminated water using mesoporous hybrid silica bio-adsorbents. *Microporous and Mesoporous Materials*, 146(1-3), 141-150.
- Pan, F., Lu, X., Wang, T., Wang, Y., Zhang, Z., & Yan, Y. (2013). Triton X-100 directed synthesis of mesoporous γ -Al₂O₃ from coal-series kaolin. *Applied clay science*, 85, 31-38.
- Panda, A. K., Mishra, B. G., Mishra, D. K., & Singh, R. K. (2010). Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 363(1–3), 98–104. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.04.022>
- Ravikovitch, P. I., & Neimark, A. V. (2001). Characterization of micro- and mesoporosity in SBA-15 materials from adsorption data by the NLDFT method. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(29), 6817–6823. <https://doi.org/10.1021/jp010621u>
- Russell, J. D., & Fraser, A. R. (1962). Infrared methods. *Physics Today*, 15(11), 70–72. <https://doi.org/10.1063/1.3057869>
- San Cristóbal, A. G., Castelló, R., Martín Luengo, M. A., & Vizcayno, C. (2010). Zeolites prepared from calcined and mechanically modified kaolins. A comparative study. *Applied Clay Science*, 49(3), 239–246. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.05.012>
- Sing, K. S. W. (1982). Reporting physisorption data for gas/solid systems. *Pure and Applied Chemistry*, 54(11), 2201–2218. <https://doi.org/10.1351/pac198254112201>

- Sun, C., Zhang, F., Wang, A., Li, S., & Cheng, F. (2015). Direct synthesis of mesoporous aluminosilicate using natural clay from low-grade potash ores of a salt lake in Qinghai, China, and its use in octadecylamine adsorption. *Applied Clay Science*, 108, 123–127.
- Wang, H., Wang, M., Shang, J., Ren, Y., Yue, B., & He, H. (2020). H₃PMo₁₂O₄₀ immobilized on amine functionalized SBA-15 as a catalyst for aldose epimerization. *Materials*, 13(3). <https://doi.org/10.3390/ma13030507>
- Zhang, X., Zhang, S., Qin, H., & Wu, W. (2014). Development of TRPN dendrimer-modified disordered mesoporous silica for CO₂ capture. *Elsevier Ltd*, 56, 12–18. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.04.041>
- Zhang, X., Zheng, X., Zhang, S., Zhao, B., & Wu, W. (2012). AM-TEPA impregnated disordered mesoporous silica as CO₂ capture adsorbent for balanced adsorption-desorption properties. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51(46), 15163–15169. <https://doi.org/10.1021/ie300180u>
- Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F., & Stucky, G. D. (1998). Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 279(5350), 548–552. <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>

Chapitre IV

Application à l'adsorption

d'Acid Red 337

et au traitement

de l'effluent textile réel

Chapitre IV Application à l'adsorption d'Acid Red 337 et au traitement de l'effluent textile réel.

Depuis plusieurs années, de grands efforts ont été faits pour étudier le traitement des effluents textiles et l'élimination des colorants en particulier. L'industrie textile est l'une des principales sources de pollution de l'environnement, elle utilise une grande variété de produits chimiques: des colorants, des agents tensioactifs, des solvants, des agents oxydants, des agents réducteurs, des résines synthétiques et de nombreux autres auxiliaires chimiques. De plus, une grande quantité d'eau est consommée pendant le processus de production. Il faut environ 200 L d'eau pour produire 1 kg de textile (Ghaly et al., 2014) ce qui engendre des grandes quantités d'effluents, riches en couleurs, en composés chimiques complexes et de la demande chimique en oxygène (DCO), en sels inorganiques, en solides dissous totaux, en pH, en température, en turbidité et en salinité (Verma et al., 2012).

Les technologies de traitement des effluents textiles comprennent diverses combinaisons de méthodes biologiques, physiques et chimiques. Cependant, la méthode d'adsorption est une technique très prometteuse en raison de sa simplicité et de son économie et de la disponibilité d'un large éventail d'adsorbants (Aguayo-Villarreal et al., 2014);(Khan et al., 2015); (Khattri & Singh, 2009). Au cours des dernières années, plusieurs expériences ont été réalisées à l'aide de matériaux naturels à faible coût comme la sciure de bois (Khattri & Singh, 2009), le carbone actif (Attallah et al., 2013), et les argiles (Santos et al., 2015) (Ajbari et al., 2013). Néanmoins, les études sur l'adsorption des effluents textiles réels restent relativement faibles (Guesh et al., 2016). Dans cet objectif, nous avons testé l'efficacité de la silice mésoporeuse dans l'adsorption du colorant Acid Red 337 ainsi que le traitement d'un effluent textile industriel.

Partie 1

**Adsorption du
colorant anionique**

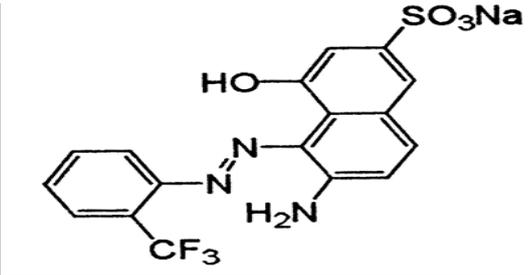
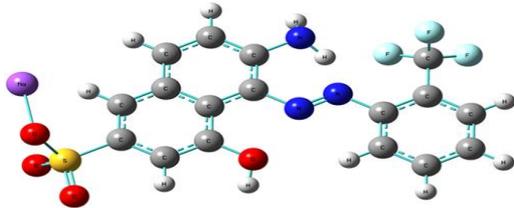
Acid Red 337

IV.1 Adsorption du colorant anionique Acid Red 337

IV.1.1 Fiche technique du colorant

Nous avons utilisé pour l'étude de l'adsorption le colorant Acid Red 337(AR337) dont le nom commercial est le Telon Red FRL (Tableau IV-1), c'est un colorant acide sous forme de sel (en poudre très fine). Il nous a été fourni par Alfa Kimya (entreprise de produits chimiques textiles à Istanbul, Turquie).

Tableau 0-1: Principales propriétés du colorant Acid Red 337

Caractéristique	Acid Red 337
Nomenclature (IUPAC)	Sodium 6-amino-4-hydroxy-5-[[2(trifluoromethyl)phenyl]azo] naphthalene-2-sulphonate
Formule chimique	C ₁₇ H ₁₁ F ₃ N ₃ NaO ₄ S
Masse molaire	433.337 g/mol
λ_{\max}	500nm
CAS number	12270-02-9
Solubilité	≥150 g/L (90 °C)
Structure moléculaire	
Structure moléculaire en présentation 3D	

IV.1.2 Expériences d'adsorption

IV.1.2.1 Influence du pH de la solution

Tout d'abord, nous avons ajusté le pH d'adsorption du colorant sur la silice mésoporeuse. Le pH de la solution a été examiné dans un intervalle de 2 à 10 (Thue et al., 2018), le pH de la solution a été ajusté à la valeur souhaitée avec du NaOH ou HCl 1 M avant l'ajout de la quantité d'adsorbant.

L'adsorption en batch est effectuée avec 200 ml de solution du colorant de concentration $C_0 = 100$ mg/L et une quantité ($m = 0.4$ g) d'adsorbant SM_{L35} . Le mélange est laissé à une vitesse d'agitation de 300 tr/min à température ambiante pendant 24 h, un temps suffisant pour atteindre un équilibre complet de l'interface colorant/argile.

Des prises de 5 mL de la solution ont été prélevées à des intervalles de temps appropriés. La solution est ensuite séparée de l'adsorbant par centrifugation pendant 15 minutes à 5000 tr/mn. La concentration du colorant non adsorbé dans la phase liquide finale a été déterminée par un spectrophotomètre UV-vis (DR6000) à la longueur d'onde d'absorbance maximale du colorant ($\lambda_{max} = 500$ nm).

Les quantités (Q_t) et (Q_e) de colorant adsorbé par gramme d'adsorbant à l'instant t et à l'équilibre ont été calculés selon l'équation (1) et (2) respectivement.

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad \text{Equation 0-1}$$

Sachant que :

Q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g);

C_0 : Concentration initiale du colorant (mg/L) ;

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

V : Volume de la solution (L) ;

m : Masse de l'adsorbant (g).

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{Equation 0-2}$$

C_e : Concentration du colorant à l'équilibre

Les valeurs d'équilibre les plus élevées ont été utilisées pour définir la capacité d'adsorption maximale (Q_{max}).

Le pourcentage d'élimination R% (l'efficacité de la décoloration) a été calculé selon l'équation (3):

$$R\% = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad \text{Equation 0-3}$$

Le pH de la solution est un paramètre important qui domine l'adsorption des colorants sur les adsorbants (Thue et al., 2018). Le pH peut affecter la charge superficielle de l'adsorbant et le degré d'ionisation des groupes fonctionnels adsorbés (Elmoubarki et al., 2015); (Thue et al., 2018). La figure IV-1 montre l'influence du pH de la solution sur la quantité d'adsorption Q_t .

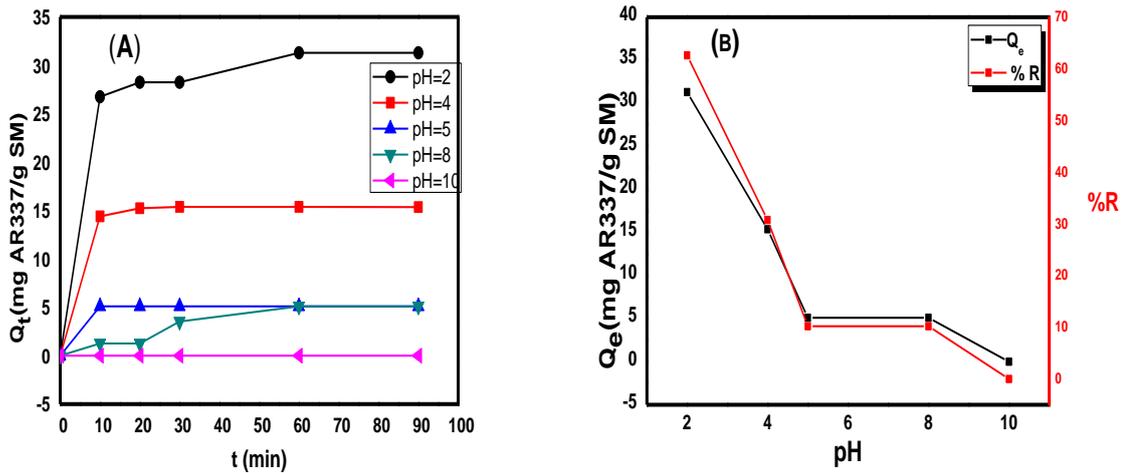


Figure 0-1: Influence du pH sur l'adsorption du AR337 : (A) Quantité d'adsorption (Q_t), et (B) Pourcentage d'élimination R% ($C_0 = 100$ mg/L, $V = 200$ mL, $T = 20$ °C, $m = 0.4$ g, $r = 300$ tr/mn)

Selon la figure IV-1 la capacité maximale d'adsorption d'AR 337 sur SM_{L35} à pH= 2 est égale à 31.3 mg/g. Les études d'adsorption ultérieures ont été réalisées à cette valeur de pH. Des résultats similaires ont été obtenus par Atrous et al., 2019 pour l'adsorption d'Acid Red 1 et d'Acid Green 25 sur une argile greffé et par Thue et al., 2018 pour l'adsorption des mêmes colorants sur une montmorillonite greffée.

En outre, il a été constaté qu'avec l'augmentation du pH de 2 à 10, le pourcentage d'élimination (R%) diminue de 62,61% à 0 % (Figure. IV-1B). Cela peut être expliqué par la charge de SM qui augmente à des pH plus faibles et diminue à un pH plus élevé. L'expansion de la quantité maximale d'adsorption à pH 2 peut également être attribuée au point isoélectrique (PI) de la silice mésoporeuse qui est à 3 (Gómez et al., 2014) (Sahai, 2002). On peut voir que la capacité d'adsorption est très favorable à pH 2, ce qui indique que l'interaction électrostatique n'est pas le facteur dominant de l'adsorption. De plus le colorant AR337 est un colorant anionique avec un groupe acide sulfonique, et en solution aqueuse il se dissocie en ion sodium et en sulfonate (charge négative). Étant donné que le point isoélectrique de AR337 est 4, et à un pH supérieur à 4, le colorant est chargé négativement, ainsi à un pH supérieur à 3, la surface de la silice est chargée négativement alors des interactions répulsives se produisent.

L'interaction entre le colorant et la surface de la SM peut être expliquée par les liaisons hydrogène entre l'azote, le fluor, l'oxygène et les atomes de soufre. Dans ce contexte, un mécanisme de réaction est proposé dans la figure IV-2.

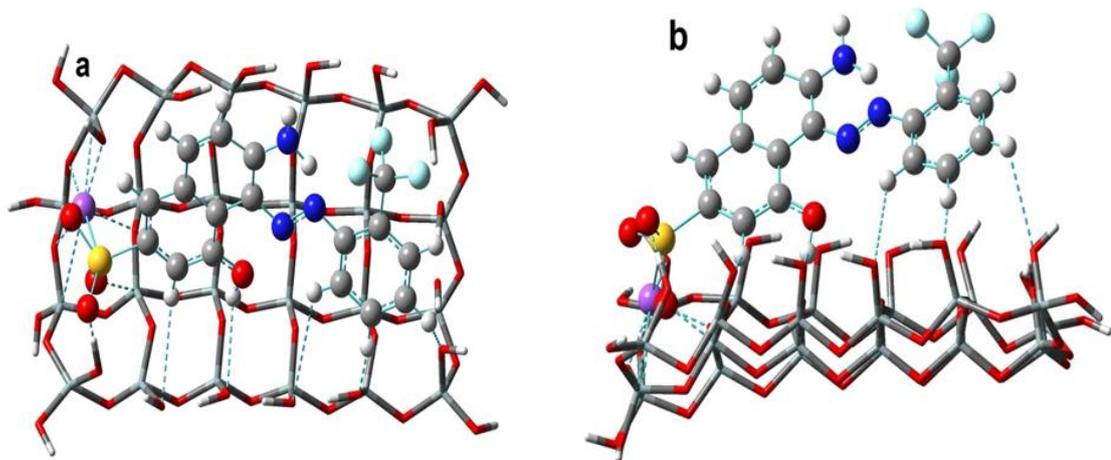


Figure 0-2: Représentation schématique: (a) vue de dessus et (b) vue de face, du système optimisé des interactions possibles entre l'AR337 et la SM_{L35}

IV.1.2.2 Effet du temps de contact

La figure IV-3 montre l'influence du temps de contact de l'adsorption d'AR337 sur la SM_{L35}

La figure VI-3 montre également que l'adsorption de l'AR337 est rapide, elle atteint un pourcentage de rétention (R%) égal à 56% après 20 minutes et elle augmente progressivement jusqu'à atteindre l'équilibre à 60 min avec une quantité d'adsorption Q_e égale à 31,3 mg/g. La

capacité d'adsorption est restée constante même à une prolongation de temps de contact de 1440 min.

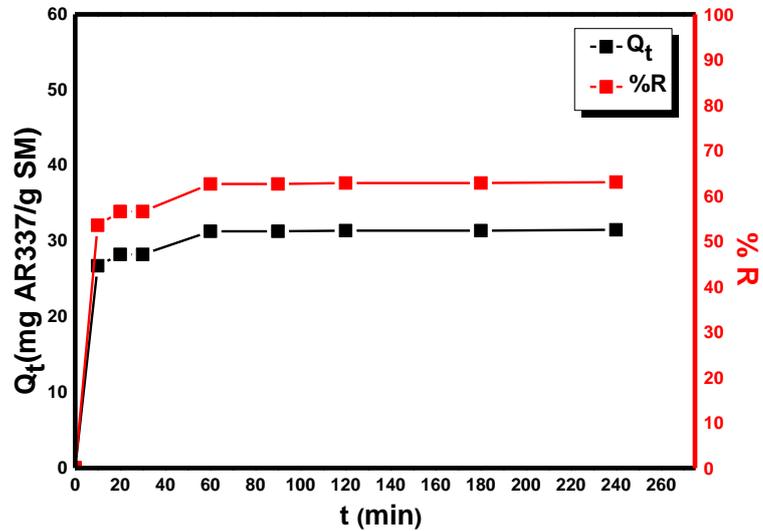


Figure 0-3 : Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption (Q_t) et le pourcentage d'élimination $R\%$ du AR337 sur SM_{L35} (pH= 2, m= 0.4 g, $C_0 = 100$ mg/L, V =200 mL, T = 25 °C, r = 300 tr/min)

IV.1.2.3 Effet de la concentration initiale du colorant

Pour examiner l'impact de la fixation du colorant anionique sur la limite d'adsorption de SM_{L35} , plusieurs essais ont été effectués en modifiant la concentration initiale du colorant entre 10 et 200 mg/L (Figure IV-4).

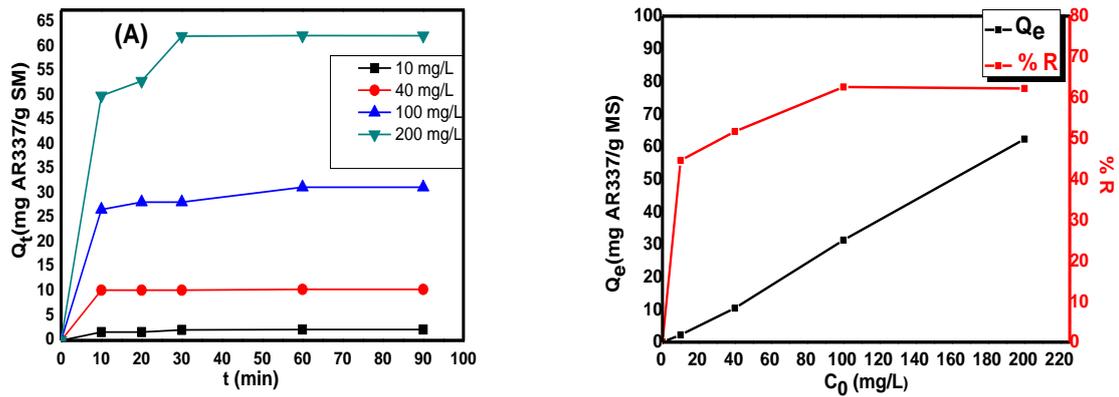


Figure 0-4: Effet de la concentration initiale (C_0) sur: (A) la capacité d'adsorption (Q_t et (B) le pourcentage d'élimination $R \%$ de AR337 sur SM_{L35} ($m = 0,4$ g, $V = 200$ mL, $T = 20$ °C, $r = 300$ tr/mn, $pH = 2$)

La figure IV-4 montre que l'augmentation de la concentration initiale du colorant entraîne une augmentation des capacités d'adsorption ($Q_{max} = 62$ mg/g). D'autre part, la cinétique d'adsorption est rapide et l'équilibre est atteint en 10 min pour toutes les concentrations testées excepté C_0 à 200 mg/L, le temps d'équilibre est atteint en 30 min. Ceci indique la disponibilité des sites actifs accessibles sur la surface SM pour AR 337 (Acisli et al., 2016).

IV.1.2.4 Influence de la masse de l'adsorbant

Pour optimiser la quantité de l'adsorbant, des expériences ont été réalisées en utilisant différentes quantités de SM (0,2, 0,4 et 1 g/200 mL).

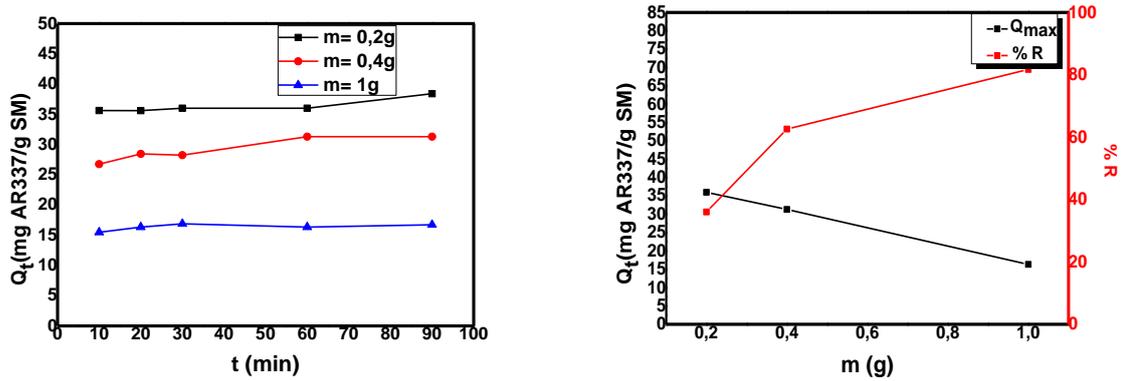


Figure 0-5: Effet de la quantité d'adsorbant (m) sur: (A) la capacité d'adsorption

(Q_t) et (B) le pourcentage d'élimination $R\%$ de AR337 par adsorption sur SM_{L35} ($C_0 = 100$ mg/L, $V = 200$ mL, $T = 20$ °C, $r = 300$ tr/mn, $pH = 2$)

La figure IV-5 montre qu'une augmentation de la quantité de MS de 0,2 à 1 g entraîne une diminution des valeurs de Q_{max} de 36 à 16,34 mg/g. Cela peut être lié aux interactions des particules, telles que l'agrégation qui entraînerait une diminution de la surface totale de l'adsorbant (Acisli et al., 2016). Cependant, les interactions entre les particules peuvent également causer la désorption d'une partie du colorant qui est lié de façon réversible à la surface de l'adsorbant (Shukla et al., 2010). Par conséquent, 0,2 g/200 mL (1g/L) de SM est la quantité optimale nécessaire pour l'élimination du colorant.

IV.1.2.5 Effet de la température et étude thermodynamique

L'étude thermodynamique de l'adsorption du colorant AR337 sur SM a été réalisée sur un intervalle de température de 20 à 50 °C (293 à 323K) et les conditions d'adsorption décrites précédemment.

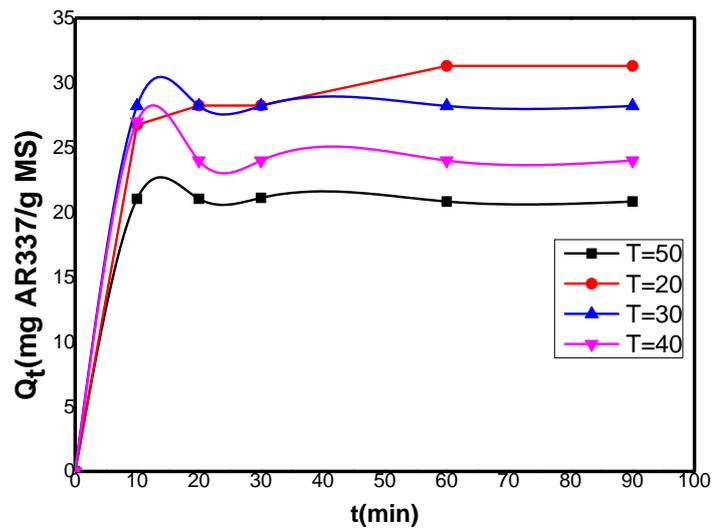


Figure 0-6: Effet de la température (T) sur la capacité d'adsorption (Q_t) de AR337 sur SM ($C_0 = 100$ mg/, $V = 200$ mL, $m=0.4$ g, $r = 300$ tr/mn, $pH = 2$)

Selon la figure IV-6, nous pouvons constater que l'augmentation de la température provoque la diminution de la quantité adsorbée.

Les paramètres thermodynamiques, y compris le changement dans l'énergie libre de Gibbs (ΔG : kJ/mol), enthalpie (ΔH ; kJ/mol), et l'entropie (ΔS ; J/mol K) sont les indicateurs réels pour l'application pratique d'un processus adsorption. Selon les valeurs de ces paramètres, on peut déterminer quel processus se produira spontanément.

Les paramètres thermodynamiques ont été déterminés à l'aide des équations suivantes

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Equation 0-4}$$

$$K_c = \frac{c_e}{C_0} \quad \text{Equation 0-5}$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{Equation 0-6 de Van' t Hoff}$$

Avec :

$$K_c = C_e / C_0$$

K_c : La constante d'équilibre

ΔG : L'enthalpie libre (KJ. mol⁻¹)

ΔH : La variation de l'enthalpie (KJ.mol^{-1})

ΔS : La variation de l'entropie ($\text{J. mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

C_0 : La concentration initiale de l'adsorbant

C_e : La concentration à l'équilibre de l'adsorbant

T: La température (K).

En traçant le graphique de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$ de l'équation de van'tHoff, les valeurs ΔH et ΔS peuvent être estimées à partir de la pente et de l'intercepte comme le montre la figure IV-7.

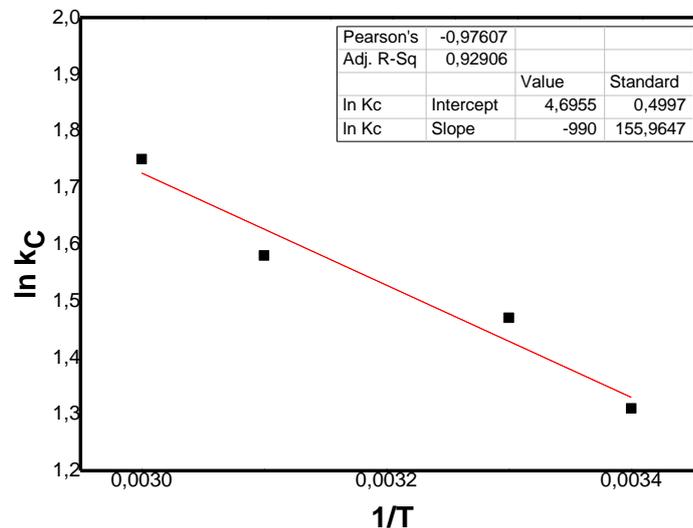


Figure 0-7 : Régression linéaire de l'équation de Van'tHoff

Selon les valeurs rapportées sur le tableau IV-2, la valeur positive de ΔH indique que l'adsorption du colorant anionique AR337 est endothermique; la valeur positive de ΔS suggère l'augmentation du caractère aléatoire à l'interface solide/solution pendant l'adsorption des colorants sur l'adsorbant SM_{L35} (Attallah et al., 2013).

La variation de l'énergie libre pour la physisorption se situe entre -20 et 0 kJ.mol^{-1} , tandis que les valeurs de la chimisorption se situent entre de -80 à -400 kJ.mol^{-1} (Jayckok and Parfitt.,1981). Les valeurs négatives de ΔG à des températures différentes (293-303 K) indiquent la nature spontanée de l'adsorption de AR337 et que la physisorption est le mécanisme dominant.

Tableau 0-2 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant AR337 sur la SM (pH=2, m=0.4 g, C₀=100 mg/L, V=200 L)

ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol)	ΔG (KJ/mol)			
		293K	303K	313K	323K
8.23	39,03	-3,20	-3,59	-3,98	-4,37

IV.1.2.6 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption fournit des informations sur les mécanismes d'adsorption qui sont importants pour l'efficacité du processus. La prévision du taux adsorption d'un système donné est probablement le facteur le plus important dans la conception du système d'adsorption (Qiu et al., 2009). Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption ceux que nous avons testés dans notre étude sont les suivants :

IV.1.2.6.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre (Lagergreen)

En 1898 Lagergreen, a proposé un modèle cinétique dit de pseudo premier ordre où la vitesse d'adsorption est proportionnelle à $(Q_e - Q_t)$ et est exprimé par la relation suivante:

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad \text{Equation 0-7}$$

Après intégration on obtient:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad \text{Equation 0-8}$$

Où :

- K_1 : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (mn^{-1});
- Q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g) ;
- Q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;

La détermination de la constante cinétique et de la capacité d'adsorption à l'équilibre de saturation se fait en traçant $\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$

IV.1.2.6.2 Modèle cinétique de pseudo second ordre

La vitesse de réaction de pseudo second ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre. Ce modèle de pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte le cas d'une fixation rapide de solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible (Ho & McKay, 1998). L'équation de pseudo second ordre est la suivante :

$$dQ_e/dt = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad \text{Equation IV- 9}$$

Après intégration et linéarisation de l'équation on obtient :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e^2 \times k_2} + \frac{t}{Q_e} \quad \text{Equation IV- 10}$$

Avec K_2 constante de vitesse pour une cinétique de pseudo second ordre.

La détermination de la constante cinétique et de la capacité d'adsorption à l'équilibre de saturation se fait en traçant $t/Q_t = f(t)$

IV.1.2.6.3 Modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire est proposé par Weber et Morris. Ils établissent expérimentalement que lorsque l'adsorption est contrôlée par la diffusion intra-particulaire, la fraction de soluté adsorbée varie proportionnellement avec la racine carrée du temps ($t^{1/2}$) durant l'étape initiale de la cinétique d'adsorption. L'équation de diffusion intra-particulaire est sous la forme suivante :

$$Q_t = K_d t^{1/2} + I \quad \text{Equation 0-11}$$

Avec:

- K_d : est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (L/mg)

- I : ordonnée à l'origine, qui renseigne sur l'épaisseur de la couche limite. Une forte valeur de I correspond à une couche limite épaisse.

Selon ce modèle, le tracé de l'absorption devrait être linéaire si la diffusion intra-particule est impliquée dans le processus d'adsorption et si ces lignes passent par l'origine alors la diffusion intra-particule est l'étape de contrôle du débit (Senthilkumaar et al., 2006). Lorsque le

tracé ne passent pas par l'origine, cela indique un certain degré de contrôle de la couche limite et montre que la diffusion intra-particule n'est pas la seule étape limitant la vitesse, mais aussi d'autres modèles cinétiques peuvent contrôler la vitesse d'adsorption, qui peuvent fonctionner simultanément.

Pour évaluer le modèle le plus approprié qui correspond aux données nous avons tracé les trois modèles cinétique figure IV-8, En prenant en considération les coefficients de corrélation R^2 . D'après la figure, on peut constater que la cinétique d'adsorption du colorant sur SM peut être estimée comme une cinétique du pseudo second ordre. Ainsi la quantité adsorbée à l'équilibre ne dépendra que de la concentration initiale en colorant et le temps appliqué, comme a été rapporté par certains auteurs (Ho & McKay, 1998).

De plus, les valeurs expérimentales (Q_{exp}) sont en accord avec celle calculée ($Q_{e\text{ cal}}$) obtenue à partir du tracé linéaire de la cinétique du pseudo second ordre (tableau IV-3).

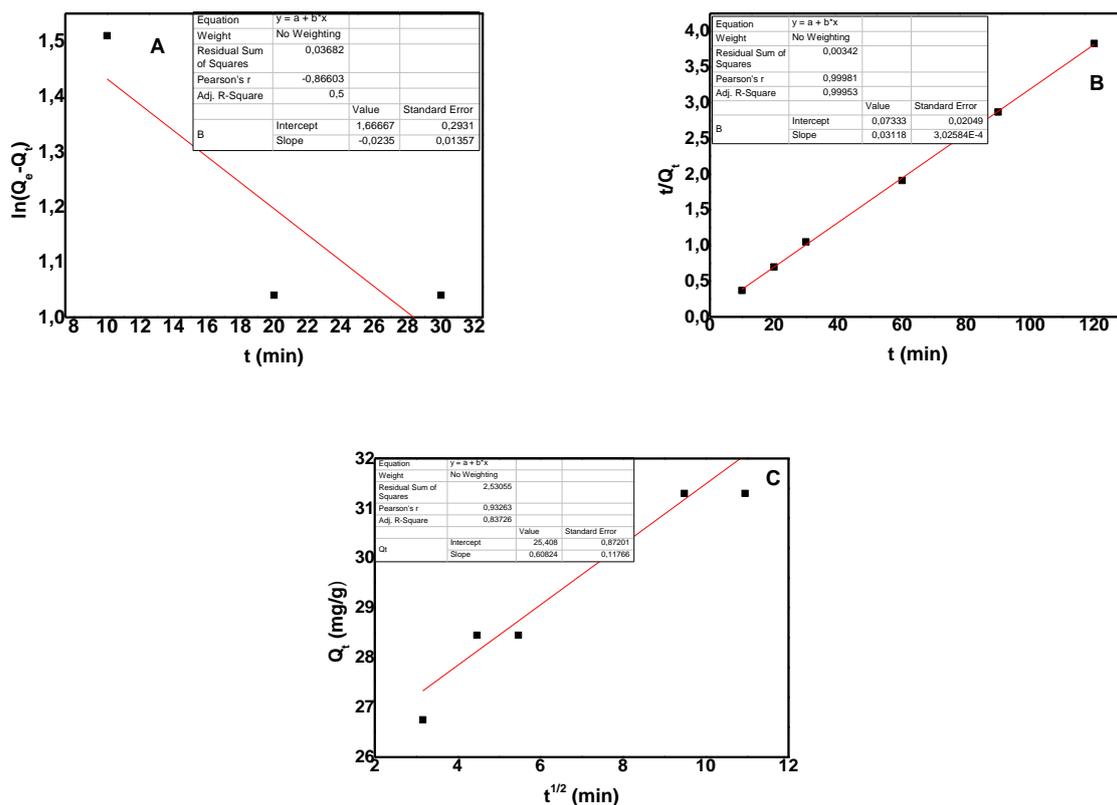


Figure 0-8: Cinétiques de l'adsorption de l'AR337 sur la SM_{L35} : (A) pseudo premier ordre, (B) pseudo second ordre, (C) Diffusion intra-particulaire ($C_0= 100$ mg/L, $T=20$ °C, $pH=2$, $m= 0. 4g$, $V= 200mL$)

Tableau 0-3: Paramètres cinétiques de l'adsorption de l'AR337 par la SM

$Q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre			Diffusion intra-particulaire		
	$Q_{e \text{ cal}}$	K_1	R^2	$Q_{e \text{ cal}}$	K_2	R^2	K_d	I	R^2
31.3	5.25	0.023	0.5	32.25	0.013	0.999	06	25	0.836

Partie 2

*Application au traitement
d'un effluent textile réel
par un procédé hybride*

IV.2 Application au traitement d'un effluent textile réel par un procédé hybride

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un projet européen ERA-NET MED s'intitule SETPROPER "Sustainable industrial Treatment PROCesses of Effluents for Reuse of water in agriculture" qui est un projet européen de coopération entre les pays européens et méditerranéens. Il vise à explorer de nouvelles méthodes de traitement d'effluents teinturiers basées sur l'adsorption sur des matériaux à faible coût, combinées à d'autres procédés physico-chimiques., mais aussi de valoriser les déchets solides issus du traitement

Dans ce but nous avons étudié la faisabilité d'un procédé hybride qui combine trois méthodes techniques pour le traitement des eaux usées industrielles textiles .Il s'agit de combiner entre: une coagulation-floculation comme prétraitement, l'adsorption en utilisant la silice mésoporeuse préalablement synthétisée et l'oxydation fenton. L'efficacité du procédé hybride est déterminée par la réduction des paramètres indicateurs de pollution (COT, DCO, couleur, et turbidité) de l'effluent traité.

IV.2.1 Provenance de l'effluent

L'effluent textile utilisé pour ce travail a été prélevé du complexe textile industriel Batna qui est une entreprise appartenant au groupe **EPE -EATIT -SPA** de Batna et dont le siège est situé à la zone industrielle de Batna. Créé en 1963 pour objectif de produire des tissus de différentes gammes par transformation de la matière première importée constituée de coton à fibre courte

Le complexe produit principalement du satin 270 (270g/m²) qui est un tissu utilisé pour la fabrication d'uniformes militaire, figure IV-9 il se compose de :

- ✓ 67% Coton
- ✓ 33% Polyester



Figure 0-9: Chaîne de fabrication du tissu complexe textile Batna

Neufs colorant sont utilisés pour la teinture du tissu et sont divisés en eux classes :

- ✓ Colorants de cuve (Bezathren)
- ✓ Colorant dispersés (Bemacron)

Ils sont nommés Bezathren et Bemacron en référence à leurs firme de fabrication et dont les structures sont gardées secrète par le fabricant. Le tissu passe par plusieurs bains de teinture pour avoir le motif et la couleur vert militaire.

IV.2.1.1 Caractéristiques des eaux usées du complexe

Les eaux usées de la station d'épuration du complexe proviennent de différents ateliers avec un débit moyen d'eau à traiter de 250 à 350 m³/h, leurs compositions en polluants sont représentées dans le tableau IV-4.

Tableau 0-4 : caractéristiques physico-chimiques des eaux usées

Paramètres	Valeur minimale (mg/l)	Valeur maximale (mg/l)
pH	10	13
Sels dissous	300	700
NaCl. Na₂SO₄ Na₂S Na₂CO₃ K₂CO₃ NaHCO₃ Na₂SiO₃ Na₂B₄O₇ NaNO₂ ...etc	300	700
NaOH	100	150
Agents de réduction	10	15
Amidon (inclus amidon dégradé)	80	120
Cire de coton, pectines, petits fil	160	240
Produits savonneux	20	30
Colorants (dissous et en forme pigmentée)	6	10
Enzymes	10	15
Formaldéhyde (HCHO)	5	/
Epaississant d'impression (Amidon, autres)	10	15
Huiles et graisses	≤ 5	/
Sels des métaux lourds	≤10 mg/l	/
Urée (NH₂)₂CO	30	50

IV.2.1.2 Traitement des eaux usées à la station d'épuration du complexe

Le complexe textile de Batna est doté d'une station d'épuration des eaux usées elle a pour but de traiter les eaux provenant de tout le complexe avant son rejet au réseau d'assainissement de la zone industrielle. Les différentes étapes du procédé de traitement sont les suivantes :

- Dégrillage : permet de protéger la station contre l'arrive de gros objets flottants.
- Dessablage: permet d'extraire les graviers, les sables et autre particules minérales plus ou moins fines.
- Homogénéisation

Les effluents arrivent à la station d'épuration avec différents pH et concentrations en polluants d'où la nécessité d'une homogénéisation pour la suite du traitement.

- Bassin de neutralisation

Les eaux résiduaires industrielles et les effluents de décarbonatation sont très alcalins une injection d'acide sulfurique est nécessaire pour diminuer le pH ≈ 8 . Le temps moyen de séjour des eaux usées dans le bassin de neutralisation est égal 30 minutes.

- La coagulation-Floculation

Les eaux à pH 8 se dirigent vers un décanteur flocculateur raclé pour faciliter l'élimination des matières en suspensions (MES) et des colloïdes de l'effluent où on a recours aux procédés de coagulation et de floculation. Ce procédé est caractérisé par l'injection et la dispersion du sulfate d'alumine $Al_2(SO_4)_3$ et de la chaux $Ca(OH)_2$ pour stabiliser le pH. Au centre du décanteur flocculateur deux racleurs mélangent les eaux neutralisées lentement avec les réactifs chaux et sulfate d'alumine et assurent les réactions chimiques. Ces particules s'agglutinent pour former un floc qu'on pourra facilement éliminer par décantation. Les boues rassemblées sont extraites par vannes automatiques, les eaux décantées sont dirigées vers l'égout.



Figure 0-10 : Décanteur flocculateur raclé de la station d'épuration du complexe textile de Batna

➤ Epaissement des boues

Cette étape est incontournable pour réduire les volumes de boues issues des procédés de traitement, pour ce fait une quantité de chaux est injectée pour favoriser l'épaississement. Les boues séjournent environ 12 heures dans l'épaississeur.

Les eaux décantées seront déversées dans L'oued El Gorzi, et ce en passant vers la station d'épuration des eaux usées de la wilaya de Batna.

IV.2.1.3 Prélèvements

Les échantillons d'effluents utilisés pour notre étude ont été prélevés à plusieurs reprises du complexe durant une période dans laquelle la station d'épuration était en arrêt technique. Les échantillons ont été prélevés du bassin de neutralisation dans des bouteilles en plastique transportés dans une glacière à 4 °C puis conservés au réfrigérateur à 4 °C sans aucun ajout. Les caractéristiques physico-chimiques de l'effluent brut sont représentées dans le tableau IV-5

Tableau 0-5 : Les caractéristiques physico-chimiques de l'effluent textile brut

Paramètre	Valeur
pH	8-8.3
CE	6.58 mS/cm
Couleur ($\lambda=465$ nm)	330-191 Pt/Co
Turbidité	40.9 NTU
COT	110-92 mg/L
DCO	487-389 mg/L

IV.2.2 Procédé hybride

La présente partie d'étude porte sur la combinaison de trois procédés de traitements : Coagulation-Floculation, Adsorption par la silice mésoporeuse préalablement synthétisée et oxydation Fenton pour le traitement de l'effluent textile. Au cours de cette étude, nous présenterons les résultats des essais de traitements que nous avons réalisés sur l'effluent textile brut par les différents processus du procédé hybride et l'influence de plusieurs paramètres tels que le temps de réaction, la concentration des réactifs etc... sur chaque procédé et les rendements d'élimination des paramètres indicateurs de pollution.

IV.2.2.1 Coagulation-Floculation

Le coagulant utilisé dans cette étude est le sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$. Les sels d'aluminium sont les coagulants les plus utilisés. Ils permettent d'atteindre 50 à 60% de réduction de DCO, et 90 à 100% d'élimination des solides en suspension. En outre, ils sont largement disponibles et bon marché, par rapport aux autres coagulants (GilPavas et al., 2017)

Pour déterminer la dose optimale de $Al_2(SO_4)_3$, une solution mère d' $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ et quatre solutions filles de concentrations différentes (5, 10, 15, 20 g/L) ont été préparées et ajoutées à 1 L d'effluent en présence de 0.4 g de CaO pour maintenir un pH alcalin. Le processus de coagulation a été effectué à l'aide d'un jar test AQUALYTIC conformément à la procédure standard (ASTM D2035:2008) qui se présente en trois étapes:

- Il y a d'abord la phase de coagulation, une période de mélange rapide (à 120 tr/min) de l'effluent avec $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ d'une concentration connue pendant 5 min.

- La phase de floculation est d'une période de mélange lente de 30 min à 40 tr/min pour induire la formation de floccs.
- La phase de sédimentation dure 40 min sans agitation.

Le surnageant de chaque solution à 4 cm de la surface, a été recueilli et analysé. La turbidité a été mesurée pour déterminer la dose optimale du coagulant (Figure 0-11).

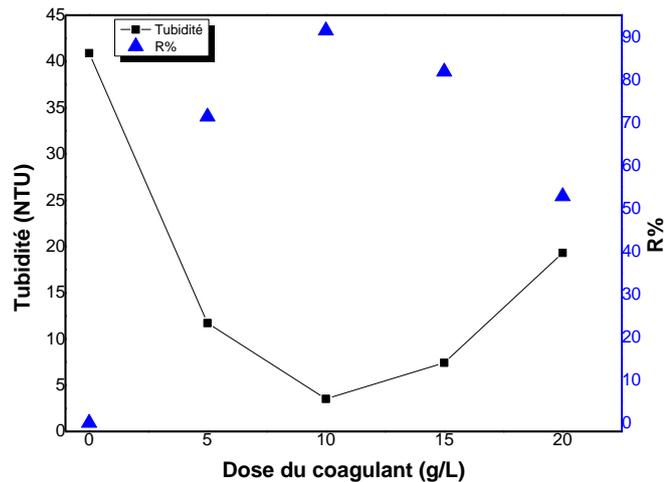


Figure 0-11: La Variation et le pourcentage d'élimination de la turbidité en fonction de la dose du coagulant

Les résultats du Jar test (Figure IV-11) montrent que la dose optimale du coagulant sulfate d'alumine est de 10 g/l pour un rendement de 91.4%.

Les autres paramètres physico-chimiques (pH, couleur, COT, DCO) ont été dosés à partir des échantillons contenant la dose optimale du coagulant à savoir 10g/l et les résultats obtenus sont représentés dans le tableau IV-7.

Tableau 0-6 : Paramètres physico-chimiques de l'effluent avant et après coagulation-floculation.

Paramètre	Effluent brut	Effluent après C-F	R%
pH	8,09	8,15	/
Conductivité (mS/cm)	6,25	6,22	/
Couleur (Pt/Co)	330	67,00	80%
Turbidité (NTU)	40,9	3,52	91.4%
COT (mg/l)	109,77	96,60	12%
DCO (mg/l)	487,5	330	2.3%

D'après les résultats illustrés dans le tableau IV-6, on constate que l'utilisation de la dose optimale de sulfate d'aluminium entraîne une importante élimination de turbidité égale à 91% et de 80% de couleur due au processus de floculation et de sédimentation de la matière en suspension (MES) qui est nettement observée dans la figure IV-12



Figure 0-12 : Effluent avant et après coagulation –floculation

Le traitement par coagulation-floculation élimine couleur et turbidité mais il reste des concentrations résiduelles en sels et en matières organiques. La DCO est en effet constituée de molécules solubles qui ne sont pas éliminées par coagulation-floculation (Abouzaid et al., 2005).

L'effluent traité avec la dose optimale de sulfate d'alumine est filtré après décantation est utilisé pour la suite du procédé hybride.

IV.2.2.2 Adsorption

Pour étudier l'efficacité de la silice mésoporeuse dans le traitement de l'effluent textile, deux paramètres d'adsorption ont été optimisés : le temps de contact et la masse de l'adsorbant utilisé

IV.2.2.2.1 Effet du temps de contact

En premier lieu, la cinétique d'adsorption est étudiée. L'adsorption en batch est effectuée avec une quantité de silice mésoporeuse SM_{L35} ($m= 1$ g). Le mélange est agité à température ambiante à une vitesse de ($r= 300$ tr/mn) pendant 24h jusqu'à ce qu'il atteigne l'équilibre.

Des prises de 10 ml de la solution ont été prélevées à des intervalles de temps appropriés. La solution est ensuite séparée de l'adsorbant par centrifugation pendant 15 minutes à 5000 tr/m. Ensuite, le surnageant est filtré sur des micro-filtres de $0,22 \mu\text{m}$ de diamètre pour éviter une éventuelle pollution organique des échantillons par les fibres de carbone de la cathode. Le carbone organique total (COT) est ensuite dosé pour étudier l'effet du temps de contact sur la réduction du COT (Figure IV-13).

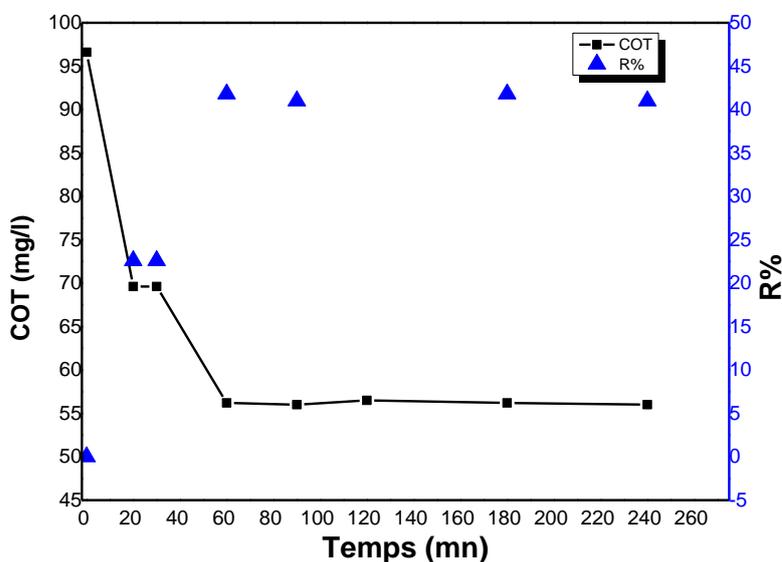


Figure 0-13: Effet du temps de contact sur la concentration et le pourcentage d'élimination % R du COT après adsorption sur SM ($\text{pH}= 8$, $m= 1$ g, $V= 1$ L, $T= 20$ °C, $r= 300$ tr/mn)

D'après le graphe on peut observer que l'équilibre est atteint au bout de 60 minutes d'agitation avec un pourcentage d'élimination de 40%.

IV.2.2.2.2 Effet de la masse de l'adsorbant

Pour optimiser la quantité de l'adsorbant, des expériences ont été réalisées en utilisant différentes quantités de SM_{L35} égales à 1, 2, 3 et 5 g par litre d'effluent prétraité par coagulation-floculation.

Les mélanges effluent-adsorbant ont été agités à une vitesse de 300 tr/mn à température ambiante pendant 1h (temps préalablement optimisé). L'adsorbant est ensuite séparé par centrifugation pendant 15min à 5000 tr/min pour doser le COT à chaque masse de SM_{L35} (Figure IV-14).

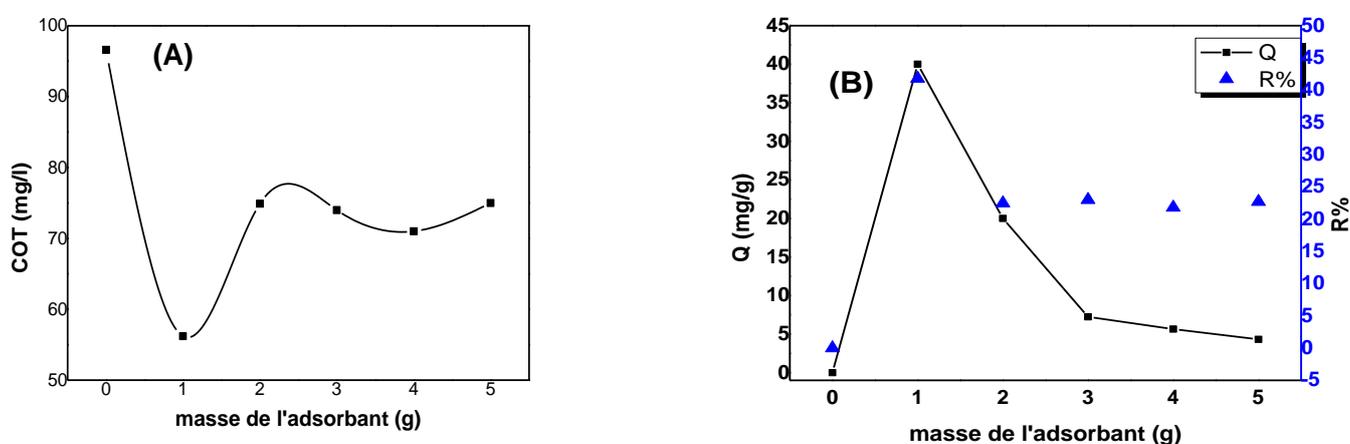


Figure 0-14: Effet de la masse de l'adsorbant SM sur: (A) la concentration du COT et (B) la capacité d'adsorption (Q) et le pourcentage d'élimination % R ($V = 1$ l, $T = 20$ °C, $r = 300$ tr/mn, $pH = 8$)

La figure IV-15 montre clairement qu'une augmentation de la quantité de MS de 1 à 5 g entraîne une diminution de la quantité d'adsorption Q de 40 mg/g à 4.32 mg/g. Cela peut être lié aux interactions des particules, telles que l'agrégation qui entraînerait une diminution de la surface totale de l'adsorbant (Acisli et al.2016) comme on l'avait expliqué précédemment dans l'adsorption du colorant Acid Red337. Les interactions entre les particules peuvent également causer la désorption d'une partie des polluants qui sont lié de façon réversible à la surface de l'adsorbant (Shukla et al., 2010).

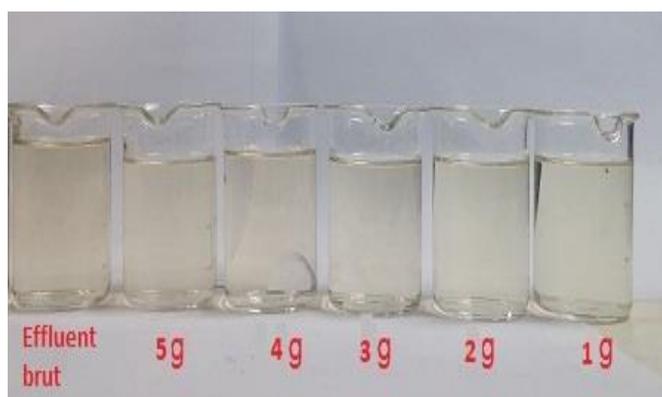


Figure 0-15 : Effluent avant et après adsorption

Par conséquent une masse de 1g de SM est la quantité optimale nécessaire pour traiter un litre d'effluent.

Après optimisation des deux paramètres qui sont le temps de contact et la quantité d'adsorbant, un volume d'un litre d'effluent a été traité par 1g de SM pendant 1h sous agitation à 300 tr/mn. La solution est ensuite centrifugée à 5000 tr/mn pendant 15mn et analysée. Les résultats du dosage des différents paramètres indicateurs de pollution avant et après adsorption sont représentés dans le tableau IV-8.

Tableau 0-7: Paramètres physico-chimiques de l'effluent avant et après adsorption

Paramètre	Avant adsorption	Après adsorption	R%	Q (mg/g)
pH	8,50	8,20	/	/
Conductivité (mS/cm)	6,20	6,24	/	/
Turbidité (NTU)	3,52	41	↑	/
Couleur (Pt/Co)	67	41	39%	26
COT (mg/l)	96,60	56,20	40%	40,40
DCO (mg/l)	330	226,25	31.5%	103,75

D'après le tableau IV-7, des réductions de la matière organique de 31.5% en DCO et 40% en COT pour un 1g de SM avec quantités d'adsorption égales à 103.75 et 40.4 mg/g respectivement; ainsi qu'une décoloration de 39% d'effluent est constatée. Par ailleurs, on déduit

une augmentation considérable de la turbidité due à la présence de fines particules de SM dans la solution malgré la centrifugation.

IV.2.2.2.3 Adsorption de l'effluent sans prétraitement préalable

Un essai d'adsorption a été réalisé sur l'effluent sans prétraitement préalable. La dose optimale de SM_{L35} (1g) a été ajoutée à un litre d'effluent et laissé sous agitation à 300 tr/mn pendant une heure ensuite centrifugée à 5000 tr/mn pendant 15 mn. Les résultats de l'adsorption sont représentés dans le tableau IV-8.

Tableau 0-8 : Paramètres physico-chimiques de l'effluent brut avant et après adsorption

Paramètre	Avant adsorption	Après adsorption	R%	Q (mg/g)
pH	8,09	8,2	/	/
Conductivité (mS/cm)	6,50	5,74	%	/
Turbidité (NTU)	40,90	91	↑	/
Couleur (Pt/Co)	330	238	27%	92
COT (mg/l)	109	106	2,75%	4
DCO (mg/l)	487,50	358,33	26,5%	129,17

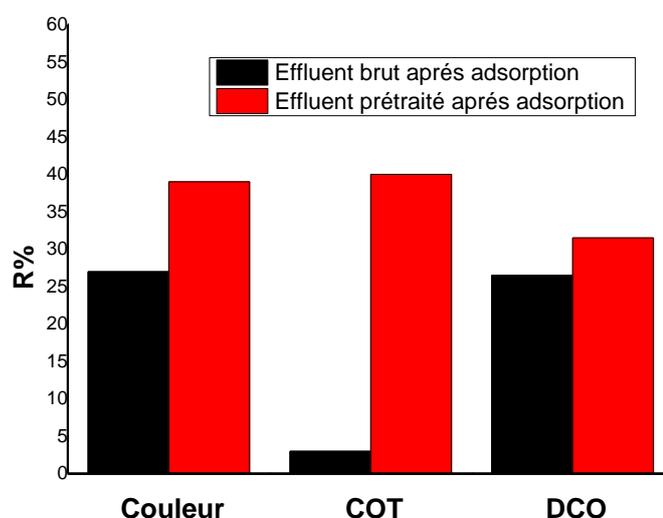


Figure 0-16: Comparaison des pourcentages d'élimination par d'adsorption de l'effluent brut et de l'effluent prétraité par coagulation-floculation

D'après les résultats de l'adsorption de l'effluent brut représentés dans le tableau IV-9, nous constatons des diminutions de la matière organique de 26.5% en DCO et 3% en COT équivalentes à des quantités d'adsorption égales à 129.17 et 4 mg/g respectivement; ainsi une décoloration de 27%. (92 mg/g) de l'effluent est observée.

D'autre part, les pourcentages d'élimination du traitement de l'effluent brut par adsorption sont nettement plus faibles par rapport à ceux de l'effluent prétraité par coagulation-floculation (Figure IV-17). Cela est dû à la présence de particules colloïdales de tailles importantes et en concentration élevée dans l'effluent brut et qui ne peuvent pénétrer dans les pores de la silice mésopoeuse dont le plus gros pore est de 35nm de diamètre et aussi les particules colloïdales de petites tailles qui obstruent les pores de SM. Selon des études effectuées sur le traitement des effluents, les polluants organiques qui se trouvent en concentration élevée ont tendance à former des agrégats (Crini et al., 2019). Les liaisons hydrogène, les interactions électrostatiques, les forces de Van der Waals sont les prédominantes dans le cas de l'adsorption ce qui diminue le rendement de l'adsorbant.

IV.2.2.3 L'oxydation Fenton

Après traitement de l'effluent par coagulation floculation suivie d'une adsorption par SM_{L35} on enchaîne le procédé hybride par une oxydation Fenton.

IV.2.2.3.1 Mode opératoire

Les expériences ont été réalisées dans un réacteur discontinu des béchers de 200 ml avec 100 ml d'échantillon, mélangés en continu sous agitations à 50 tr/mn dans un jar test à température ambiante (Figure IV-17). L'oxydation a été effectuée en procédant comme suit :

- Le pH est ajusté à 3, valeur optimale selon (GilPavas et al., 2017) (Xiao et al., 2017) (Kušić et al, 2007) (Kuo, 1992)) par l'ajout de l'acide sulfurique (H_2SO_4 6M).

-Une solution mère de 1mmole de $FeSO_4$ est préparée avec des quantités adéquates correspondantes à des différentes concentrations sont lentement mélangées avec des doses appropriées de H_2O_2 (34,5-36,5%)

- Des échantillons sont prélevés à des intervalles réguliers de temps avec un ajout d'une quantité d'oxyde de calcium (CaO) pour augmenter le pH de la solution jusqu'à ≈ 8 . La solution est ensuite centrifugée à 5000 tr/mn pendant 10 mn.



Figure 0-17 : Procédé d'oxydation Fenton de l'effluent textile

L'élimination de H_2O_2 résiduel est nécessaire, par ajout du dioxyde de manganèse (MnO_2) sous agitation à 100 tr/mn pendant 30 mn, avant la mesure de la DCO qui peut réagir avec les bichromates (Cr^{2+}) lors du dosage de cette dernière. La solution est ensuite centrifugée et filtrée à $0.45 \mu m$ (Figure IV-18).



Figure 0-18 : Elimination du H_2O_2 résiduel après l'oxydation fenton

Plusieurs études ont mis en évidence l'importance des différents facteurs tels que le pH, les concentrations du H_2O_2 et du Fe (II), le temps de réaction et aussi les rapports $[Fe(II)]/[H_2O_2]$, $[COD]/[H_2O_2]$ sur le rendements de dégradation de l'oxydation fenton (Blanco et al., 2012)(Blanco et al., 2014). Dans ce contexte, nous avons déterminé l'influence de quatre paramètres sur la cinétique d'élimination des différents indicateurs de pollution, à savoir: la concentration initiale du Fe^{2+} , la concentration initiale de H_2O_2 , et le temps de réaction. Il est important d'optimiser ces paramètres pour diminuer le coût du traitement d'une part et rendre plus efficace le procédé d'autre part (diminuer les quantités de réactifs à ajouter en solution pour un meilleur abattement du COT).

IV.2.2.3.2 Influence de la concentration de H₂O₂ et du rapport [H₂O₂]/[COD]

Le paramètre le plus important dans le procédé d'oxydation Fenton est la concentration du peroxyde d'hydrogène, nous avons essayé de déterminer la concentration optimale du peroxyde d'hydrogène pour améliorer l'efficacité du procédé Fenton. En augmentant la concentration du H₂O₂, la capacité d'oxydation et l'efficacité du procédé augmentent également. Cependant, la dose à appliquer devrait être adaptée à la quantité de contaminants organiques dans l'effluent. Selon la littérature, le rapport optimal [H₂O₂]/[DCO]≈2 (Bianco et al., 2011) (Ilhan et al., 2016), car une concentration de H₂O₂ moins que nécessaire réduira le niveau d'efficacité, tandis qu'une concentration excessive augmente les coûts opérationnels. Par conséquent, l'optimisation de la concentration de H₂O₂ est d'une importance capitale dans le processus d'oxydation.

Trois essais ont été effectués en modifiant la concentration d'H₂O₂ (15; 20; 25 mmol) qui correspondent à des rapports [H₂O₂]/[DCO]≈ 2; 3; 4 respectivement avec une concentration de Fe²⁺= 2mmol à des intervalles réguliers de temps. Les résultats d'élimination des indicateurs de pollution (DCO, COT, turbidité et couleur) sont représentés dans la figure IV-19.

D'après les différents graphes de la figure IV-19, on peut clairement constater qu'avec l'augmentation de la concentration de peroxyde d'hydrogène, l'efficacité de la dégradation augmente pour les différents indicateurs de pollution. La concentration optimale du peroxyde d'hydrogène est de 25mmol avec une concentration de Fe²⁺=2mmol à pH=3 pour un temps de réaction optimal de 60mn. En effet l'augmentation graduelle de la concentration du peroxyde d'hydrogène permet la production d'une quantité plus élevée des radicaux hydroxyles nécessaires à l'oxydation de la matière organique (Bouafia, 2010) pour une concentration correspondante à un rapport [H₂O₂]/[DCO]≈4 pour notre effluent textile.

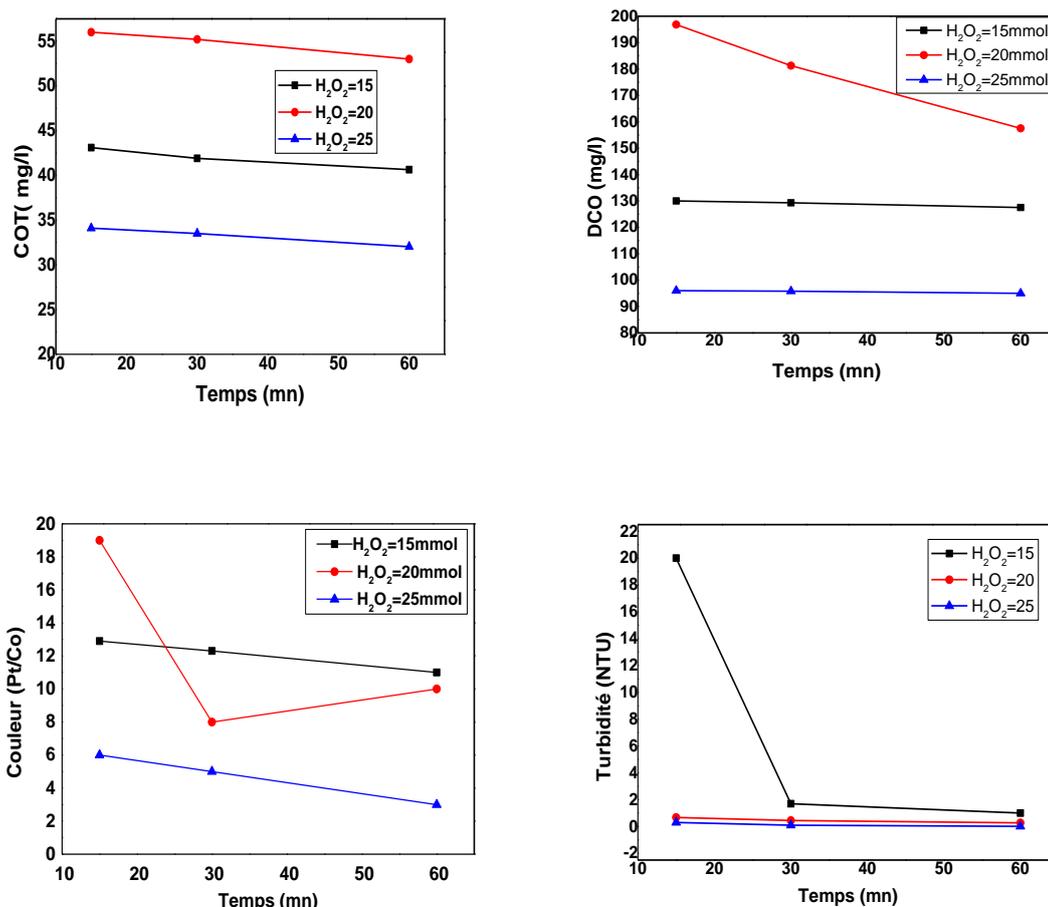


Figure 0-19 : Cinétique d'élimination des différents indicateurs de pollution à différents concentration de H₂O₂ ([Fe²⁺]= 2 mmol ; pH=3)

IV.2.2.3.3 Influence de la concentration de Fe²⁺ et du rapport [H₂O₂]/[Fe²⁺]

Dans la réaction rédox, le rapport Fe²⁺ aide à former des radicaux OH•, aussi important que le H₂O₂. La concentration du Fe²⁺ joue un rôle très important dans le processus d'oxydation Fenton ainsi le rapport de concentration des réactifs [H₂O₂]/[Fe²⁺] est un facteur important sur l'efficacité du processus de minéralisation des polluants organiques. Une augmentation de la concentration en fer accélère la cinétique de la réaction sans influencer le rendement et une augmentation de la concentration en H₂O₂ entraîne une augmentation de l'efficacité de dégradation sans influencer la cinétique. Ainsi une augmentation de la concentration des deux réactifs peut donc entraîner une dégradation optimale avec une cinétique rapide.

Trois concentrations en Fe²⁺ ont été testées: 2, 4 et 6 mmol avec la concentration de [H₂O₂] optimisée et égale à 25mmol correspondantes à des rapports [Fe²⁺]/[H₂O₂] ≈ (0.08, 0.16, 0.24) et un temps de réaction de 60 mn.

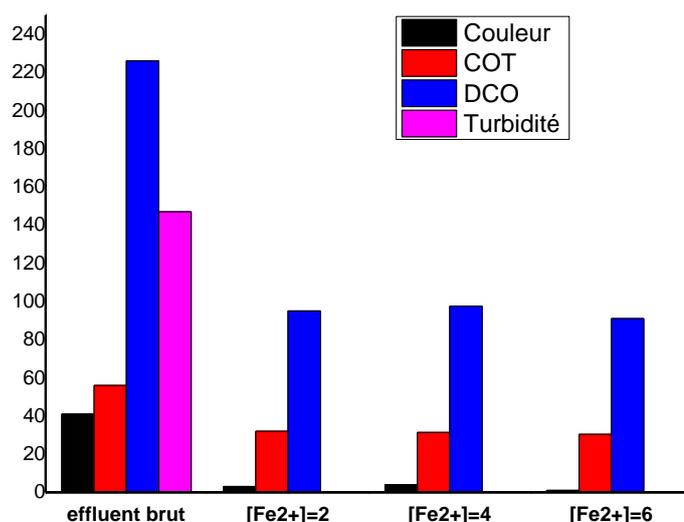


Figure 0-20 : Influence de la $[Fe^{2+}]$ sur l'abattement des différents indicateurs de pollution ($[H_2O_2]= 25$ mmol, pH= 3, t= 60 mn)

L'analyse comparative de l'influence des concentrations des ions Fe^{2+} sur l'abattement des différents indicateurs de pollution (Figure IV-20) montre une élimination presque totale de la couleur et de la turbidité et une diminution de plus de 50% de COT et de DCO. Ces résultats sont presque identiques pour les différentes concentrations de Fe^{2+} . Dans le but de minimiser l'utilisation des substances chimiques qui pollueront les cours d'eaux et diminuer le coût du procédé, la concentration optimale de $Fe^{2+}=2$ mmol est prise en considération.

IV.2.2.3.4 Rendement de l'oxydation Fenton

L'étape de l'oxydation Fenton a permis une épuration totale de couleur et de turbidité de l'effluent avec un rendement de 93 et 100% respectivement et un abattement de 58% de DCO et 39 % de COT (Tableau IV-9).

Tableau 0-9 : Paramètres physico-chimiques de l'effluent avant et après oxydation Fenton

Paramètre	Avant oxydation Fenton	Après oxydation Fenton	R%
pH	8,2	8	/
Conductivité (mS/cm)	6,24	7.30	/
Turbidité (NTU)	41	0	100%
Couleur (Pt/Co)	41	3	93%
COT (mg/l)	56,20	32	43%
DCO (mg/l)	226,25	95	58%

IV.2.2.4 Procédé Hybride inverse

Un autre essai de procédé hybride a été testé et il se présente schématiquement comme suit:

Coagulation -Floculation	<ul style="list-style-type: none"> • $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18\text{H}_2\text{O}$ pendant 5 mn à 120 tr/mn • 40 tr/mn pendant 30 mn • Décantation pendant 40 mn
Oxydation fenton	<ul style="list-style-type: none"> • 25 mmol H_2O_2, $\text{Fe}^{2+}=2$ mmol, temps de réaction 60 mn • centrifugation ; pH=3
Adsorption	<ul style="list-style-type: none"> • 1g/l pendant 1h ; pH=3 • ajout de CaO pH=8 • centrifugation

Les résultats des trois étapes de traitement sont présentés dans le tableau IV-10

Tableau 0-10 Paramètres physico-chimiques et rendement de l'effluent avant et après le procédé hybride inverse

	Après Coagulation floculation			Après Oxydation Fenton		Après Adsorption		Effluent après le procédé Hybride	
	Effluent brut	Valeur	R%	Valeur	R%	Valeur	R%	Valeur	R% du procédé
Turbidité NTU	40	3.52	91.4%	0.2	100%	7	↑	7	82.5%
Couleur Pt/CO	191	70	80%	94	↑	0	100%	0	100%
COT mg/l	109.77	96.6	12%	51	49.5%	29.3	42.5%	29.3	73%
DCO mg/l	487.5	330	32.3%	158	52%	87.5	48.4%	87.5	82%

Avec l'inversion des étapes du procédé hybride en appliquant l'oxydation Fenton avant l'adsorption, nous avons remarqué une légère augmentation du rendement qui n'a pas une réelle influence sur le choix de la disposition des étapes du procédé.

Par ailleurs en remarque une nette amélioration du rendement de l'adsorption qui augmente de 40% à 42.5% d'élimination du COT et de 31.5% à 48.4% d'élimination de la DCO. Cela peut être expliqué par la dégradation de la matière organique par l'oxydation Fenton qui devient plus facilement adsorbable par la silice mésoporeuse SM.

D' autre part en comparant les rendements de l'oxydation Fenton et qui constitue de nos jours une méthode efficace permettant de lutter contre les micropolluants organiques présents dans les effluents industriels avec les rendements de l'adsorption obtenus par la silice mésoporeuse SM (Tableau IV-11), nous pouvons conclure que notre matériau est très efficace pour le traitement de l'effluent textile

IV.2.2.5 Efficacité du procédé Hybride

Le meilleur résultat du traitement de l'effluent textile par le procédé hybride est présenté dans la figure IV-21

Les données globales ont montré que le processus combiné conduit à une réduction presque complète de turbidité et de couleur avec une élimination de 82 et 73% de DCO et COT

respectivement. D'autre part, une comparaison de valeurs obtenues avec les normes algériennes en matière d'eau d'irrigation (Tableau IV-11) montre l'efficacité du procédé hybride pour le traitement de l'effluent industriel textile, et que l'effluent traité peut être réutilisé dans l'irrigation.

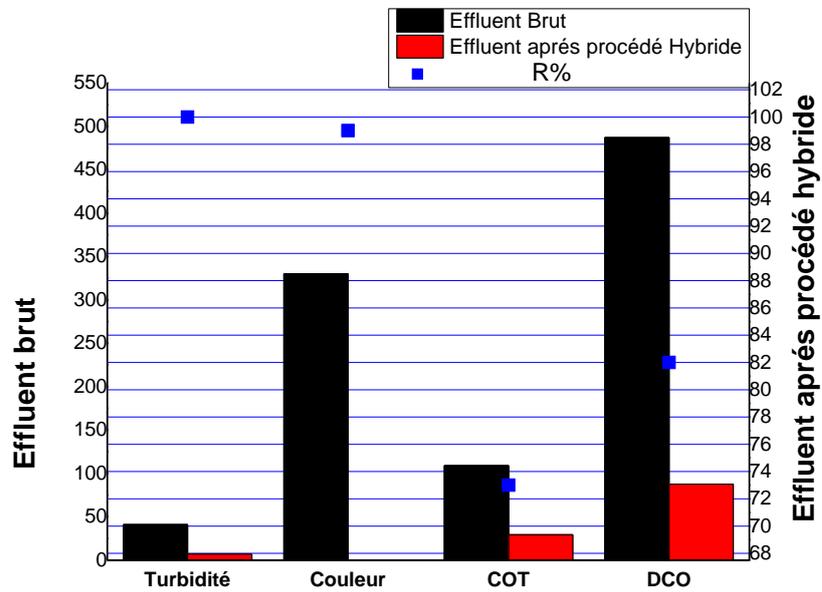


Figure 0-21: Rendement du procédé hybride

Tableau 0-11 Comparaison des caractéristiques physico-chimiques de l'effluent textile traité avec les normes algériennes en matière d'eau d'irrigation

Paramètre	Effluent Brut	Effluent après traitement	Normes algériennes en matière d'eau d'irrigation Concentration maximal Admissible (Algérienne & Environnement, 2014)
pH	10.7	8	$6.5 \leq \text{pH} \leq 8.5$
MES mg/l	122	11	30
ECdS/m	0,0496	0,0098	3
DBO₅	141	/	30
DCO mg/L	487,5	87,5	90
NO³⁻ mg/L	4.82	7,51	30
Cadmium	0,26 ppb	/	0,05 mg/L
Chrome	0,244 ppb	0,193	/
Cuivre	0,247 ppb	0,423	5 mg/L
Fer	0,243 ppb	/	20 mg/L
Plomb	0,245 ppb	/	10 mg/L
Manganèse	0,246 ppb	/	10 mg/L
Nickel	251,100 ppb	/	2,0 mg/L
Zinc	0,243 ppb	0,527	10 mg/L
Aluminium	229,300 ppb	0,327	5 mg/L
Arsenic	270,100 ppb	0,482	0,1 mg/L
Bore	7,520 ppb	0,212	2,0 mg/L

IV.3 Références bibliographiques

- Abouzaid, A., Mouzdahir, A., & LHadi, el kbir. (2005). Traitement d'effluents de l'industrie textile par combinaison de procédés de coagulation-floculation-nanofiltration. 15–19.
- Acisli, O., Khataee, A., Karaca, S., & Sheydaei, M. (2016). Modification of nanosized natural montmorillonite for ultrasound-enhanced adsorption of Acid Red 17. *Ultrasonics Sonochemistry*, 31, 116–121.
- Aguayo-Villarreal, I. A., Hernandez-Montoya, V., Rangel-Vazquez, N. A., & Montes-Moran, M. A. (2014). Determination of QSAR properties of textile dyes and their adsorption on novel carbonaceous adsorbents. *Journal of Molecular Liquids*, 196, 326–333.
- Ajbary, M., Santos, A., Morales-Flórez, V., & Esquivias, L. (2013). Removal of basic yellow cationic dye by an aqueous dispersion of Moroccan stevensite. *Applied Clay Science*, 80–81, 46–51. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.05.011>
- Algerienne, N., & Environnement, P. D. E. L. (2014). Normes algérienne.
- Atrous, M., Sellaoui, L., Bouzid, M., Lima, E. C., Thue, P. S., Bonilla-Petriciolet, A., & Ben Lamine, A. (2019). Adsorption of dyes acid red 1 and acid green 25 on grafted clay: Modeling and statistical physics interpretation. *Journal of Molecular Liquids*, 294, 111610. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111610>
- Attallah, M. F., Ahmed, I. M., & Hamed, M. M. (2013). Treatment of industrial wastewater containing Congo Red and Naphthol Green B using low-cost adsorbent. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(2), 1106–1116. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-0947-4>
- Bianco, B., De Michelis, I., & Vegliò, F. (2011). Fenton treatment of complex industrial wastewater: Optimization of process conditions by surface response method. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2–3), 1733–1738.
- Blanco, J., Torrades, F., De la Varga, M., & García-Montaño, J. (2012). Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse. *Desalination*, 286, 394–399. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.11.055>
- Blanco, J., Torrades, F., Morón, M., Brouta-Agnés, M., & García-Montaño, J. (2014). Photo-Fenton and sequencing batch reactor coupled to photo-Fenton processes for textile wastewater reclamation: Feasibility of reuse in dyeing processes. *Chemical Engineering Journal*, 240, 469–475. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.101>
- Bouafia, S. C. (2010). Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton. Application à la dépollution des rejets industriels Autre. Université Paris-Est; Université Saad Dahlab de Blida (Algérie), 2010. Français).

- Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L., Morin-crini, N., Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L., & Conventional, N. M. (2019). Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17(1), 195–213.
- Elmoubarki, R., Mahjoubi, F. Z., Tounsadi, H., Moustadraf, J., Abdennouri, M., Zouhri, A., El Albani, A., & Barka, N. (2015). Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Water Resources and Industry*, 9, 16–29. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2014.11.001>
- Ghaly, A., Ananthashankar, R., Alhattab, M., & Ramakrishnan, V. (2014). Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 05(01), 1–19.
- GilPavas, E., Dobrosz-Gómez, I., & Gómez-García, M. Á. (2017). Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*, 191, 189–197. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.01.015>
- Gómez, J. M., Galán, J., Rodríguez, A., & Walker, G. M. (2014). Dye adsorption onto mesoporous materials: pH influence, kinetics and equilibrium in buffered and saline media. *Journal of Environmental Management*, 146, 355–361.
- Guesh, K., Mayoral, Á., Márquez-Álvarez, C., Chebude, Y., & Díaz, I. (2016). Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ supported on zeolites tested in real wastewaters from the textile industry of Ethiopia. *Microporous and Mesoporous Materials*, 225, 88–97.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 76(4), 822–827. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450760419>
- Ilhan, F., Yetilmezsoy, K., Kabuk, A. H., Ulucan, K., Coskun, T., & Akoglu, B. (2017). Evaluation of operational parameters and its relation on the stoichiometry of Fenton's oxidation to textile wastewater. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 23(1), 11-19.
- Jaycock, M.J., Parfitt, G.D., 1981. *Chemistry of Interfaces*. Ellis Horwood Ltd., Onich- ester.
- Khan, T. A., Khan, E. A., & Shahjahan. (2015). Removal of basic dyes from aqueous solution by adsorption onto binary iron-manganese oxide coated kaolinite: Non-linear isotherm and kinetics modeling. *Applied Clay Science*, 107, 70–77.
- Khattari, S. D., & Singh, M. K. (2009). Removal of malachite green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption. *Journal of hazardous materials*, 167(1-3), 1089-1094. Kuo, W. G. (1992). Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Research*, 26(7), 881–886. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(92\)90192-7](https://doi.org/10.1016/0043-1354(92)90192-7)

- Qiu, H., Lv, L., Pan, B. C., Zhang, Q. J., Zhang, W. M., & Zhang, Q. X. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-Science A*, 10(5), 716-724.
- Sahai, N. (2002). Is silica really an anomalous oxide? Surface acidity and aqueous hydrolysis revisited. *Environmental Science and Technology*, 36(3), 445-452.
- Santos, S. C. R., Oliveira, Á. F. M., & Boaventura, R. A. R. (2015). Bentonitic clay as adsorbent for the decolourisation of dyehouse effluents. *Journal of Cleaner Production*, 126, 667-676.
- Senthilkumar, S., Kalaamani, P., Porkodi, K., Varadarajan, P. R., & Subburaam, C. V. (2006). Adsorption of dissolved Reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste. *Bioresource Technology*, 97(14), 1618-1625. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.08.001>
- Shukla, P., Wang, S., Sun, H., Ang, H. M., & Tadé, M. (2010). Adsorption and heterogeneous advanced oxidation of phenolic contaminants using Fe loaded mesoporous SBA-15 and H₂O₂. *Chemical Engineering Journal*, 164(1), 255-260. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.061>
- Thue, P. S., Sophia, A. C., Lima, E. C., Wamba, A. G. N., de Alencar, W. S., dos Reis, G. S., Rodembusch, F. S., & Dias, S. L. P. (2018). Synthesis and characterization of a novel organic-inorganic hybrid clay adsorbent for the removal of acid red 1 and acid green 25 from aqueous solutions. *Journal of Cleaner Production*, 171, 30-44. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.278>
- Verma, A. K., Dash, R. R., & Bhunia, P. (2012). A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*, 93(1), 154-168.
- Xiao, X., Sun, Y., Sun, W., Shen, H., Zheng, H., Xu, Y., Zhao, J., Wu, H., & Liu, C. (2017). Advanced treatment of actual textile dye wastewater by Fenton-flocculation process. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 95(7), 1245-1252.

Conclusion générale

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet SETPROpER “**Sustainable industrial Treatment PROcesses of Effluents for Reuse of water in agriculture**”, un projet européen ERA-NET MED de coopération entre les pays européens et méditerranéens.

La première partie du travail est une contribution à la synthèse de la silice mésoporeuse SM en utilisant le kaolin DD3 et les copolymères type pluronic : P123 (EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀) et L35 (EO₁₁-PO₁₆-EO₁₁) comme agents structurants afin d’étudier l’influence du type du structurant et la longueur de la chaîne sur l’évolution structurale et texturale du matériau mésoporeux. Nous avons pu mettre en exergue l’intérêt du kaolin DD3 utilisé comme source de silice dans la synthèse de la silice mésoporeuse.

Les matériaux mésoporeux préparés ont été caractérisés par DRX et MET et ont confirmé l’obtention de structures relativement désordonnées avec une texture de pores à différents diamètres. Entre autre, l’adsorption et la désorption d’azote montre une augmentation de la surface spécifique et qui a atteint 182 m²/g pour la SM_{P123} en la comparant avec celle du matériau de départ le kaolin DD3.

L’évaluation des performances d’adsorption de la silice mésoporeuse SM_{L35} a été testée d’abord dans l’adsorption du colorant Acid Red 337(AR337) ensuite dans le traitement d’un effluent textile réel par un procédé hybride.

L’adsorption du colorant Acid Red 337 est favorable dans un milieu acide à pH=2 et l’augmentation de la concentration initiale du colorant de 10 à 200 mg/L entraîne une augmentation de la capacité d’adsorption. D’autre part, l’augmentation de la dose de SM_{L35} de 0,2 à 1 g entraîne une diminution des valeurs de quantité d’adsorption Q_{max} de 36 mg/g à 16,34 mg/g. Dans cette étude, l’adsorption de AR337 sur SM_{L35} est endothermique ainsi la cinétique d’adsorption, elle est de pseudo-second ordre.

La deuxième partie de l’application dans l’adsorption sur SM_{L35}, nous avons étudié la faisabilité d’un procédé hybride qui combine trois méthodes de traitement des eaux usées industrielles de type textiles .Il s’agit de combiner entre: une coagulation-floculation comme prétraitement, l’adsorption en utilisant la silice mésoporeuse préalablement synthétisée et l’oxydation fenton.

Le prétraitement par coagulation-floculation de l'effluent réel, après optimisation de la dose du coagulant, a permis une élimination de la couleur et de la turbidité de 80 et 91.4% due au processus de floculation et de sédimentation de la matière en suspension (MES).

Ensuite, nous avons procédé à l'adsorption de l'effluent prétraité sur la SM_{L3} en optimisant deux paramètres d'adsorption : le temps de contact (60 mn) et dose de l'adsorbant (1g) de SM_{L35} . Ces deux paramètres optimisés ont permis un abattement de 31.9% de DCO, de 40% de COT et de 39% de couleur.

Après traitement de l'effluent par coagulation floculation suivie d'une adsorption sur SM_{L35} , le traitement de l'effluent a été suivi par une oxydation Fenton. Après optimisation des différents paramètres influençant l'oxydation fenton à savoir la concentration de H_2O_2 et la concentration des cations Fe^{2+} ainsi que les rapports des concentrations $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$, H_2O_2/DCO , le traitement par oxydation fenton a permis une épuration totale de couleur et de turbidité de l'effluent avec un rendement de 93 et 100% respectivement et un abattement de 58% de DCO et 39 % de COT.

D'autre part, la comparaison des paramètres physico-chimiques obtenus avec ceux des normes algériennes en matière d'eau d'irrigation montre l'efficacité du procédé hybride pour le traitement de l'effluent industriel textile, et que l'effluent traité peut être réutilisé dans l'irrigation.

Les essais du procédé hybride dans le traitement de l'effluent réel textile par une silice mésoporeuse SM synthétisée à partir du kaolin DD3 ont donné des résultats intéressants et prometteurs. Ce résultat amène au bon nombre de perspectives :

- Le mode de synthèse de la silice mésoporeuse devra être optimisé afin d'avoir une structure régulière d'un mésoporeux. La nature du surfactant, sa longueur de chaîne, la température de synthèse, le pH sont des paramètres importants dans la synthèse d'un mésoporeux et nécessitent une optimisation.
- Le procédé hybride de traitement de l'effluent textile réel devrait être évolué à d'autres processus comme la photo catalyse pour un meilleur traitement dans le but de réutilisation dans l'irrigation.
- L'étude sera étendue aux effluents pharmaceutiques pour une grande efficacité de la silice mésoporeuse utilisée comme adsorbant.

ANNEXE