

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

Faculté de Technologie
département de Génie de procédé



Mémoire de Master

Présenté par :

AKKOUCHE SLIMANE

FILIERE : Industries Pétrochimiques

OPTION : Génie pétrochimique

INTITULE

**Effet de différents paramètres sur l'adsorption du colorant
par matériaux synthétisé par voie hydrothermale**

Soutenu le 28 /09 / 2022 devant le jury :

Nom et Prénom	Grade	
MERIGUI Khaled,	MAA	Président
BRAHIMI Djamila	MCB	Examineur
BENCHIKH Imen	MCB	Encadreur

Promotion : septembre 2022

Remerciements

*Nous remercions **DIEU** tout puissant qui nous a donnés le courage, la force et la volonté pour réaliser ce modeste travail ;*

Je remercie très sincèrement ma chère mère qui m'a soutenu tout au long de ma vie ;

Je remercie sincèrement les membres de jury, le Président : MERIGUI KHALED et l'examineur Madame BRAHIMI DJAMILA ayant acceptés d'évaluer ce travail ;

Je remercie aussi ma promotrice BENCHIKHE IMANE

Je remercie chaleureusement Monsieur MAHDJOUBI HADJ AISSA pour sa disponibilité à toute épreuve, pour sa gentillesse et sa patience, pour ses orientations et ses remarques fructueuses et ses conseils. Tout mon respect et mon gratitude, merci.

SELIMANE ;

Remercîment

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Liste des symboles

Table des matières

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I [Etude Bibliographique]

I.1 Zéolithes.....	2
I.2 Zéolithe ZSM-5 (MFI)	2
I.2.1 Synthèse des zéolithes	3
I.3 Silicalite-1 de type MFI.....	5
I.3.1 Synthèse des silicalites	6
I.3.2 Silicalite-1 incorporée au cobalt (CoS-1)	6
I.3.3 Silicalite-1 incorporée au fer (FeS-1):.....	7
I.3.4 Silicalite-1 incorporée au zinc (ZnS-1) :	7
I.4 Généralités sur les colorants	8
I.4.1 Historique des colorants:	8
I.4.2 Définition des colorants:.....	9
I.4.3 Classification des colorants :	10
I.4.4 Application des Colorants :	12
I.5 Généralités sur ROUGE CONGO.....	12

Chapitre II [Techniques expérimentales de caractérisation et méthodologie]

II.1 Spectroscopie Infra Rouge (IR).....	14
II.1.1 Diffraction de rayons X	16
II.2 Spectroscopie UV-Vis.....	17

Chapitre III Synthèse de métalosilicate type MFI ; oxydation du colorant azoïque Rouge Congo

III.1 Méthode de synthèse de quelques métalloaluminosilicates cristallisés par synthèse directe	19
---	----

III.2 Sources des produits chimiques utilisées	19
III.2.1 Sources de silicium.....	19
III.2.2 Sources d'aluminium	20
III.2.3 Autres sources d'éléments menant à la synthèse des zéolithes	20
III.3 Agents structurants.....	20
III.4 Protocoles de synthèses hydrothermales de zéolithes	21
III.4.1 Synthèses classiques.....	21
III.4.2 Synthèses en milieu basique	21
III.4.3 Synthèses en milieu Fluorure.....	22
III.4.4 Calcination des échantillons	22
III.5 Méthode de synthèse de quelques métalloaluminosilicates cristallisés par synthèse directe	22
III.5.1 Synthèses des métalosilicalites [Co]S-1, [Fe]S-1, [Zn]S-1 et caractérisations	22
III.5.2 Diffraction de rayons X de [Co] S-1, [Fe] S-1 et [Zn] S-1	23
III.5.3 Spectroscopie FTIR [Co] S-1, [Fe] S-1, [Cu] S-1.....	24
III.5.4 Spectroscopie UV-Vis des matériaux [Co] S-1, [Fe] S-1 et [Zn] S-1	25
III.5.5 L'identification des sites isolés de M dans M-silicalite-1	25
III.6 Propriétés physico-chimiques du Rouge Congo.....	27
III.7 Dégradation des colorants azoïques.....	27
III.8 Procédés d'oxydation	28
III.8.1 Protocol de la réaction d'oxydation du Rouge Congo.....	28
III.9 Préparation de la solution (Rouge Congo)	29
III.9.1 Etude de l'effet des différents paramètres sur l'oxydation du Rouge Congo	29
III.9.2 Effet de la concentration de peroxyde	29
III.9.3 Effet du volume d'O ₂ dégagé pendant l'élimination du colorant au cours de l'oxydation.....	31
III.9.4 Effet de la vitesse d'agitation sur l'oxydation du Rouge Congo.....	32
Conclusion général	33
Références bibliographique	

Liste des figures

<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Figure I-1 : Tétrahèdre TO_4	2
Figure I-2 : Représentation de la structure de la zéolithe MFI	3
Figure I-3 : Représentation schématique du mécanisme proposé par Burkett et Davis pour la synthèse de la zéolithe Silicalite-1 (MFI)	4
Figure I-4 : a : anneau 10 chaîsons. Viewed long (courtoisie IZA) b : Double 5 anneau pour zéolithe MFI formant la structure pentasil [de canal rectiligne 10 anneau]	5
Figure I-5 : La description schématique des environnements de coordination des ions de fer dans le matériau	7
Figure I-6 : Représentation schématique des voies de synthèse type MFI	8
Figure I-7 : Structure des colorants azoïques	10
Figure I-8 : Structure des colorants triphénylméthanes	11
Figure I-9 : Structure des colorants indigoïdes	11
Figure I-10 : Structure des colorants xanthènes	11
Figure I-11 : Structure des colorants anthraquinoniques	12
Figure II-1 : Appareil de la spectroscopie de l'IR	14
Figure II-2 : Spectre de l'infrarouge des nano-silicalite-1	15
Figure II-3 : Image de l'appareil diffractomètre Brüker AXS D8	16
Figure II-4 : Diffractogramme de la zéolithe ZSM-5 type MFI	17
Figure II.5 : Appareil de l'UV-VIS	18
Figure II.6 : Spectre UV-Vis de MS-1	18
Figure III-1 : Autoclave de 40 ml et sa chemise en Téflon	21
Figure III-2 : Diffractogrammes des zéolithes M-silicalite -1	23
FigureIII-3 : Spectres FT-IR des zéolithes [Co] S-1, [Fe] S-1, [Zn] S-1	24
FigureIII-4 : Les spectres UV-Visible des zéolithes [Co] S-1, [Fe] S-1 et [Zn] S-1	25
FigureIII-5 : La description schématique de coordination des ions métal M= Fe, Co, Cu, dans type MFI	26
FigureIII-6 : Schéma proposé pour le mécanisme de formation du M-Silicalite-1	26

Liste des figures

Titre	Page
<i>Figure III-7 : Montage du milieu réactionnel d'oxydation du ROUGE CONGO</i>	29
<i>Figure III-8 : Effet du volume de H₂O₂ sur la dégradation catalytique de Rouge Congo</i>	30
<i>Figure III-9 : Le volume de O₂ dégagé au cours de l'oxydation</i>	31
<i>Figure III-10 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'oxydation du colorant Rouge Congo</i>	32

Liste des tableaux

Titre	Page
<i>Tableau I-1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante</i>	9
<i>Tableau I-2 : Principales caractéristiques physico-chimiques du colorant RC</i>	13
<i>Tableau II-1 : Structure des vibrations structurelles insensibles des</i>	15
<i>Tableau II-2 : Structure des vibrations sensibles des zéolithes</i>	15
<i>Tableau III-1 : Composition Massique et densité des différentes sources de silicium utilisé</i>	19
<i>Tableau III-2 : Caractéristiques des différentes sources d'aluminium utilisées</i>	20
<i>Tableau III-3 : Autres sources d'éléments menant à la synthèse de zéolithes</i>	20
<i>Tableau III-4 : Agents structurants appliqués à la synthèse de zéolithes</i>	20
<i>Tableau III-5 : Propriétés Chimiques et Physiques de Rouge Congo</i>	27

Liste des abréviations

Al : aluminium

Cu : cuivre

CuCl₂ : chlorure de cuivre

DRX : diffraction de rayon x

FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

ICDD: International centre for diffraction Data

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry (Union Internationale de la

IZA : International Zeolite Association (Association Internationale des Zéolithes)

K⁺ : potassium

KOH : Hydroxyde de potassium

LTA : Zéolithe Linde Type A (Code structural de la zéolithe)

MFI : Mobil five

Na : sodium

NaOH : Hydroxyde de sodium

NH₄F : fluorure d'ammonium

SBU: Secondary building unit

MEB : Microscopie électronique à balayage

Si : silicium

TEOS : tétraéthoxysilane

TMAOH•5H₂O : Hydroxyde de tétraméthylammonium pentahydraté,

TPABr : Bromure de tétrapropylammonium

TPAOH : Hydroxyde de tétrapropylammonium

UV : ultra-violet

XRF : Fluorescence des rayons X

ZSM-5 : zeolite socony mobile-5

Introduction générale

Introduction générale

Les zéolithes sont des matériaux poreux cristallisés constitués de cavités et de canaux de taille moléculaire. Cette porosité contrôlée, associée à leur acidité de Brønsted et à leur stabilité thermique, elles appartiennent à la famille des tectosilicates et leur structure cristalline tridimensionnelle résulte de l'enchaînement de tétraèdres TO_4 à sommets oxygénés communs. Dans les différents types structuraux le rapport Si/Al peut varier d'un à l'infini, ainsi plusieurs compositions de zéolithes isomorphes sont possibles. Mais le silicium et l'aluminium peuvent aussi être remplacés par des éléments tels que le germanium [1], [2] ou le gallium [1], [3], [4] respectivement. Par ailleurs, d'autres éléments tels que Ti [5], [6], [7] peuvent être présents en quantité limitée et inférieure à 2% en masse.

Les paramètres de synthèse étudiés sont la température et la durée des étapes de synthèse (mûrissement et vieillissement), les conditions d'agitation (statique ou agité), l'ajout de sel (NH_4F), le mode de chauffage utilisé pendant le vieillissement (la deuxième étape de synthèse).

Ce travail est structuré en trois chapitres.

Le premier chapitre présente les matériaux microporeux zéolithes : un rappel historique sur les matériaux microporeux et plus particulièrement sur type MFI, Le mécanisme de formation de ce matériau type MFI sera par la suite présenté.

Le deuxième chapitre décrit les appareils utilisés pour analyser des matériaux et, ainsi que les principes et conditions expérimentales des différentes techniques de caractérisation utilisées lors de ce travail.

Le troisième chapitre est articulé sur une l'oxydation du Rouge Congo à température ambiante $25^\circ C$ à la présence de H_2O_2 comme oxydant et catalyseur hétérogène L'effet de différents paramètres expérimentaux sur la dégradation de colorant sera discuté.

Enfin, dans une conclusion générale, les principaux résultats ainsi que les perspectives de ce travail de mémoire seront présentés

Chapitre I Etude Bibliographique

I.1 Zéolithes

Les zéolithes sont un groupe de matériaux nanostructurés qui attribuent un classement aux différentes familles de matériaux poreux [1]. Il existe des solides microporeux caractérisés par une taille de pores inférieure à 2 nm, des solides mésoporeux dont la structure organisée présente des ouvertures de pores comprises entre 2 et 50 nm et les matériaux macroporeux se caractérisent par une taille de pores supérieure à 50 nm.

Les zéolithes appartiennent à la famille des tectosilicates, leur structure cristalline tridimensionnelle résulte de l'agencement de tétraèdres TO_4 (figure I.1) (« T » étant un atome à coordinence tétraédrique représentant généralement les éléments Si et Al). Deux tétraèdres adjacents sont liés par un atome d'oxygène et peuvent s'organiser de nombreuses façons qui sont autant de topologies de charpente différentes. Le rapport Si/Al est nécessairement supérieur ou égal à 1[2], mais peut atteindre l'infini dans le cas des zéolithes purement siliciques aussi appelées zéosils.

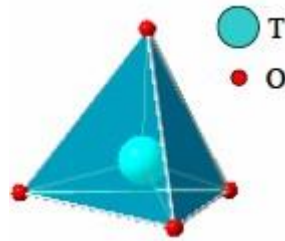


Figure I-1 : Tétraèdre TO_4 .

La formule chimique d'une zéolithe peut s'écrire de la façon suivante :



avec $0 \leq x \leq 0,5$ et $n = 1$ ou 2 pour un cation M respectivement monovalent ou divalent.

Les zéolithes sont nommées sur la base de trois codes de structure de lettre représentant leur type de cadre spécifique (structure). En Décembre 2013, 217 structures zéolithiques avec de multiples compositions, ont été synthétisées avec succès [3]. L'Association Internationale des Zéolithes (IZA) attribue un code à trois lettres pour chaque type de zéolithes. Les codes sont adaptés suivant l'arrangement des unités tétraédrique de base [4, 5].

I.2 Zéolithe ZSM-5 (MFI)

Le type structural **MFI** (**Mobil Five**) est apparu pour la première fois en 1972 lors de la synthèse de la zéolithe ZSM-5 aluminosilicique (Zeolite Socony Mobil n°5) rendue possible grâce à l'introduction du cation tétrapropylammonium comme agent structurant au sein du milieu

réactionnel [7]. Cinq ans plus tard, l'Union Carbide Corporation revendique une zéolithe isostructurale mais purement silicique nommée Silicalite-1[8]. Ces deux zéolithes sont les représentant du type structural **MFI** mais la substitution isomorphique des éléments de la charpente Si et Al par des atomes de degré d'oxydation III ou IV (Ti, Ge, B, Fe) a permis le développement de nombreux matériaux zéolithiques de type **MFI**. La structure est caractérisée par l'existence de deux systèmes interconnectés de canaux dont les sections sont des anneaux de 10 atomes d'oxygène (Figure I-2-a), la Figure I-2(b) montre un schéma des réseaux poreux et des différents sites d'adsorption.

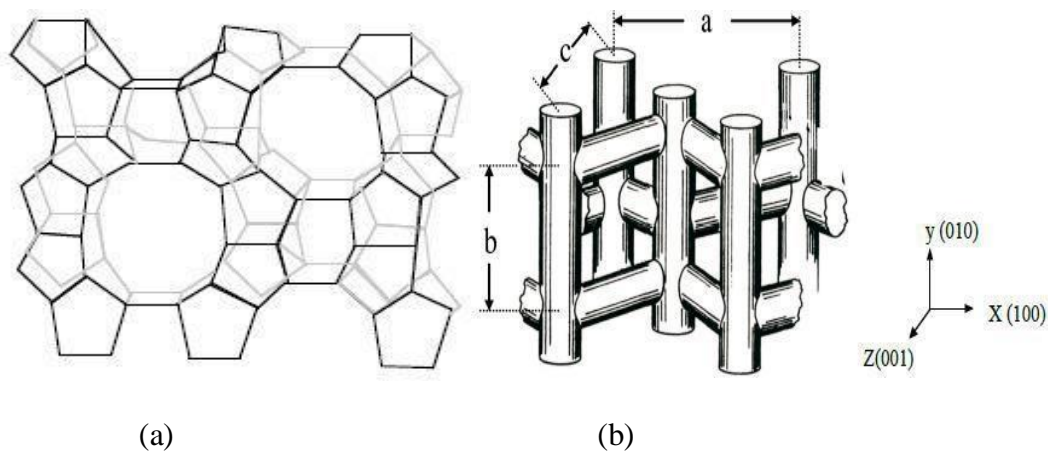


Figure I-2 : Représentation de la structure de la zéolithe MFI (a [9] et b [10]).

I.2.1 Synthèse des zéolithes

Des recherches approfondies dans le domaine de la synthèse faisant varier les températures et les temps de synthèse. Il est possible d'obtenir des cristaux de zéolithe allant du nanomètre à quelques centimètres. En modifiant la composition du mélange réactionnel, on obtient différentes zéolithes avec diverses propriétés [11]. Des zéolithes peuvent être synthétisées à basse température avec une pureté élevée, en contrôlant sa composition, ses propriétés physicochimiques, sa structure cristalline [12, 13]. Bien que la zéolithe a été utilisée le plus souvent sous la forme de poudres, les actes de la transformer en structures à deux dimensions pour améliorer ses applications dans certains grands domaines tels que le génie des réacteurs et les séparations moléculaires [14, 15].

Une zéolithe synthétique s'obtient généralement par un traitement hydrothermal, c'est-à-dire en introduisant le mélange réactionnel dans un autoclave, placé ensuite à l'intérieur d'une étuve chauffée (la température étant comprise entre 60 et 200°C), en présence d'un agent minéralisateur qui peut être l'ion hydroxyde (pH basique) ou fluorure (pH proche de la neutralité). Le mélange contient en outre les sources d'éléments T, l'agent structurant (qui peut être inorganique ou organique) et enfin un solvant (généralement de l'eau, mais il existe également un certain nombre

de synthèse réalisées en présence d'éthylène glycol [16], de pyridine [17]...).

Une approche a été entreprise par Burkett et Davis [18] dans le cas de zéolithes à forte teneur en silicium et qui met en avant le rôle de l'agent structurant. En étudiant la synthèse de la silicalite-1 (MFI) en présence du cation tétrapropylammonium (TPA^+), ils ont proposé un mécanisme en trois étapes. Tout d'abord, ils ont observé un phénomène de "clathratisation" des molécules organiques par l'eau, c'est-à-dire une réaction de rejet des espèces organiques par les molécules H_2O . Ensuite, les molécules d'eau placées autour des cations TPA^+ sont remplacées par des espèces siliciques selon un "mécanisme de réplication", cette "réplication" eau-silicate étant favorisée d'un point de vue thermodynamique. Enfin, on assiste à un assemblage et une croissance des entités organominérales conduisant à la charpente zéolithique (Figure I-3). Par ailleurs, les auteurs ont montré qu'en présence de cations tétraéthanolammonium (similaires du point de vue géométrique aux cations TPA^+) aucune cristallisation n'est observée. Dans ce dernier cas, les fortes interactions eau-groupe ment éthanol interdiraient toute "réplication" eau-silicate.

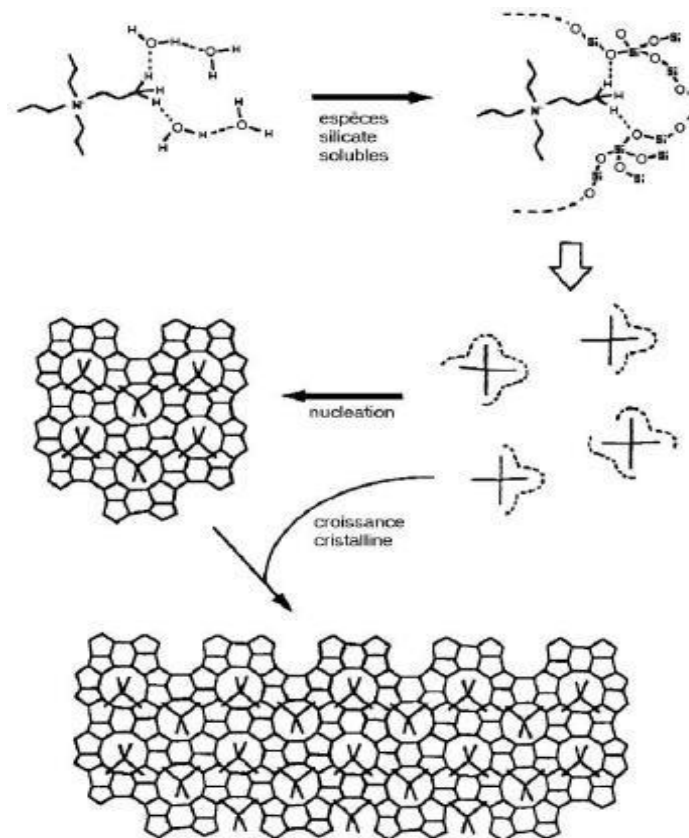


Figure I-3 : Représentation schématique du mécanisme proposé par Burkett et Davis pour la synthèse de la zéolithe Silicalite-1 (MFI) [18].

I.3 Silicalite-1 de type MFI

La structure de la silicalite-1 (MFI) est constituée d'un double cycle à cinq éléments de construction secondaires (SBU) et ceux-ci peuvent être assemblés pour créer une structure "pentasil" (figure I-4.b). Les compositions peuvent varier de silicate pur à aluminosilicate, le phosphosilicate, etc., mais la structure cristalline reste toujours inchangée.

La structure est composée d'un réseau de pores en zigzag le long (100) et un cylindre coupant le système des pores de long de (010). Les paramètres de maille de la zéolithe MFI sont les suivants: $a = 20,048$, $b = 19,884$, $c = 13,352$ a, $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$, les paramètres du réseau de la silicalite-1 peuvent changer. La structure contient de grands pores qui traversent les directions (100) et (010). Les dimensions des ouvertures de pores sont $5,1 \text{ \AA} \times 5,5 \text{ \AA}$ tandis que celles du cylindre vertical sont légèrement plus grandes ($5,4 \text{ \AA} \times 5,6 \text{ \AA}$) [19].

Les zéolithes contenant des petits pores (anneau 8 membres), moyen (anneau de 10 membres) (Figure I.5-1B) et grand (anneau de 12 membres). Le deuxième niveau de complexité comporte deux caractéristiques, les dimensions des pores et des pores en forme de bouche.

La plupart du temps, les zéolithes sont classées en fonction du nombre de T atomes formant l'ouverture des pores (taille de l'anneau). La taille et la forme de l'ouverture des pores ont être régis par les cinq facteurs suivants:

- La configuration des atomes T et O par rapport à l'autre ;
- Le rapport silice / alumine (Si/Al) ;
- La taille du cation;
- L'emplacement du cation;
- La temperature.

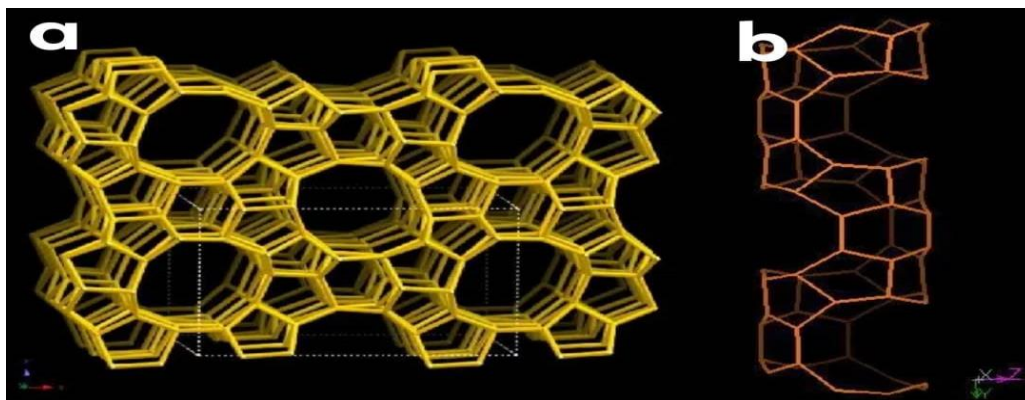


Figure I-4: a : anneau 10 chaînons .Viewed long (010) (courtoisie IZA). b : Double 5 anneau pour zéolithe MFI formant la structure pentasil [de canalrectiligne 10 anneau]

I.3.1 Synthèse des silicalites

La synthèse de la zéolithe est réalisée en laboratoire selon un protocole qui comprend un mélange réactionnel contenant une source de silice, de l'eau dés-ionisée, un cation organique comme agent structurant et une base, qui sont chauffés à des conditions hydrothermiques de 70 à 200 °C, sous pression autogène, la formation de matériaux cristallins est obtenue au bout de quelques heures à plusieurs jours. La calcination du produit cristallisé est réalisée pour vider les pores et révéler les propriétés physico-chimiques [20].

La durée de synthèse

La durée de synthèse des zéolithes peut influencer :

- La morphologie et la taille des cristaux.
- La pureté de la zéolithe obtenue.

En effet, les zéolithes étant des phases métastables, une durée de synthèse trop courte conduira à une transformation partielle du gel en un type de zéolithe, par contre une durée de synthèse trop longue peut faire apparaître des phases thermodynamiquement plus stables non désirées (autres zéolithes ou quartz).

La cinétique de réaction joue aussi un rôle très important dans le contrôle des phases zéolithiques obtenues.

I.3.2 Silicalite-1 incorporée au cobalt (CoS-1)

Les zéolithes contenant du cobalt ont attiré beaucoup d'attention ces dernières années. Ces matières peuvent contenir au moins deux types d'espèces de cobalt dans les positions cationiques d'échange d'ions dans la MFI et les particules d'oxyde de cobalt [21] dans les canaux de la zéolithe, ou sur la surface externe des micro-cristaux de zéolithe lorsque les échantillons sont chauffés dans une atmosphère oxydante. Ces espèces de cobalt peuvent présenter des propriétés catalytiques différentes [22-23] et magnétiques [24].

Micro et / ou de Co de taille nanométrique des particules et / ou espèces dans la zéolithe auraient des effets différents sur les propriétés électroniques, optiques et magnétiques. Nanoparticules magnétiques peuvent être largement utilisés dans de nombreux domaines importants de la haute technologie tels que ferro-fluides, des catalyseurs, ultra-haute densité des supports de stockage magnétique, biomédicale et des traitements médicaux et des analyses, des matériaux magnétiques doux à haute fréquence, matériaux absorbants... etc et sont actuellement d'attirer beaucoup d'attention [25].

Précédemment des articles présentés de nouveaux résultats de matériaux co-similaires, où une complète étude de caractérisation a été fait et leur comportement magnétique a été évaluée [24, 26].

I.3.3 Silicalite-1 incorporée au fer (FeS-1) :

Le procédé de préparation de silicates de fer influence fortement sur la nature et la distribution des espèces de fer résultantes, qui détermine essentiellement les performances du catalyseur. Le fer peut être incorporé par substitution isomorphe, un échange d'ions et le dépôt chimique en phase vapeur [27]. L'introduction de fer dans la matrice de silicate est généralement suivie d'un traitement de calcination ou de la vapeur à haute température [28]. Ces traitements sont essentiels pour obtenir des sites actifs dans les silicates isomorphes substitués par l'extraction du cadre de fer à des postes extra-cadres [29].

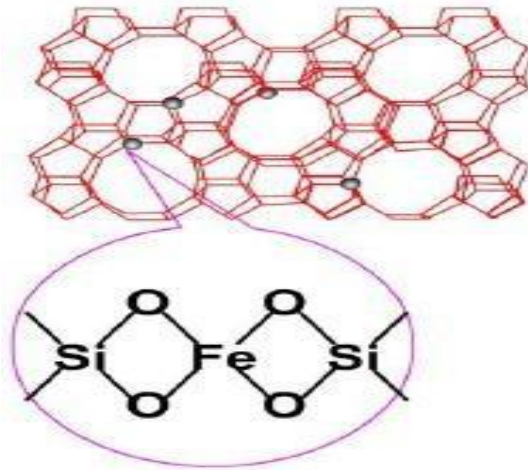


Figure I-5 : La description schématique des environnements de coordination des ions de fer dans le matériau [30].

I.3.4 Silicalite-1 incorporée au zinc (ZnS-1) :

Toutefois, une faible résistance à la corrosion du ZnS-1 est le problème le plus important [31]. Des approches communes pour surmonter ce problème est l'application de revêtements protecteurs pour améliorer la durée de vie de ce matériau. A cet égard, différents matériaux ont été utilisés comme revêtement tel que le zinc, le cadmium, synthétiques et / ou extraites des composés organiques, des polymères, des résines modifiées et des alliages [31]. Bien que le cadmium est un produit qui a un revêtement de bonne résistance à la corrosion dans des conditions marines et de l'aérospatiale est mieux que l'acier, mais son application est limitée en raison de sa toxicité et les risques environnementaux [31]. Le zinc est un revêtement métal qui a une protection et des expositions de coût raisonnable de résistance à l'air suffisante. Ces propriétés font le zinc un bon matériau de revêtement, mais sa corrosion dans une plus petite mesure est inappropriée. Il existe

de nombreuses procédures signalées en vue d'éviter la corrosion des revêtements de zinc tels que les modifications de la surface et génération de composites de zinc [32].

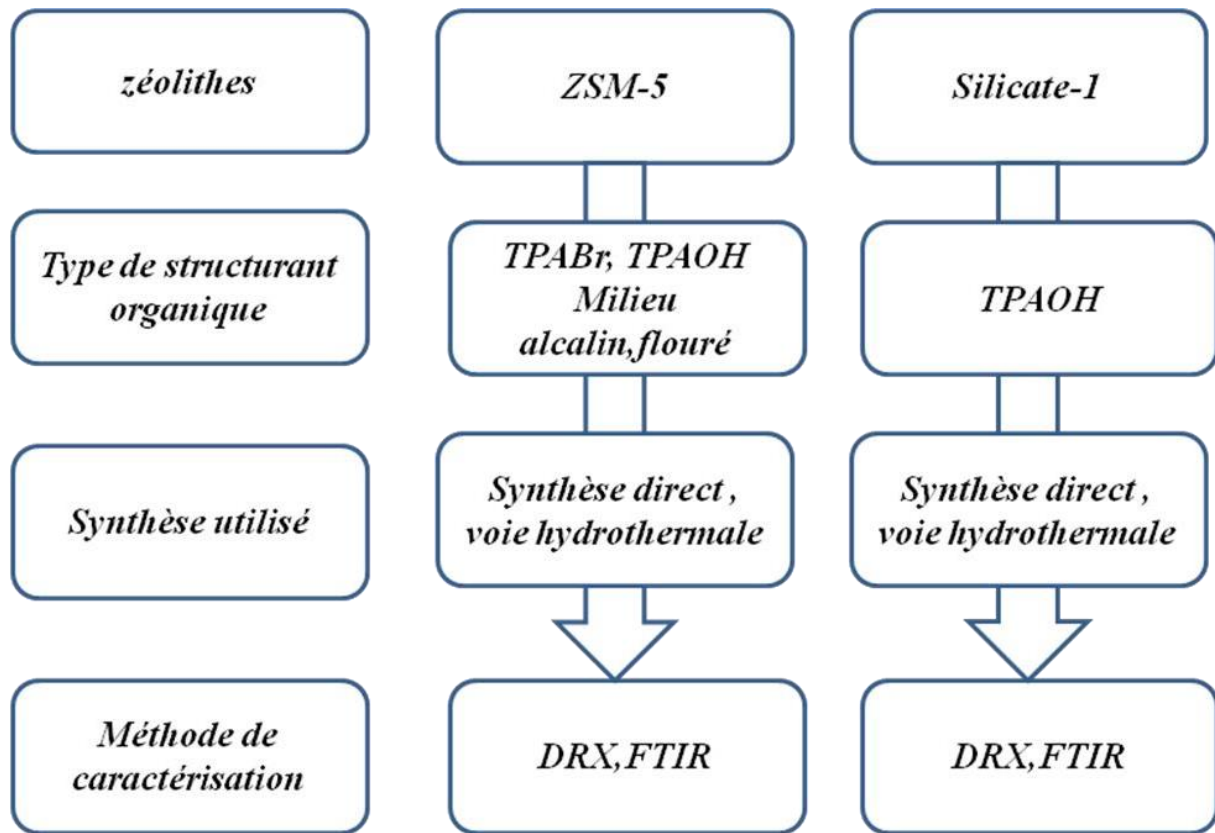


Figure I-6 : Représentation schématique des voies de synthèse type MFI

I.4 Généralités sur les colorants

1.4.1 Historique des colorants :

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont fait l'objet de plusieurs travaux liés à notre vie journalière à savoir la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements...etc. Jusqu'à la moitié du 19ème siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tels que l'alizarine et l'indigo [4]. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été

stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20ème siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [5,7]. La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 700 000 tonnes/an en 1991[6,8]. (Pas de données récentes sur la production actuelle). La consommation de colorants et de pigments dans le secteur textile en Tunisie s'élève à 2 646 t/an ; la consommation de produits chimiques auxiliaires atteint 1622 t/an. Quant à la consommation de l'eau dans ce secteur, il semble que le secteur de l'ennoblissement consomme 11 418 m³/jour et celui du lavage du jean, 10 029 m³/jour. On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colour Index [7,9] sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre.

I.4.2 Définition des colorants :

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [10,11]. Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation auxochromes [12].

Tableau I-1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [12]

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou = NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

1.4.3 Classification des colorants :

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières, plastiques, etc.).

Classification chimique :

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

a) Les colorants azoïques:

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [13,14]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [14].

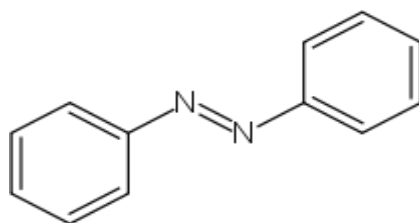


Figure I-7 : Structure des colorants azoïques.

b) Les colorants triphénylméthanes:

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent importants que les colorants azoïqueanthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille

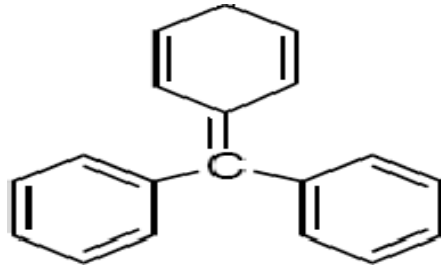


Figure I-8 : Structure des colorants triphénylméthanes.

c) **Les colorants indigoïdes:**

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [15-16].

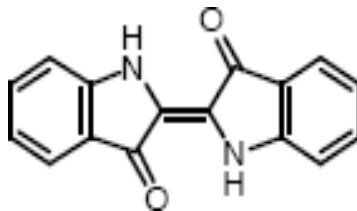


Figure I-9 : Structure des colorants indigoïdes.

d) **Les colorants xanthènes:**

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [17,18]

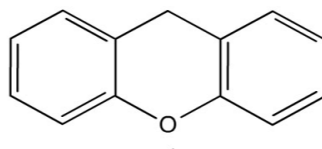


Figure I-10 : Structure des colorants xanthènes.

e) **Les colorants anthraquinoniques:**

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amine. Ces produits

sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose.

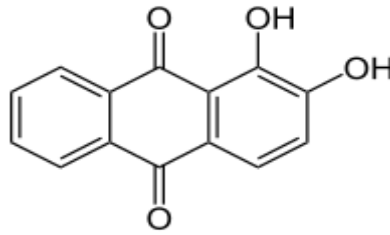


Figure I-11 : Structure des colorants anthraquinoniques.

I.4.4 Application des Colorants : [19]

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles :

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres.
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques.
- Teinture du cuir et des fourrures.
- Teinture du papier et du parchemin.
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques.
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture.
- Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments.

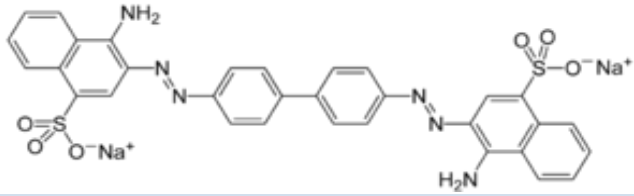
Colorants pour l'impression des papiers peints.

- Préparation des encres.
- Colorations des denrées alimentaires.
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques

I.5 Généralités sur ROUGE CONGO

Le Rouge Congo (RC) : appelé aussi acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique est une molécule diazoïque, c'est-à-dire qui possède deux fois la structure de l'azobenzène. Le Rouge Congo est à la fois un colorant organique, plus trop utilisé du fait de sa toxicité, et un indicateur de pH. Ce colorant a reçu son nom en hommage à l'exploration du Congo par Stanley l'année de sa découverte [70].

Tableau I-2 : Principales caractéristiques physico-chimiques du colorant RC [71].

Nom	Rouge Congo (RC)	
Famille	Azoïque	
Formule brute	C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₆ S ₂	
Appellation chimique	Acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique	
Masse molaire (g/mol)	696.66 g/mol	
Solubilité dans l'eau (g/L)	25 à 20 °C	
λ_{\max}	500 nm	
Zone de virage en fonction du pH	3,0 - 5,2 (du bleu-au rouge)	
Structure		

*Chapitre II Techniques expérimentales de
caractérisation et méthodologie*

Plusieurs techniques ont été utilisées pour une caractérisation des échantillons obtenus lors des différentes synthèses. Une courte description de chacune de ces techniques est donnée.

II.1 Spectroscopie Infra Rouge (IR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est le sous-ensemble de la spectroscopie qui traite de la partie infrarouge du spectre électromagnétique ; Il peut être utilisé pour identifier un composé et pour étudier la composition d'un échantillon. Typiquement, lorsqu'une molécule est exposée à un rayonnement infrarouge (IR), elle absorbe des fréquences spécifiques de rayonnement. Les fréquences absorbées dépendent des groupes fonctionnels de la molécule et de la symétrie de la molécule. Le rayonnement IR ne peut être absorbé que par des liaisons dans une molécule que si le rayonnement a exactement l'énergie correcte pour induire une vibration de la liaison. C'est la raison pour laquelle seules les fréquences spécifiques sont absorbées.

La spectroscopie infrarouge se focalise sur la plage de fréquences $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ (figure II-1), où cm^{-1} est connu comme nombre d'onde ($1 / \text{longueur d'onde}$) qui est une unité de mesure pour la fréquence.

Le spectrophotomètre de l'IR utilisé est BRUKER, VECTOR 22 est donné par la Figure II-1.



Figure II-1 : Appareil de la spectroscopie de l'IR.

Pour générer le spectre infrarouge, un rayonnement contenant toutes les fréquences dans la région IR est passé à travers l'échantillon. Ces fréquences qui sont absorbées apparaissent comme une diminution du signal détecté.

Ces informations sont affichées sous la forme d'un spectre de pourcentage de rayonnement

transmis en fonction du nombre d'ondes (figure II-2), lors de la détermination des types de structure des zéolithes, la zone de fréquence de 400-1400 cm^{-1} .

Cette zone contient les vibrations de charpente des structures de zéolithes et les modes d'étirement et de flexion des tétraèdres de silice-alumine TO_4 .

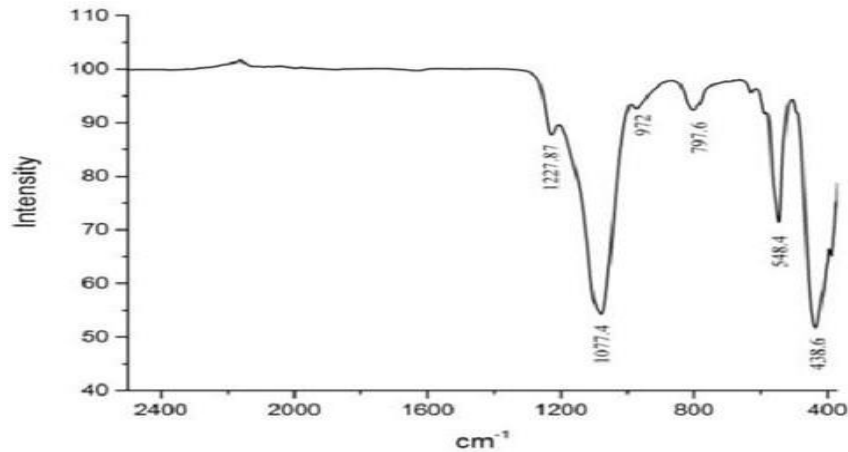


Figure II-2 : Spectre de l'infrarouge des nano-silicalite-1[4].

Les vibrations de charpente des matériaux de type zéolite peuvent être divisées en structure insensible à la structure et comme le montre le tableau II.1 et le tableau II.2 [3].

Tableau II-1 : Structure des vibrations structurelles insensibles des zéolithes.

Structure insensitive vibrations	Wavenumber (cm^{-1})
Asymmetric stretching vibrations	1200-1000
Symmetric stretching vibrations	850-700
Bending vibrations	600-400

Tableau II-2 : Structure des vibrations sensibles des zéolithes.

Structure sensitive vibrations	Wavenumber(cm^{-1})
Asymmetric stretching vibrations	1050-1150
Symmetric stretching vibrations	750-820
Double ring vibrations	500-650
Pore opening vibrations	300-420

II.1.1 Diffraction de rayons X [1-2]

Les matériaux synthétisés sont systématiquement analysés par diffraction de rayons X sur poudre, à température ambiante 25°C. Cette technique d'analyse permet l'identification des phases cristallines, l'estimation du taux de cristallisation des échantillons, la semi-quantification de certaines phases cristallines ainsi que l'évaluation du rapport molaire Si/Al des charpentes zéolithiques. L'identification est réalisée à l'aide du logiciel EVA Solide, permettant la comparaison des diffractogrammes obtenus avec les diffractogrammes de matériaux de référence possédés au laboratoire ou contenus dans des bases de données (fiches de l'International Center for Diffraction Data, ICDD).

Les analyses de routine sont effectuées en diffraction par réflexion, sur un diffractomètre Brüker AXS D8 Endeavor à fentes variables (*Figure II-3*).



Figure II-3 : Image de l'appareil diffractomètre Brüker AXS D8

L'échantillon à analyser est broyé puis pressé sur un porte-échantillon en acier, dont une raie de diffraction caractéristique apparaît à 50 degrés. La surface de l'échantillon doit être plane. La source de rayons X est une anticathode au cuivre alimentée sous une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA, fournissant une radiation $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Les données sont collectées à l'aide d'un détecteur à dispersion d'énergie "Sol-XE" sur un domaine angulaire en 2θ allant de 10 à 50 degrés par pas de 0,02 degrés.

La cristallinité des produits a été déterminée par la méthode de la somme d'intensité.

A cet effet, trois pics caractéristiques de MFI aux angles de Bragg de 23°, 24° et 24,5° (I01, I02, I03) ont été sélectionnés. Un produit ayant l'intensité la plus élevée la somme de ces trois pics

caractéristiques a été considérée comme étant de 100% cristallin et pris comme référence. La cristallinité des autres produits était calculée par l'équation :

$$\% \text{ Cristallinité} = (I_{\theta 1} + I_{\theta 2} + I_{\theta 3}) \text{ échantillon} / (I_{\theta 1} + I_{\theta 2} + I_{\theta 3}) \text{ référence} * 100$$

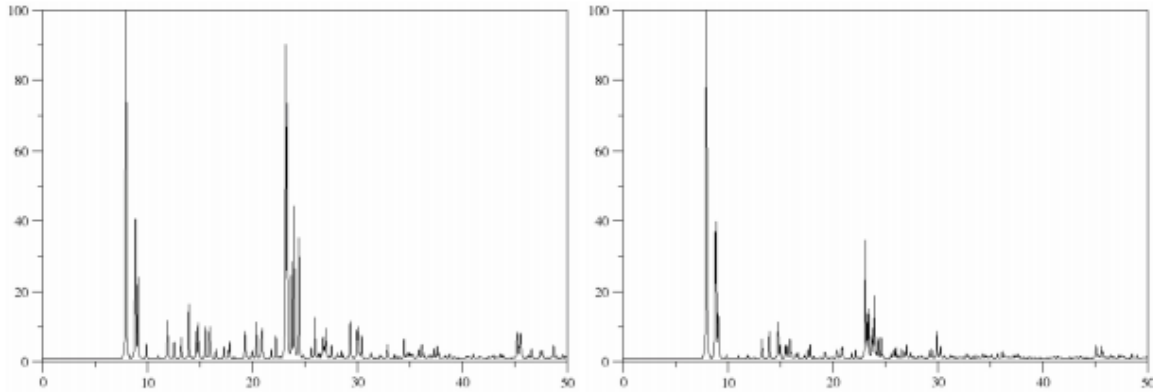


Figure II-4 : Diffractogramme de la zéolithe ZSM-5 type MFI [12]

Ce phénomène de diffraction des rayons X est soumis aux conditions relatives à l'existence d'interférences constructives, exprimées par la loi de Bragg qui relie l'angle de diffraction Θ à la distance inter réticulaire d :

$$2d \sin \Theta = n \lambda$$

Avec n l'ordre de la diffraction et λ la longueur d'onde du rayonnement utilisé.

La ZSM-5 cristallise dans le système orthorhombique, groupe spatial de symétrie,

$$Pnma ; a = 20.022 \text{ \AA} \quad b = 19.899 \text{ \AA} \quad c = 13.383 \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ \quad \beta = 90^\circ \quad \gamma = 90^\circ \quad [3].$$

II.2 Spectroscopie UV-Vis

En général, l'absorption des rayons ultraviolets ou visibles conduit à des transitions électroniques des atomes, des ions, des complexes ou des molécules (organiques et inorganiques). Les électrons impliqués dans ces transitions sont les électrons de valence. Les électrons des coques intérieures, au contraire, sont plus fortement liés et nécessitent donc des énergies plus élevées pour modifier leur configuration.



Figure II.5 : Appareil de l'UV-VIS.

Le spectre UV-Vis a été enregistré à une température entre 200 et 800 nm sur un spectrophotomètre Varian Cary 5^E (figure II.5), équipé d'un double monochromateur et d'une sphère intégrante recouverte de polytétrafluoroéthylène (PTFE).

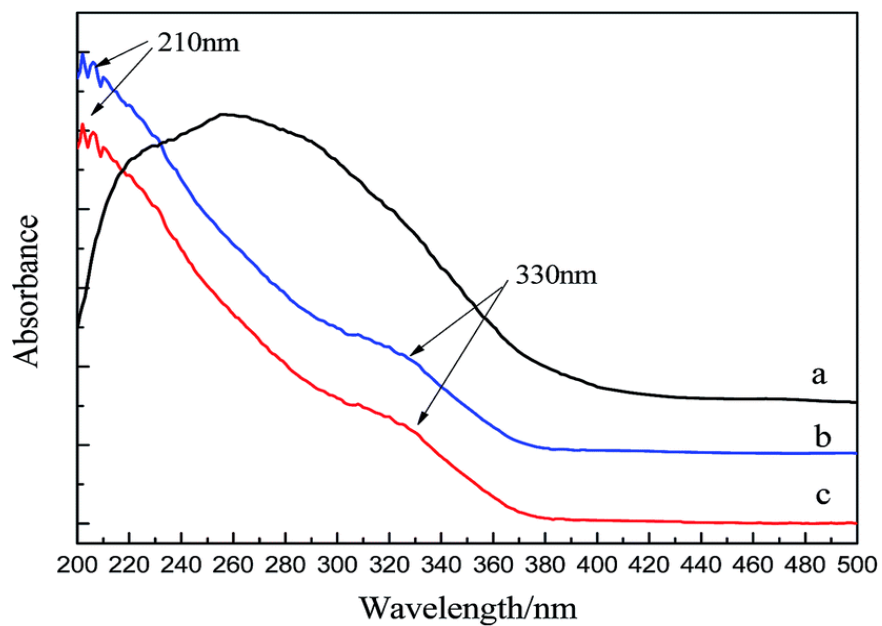


Figure II.6 : Spectre UV-Vis de MS-1[11].

Les spectres d'absorption présentés dans la figure II.6, sont enregistrés dans les régions visibles et proche UV sont couramment utilisés pour obtenir des informations sur la structure électronique homogène ou hétérogène [8].

***Chapitre III** Synthèse de métallosilicate
type MFI ; oxydation du colorant azoïque
Rouge Congo*

III.1 Méthode de synthèse de quelques métalloaluminosilicates cristallisés par synthèse directe

Dans cette partie, nous étudions la synthèse de quelques matériaux zéolithiques incorporés de métaux de transition (Co, Fe, Zn). Les matériaux synthétisés calcinés, présentent des sites métalliques trouvant principalement dans leurs canaux internes et dans la surface externe de ces zéolithes. Par conséquent, l'analyse et l'identification de ce type de sites peut s'avérer très complexes selon les procédés de préparation.

Les sites métalliques peuvent être constitués par des cations isolés et / ou des espèces métalliques comme $(\text{Me-O-Me})^{+(2n-2)}$ oxocations ou $(\text{Me O})^{+(n-2)}$ cations, n'étant la valence métallique [1]. Nous pouvons rencontrer, des oxydes métalliques cristallins ou amorphes, déposés sur la surface interne et externe de ces solides.

Les silicates cristallins présentant des propriétés et des caractéristiques de tamis moléculaires microporeux ont reçu une attention accrue en tant que catalyseurs dans les procédés de contrôle de l'environnement et en particulier dans la réduction des oxydes d'azote (NOx) en N₂ dans les gaz d'échappement des gaz. Ces matériaux sont utilisés comme catalyseur dans les réactions d'oxydation. Dans le présent travail, nous utilisons une partie de ces matériaux dans des réactions d'oxydation : du colorant, Rouge Congo.

III.2 Sources des produits chimiques utilisées

III.2.1 Sources de silicium

Une solution colloïdale, commercialisée par Aldrich sous le nom de Ludox AS40, un alcoxy-silane liquide, est été utilisés comme source de silicium au cours de ce travail. Nous donnons les caractéristiques de ces produits dans le **Tableau III-1**.

Tableau III-1 : Composition Massique et densité des différentes sources de silicium utilisées

Source de silicium	Réactif	Pureté (observations)	Fournisseur
Silicium	Ludox AS40	40 % SiO ₂ , 60 % H ₂ O	Aldrich

III.2.2 Sources d'aluminium

Deux sources d'aluminium, à savoir l'aluminate de sodium (AlNaO_2) et le sulfate de sodium hexadécahydraté ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18 \text{H}_2\text{O}$), ont été utilisées. Les caractéristiques de ces deux solides, sont indiquées dans le **Tableau III-2**.

Tableau III-2 : Caractéristiques des différentes sources d'aluminium utilisées

Source	Réactif	Pureté (observations)	Fournisseur
Aluminium		Al_2O_3 76,8%	Riedel de Haën

III.2.3 Autres sources d'éléments menant à la synthèse des zéolithes

La source d'hydroxyde de sodium et d'acide sulfurique, respectivement agent minéralisateur et modificateur de pH, sont présentés dans le **Tableau III-3** .et l'eau déionisée utilisée au cours de ce travail.

Tableau III-3 : Autres sources d'éléments menant à la synthèse de zéolithes

Source	Réactif	Pureté (observations)	Fournisseur
Fluor	Fluorure d'ammonium NH_4F	99,9 %	Aldrich

III.3 Agents structurants

Le structurant organique utiliser pour la synthèse de zéolithes a été souligné dans le **Tableau III-4**

Tableau III-4 : Agents structurants appliqués à la synthèse de zéolithes

Source	Réactif	Pureté (observations)	Fournisseur
Structurants organiques	Tétrapropylammonium d bromure (TPABr)		Merck

III.4 Protocoles de synthèses hydrothermales de zéolithes

III.4.1 Synthèses classiques

Les synthèses que nous avons entreprises sont de type hydrothermal à moyennes températures (inférieur à 200°C), en phase aqueuse, le traitement hydrothermal permettant la cristallisation des zéolithes en milieu fermé elles sont effectuées dans des autoclaves en acier inoxydable équipés d'une chemise en Téflon.



Figure III-1 : Autoclave de 40 ml et sa chemise en Téflon

Le volume des autoclaves étant de 20 et 40 ml, les compositions molaires des différents gels utilisés pour la synthèse des zéolithes et les silicates ainsi que leurs conditions de synthèse (température en °C, et les durées de cristallisations en jours) sont reportées dans chaque synthèse.

III.4.2 Synthèses en milieu basique

Dans tous les cas, les synthèses sont effectuées selon un même protocole. Dans un bûcher contenant une solution d'agent structurant dans forme d'hydroxyde et sous agitation, on ajoute la quantité nécessaire d'hydroxyde de potassium ou de sodium (si nécessaire), puis la source d'aluminium (si nécessaire) et la source de silice. Le gel ainsi obtenu est agité pendant une heure temps afin d'assurer une bonne homogénéisation puis introduit dans la chemise en Téflon d'un autoclave. Ce dernier est placé dans une étuve chauffée à une température fixe pendant une durée allant de 3 à 13 jours suivant le mode opératoire. Après cristallisation, l'autoclave est refroidi à l'eau courante et le produit est récupéré par filtration, lavé à l'eau distillée et séché à 60°C dans une étuve. Après chaque utilisation, les chemises en Téflon sont placées dans l'acide sulfurique pendant 24 h, puis rincées à l'eau distillée.

III.4.3 Synthèses en milieu Fluorure

Pour tous les échantillons, nous avons adopté le même procédé de préparation du mélange réactionnel : Dans un bêcher contenant la solution d'agent structurant dans sa forme d'hydroxyde, est ajoutée la source de silice (TEOS tétraéthoxysilane), sous forte agitation. La source des ions F^- est ensuite ajoutée. Après homogénéisation du mélange réactionnel, le gel ainsi obtenu est introduit dans une chemise en Téflon de l'autoclave. Ce dernier est placé dans une étuve chauffée à une température fixe pendant une durée allant de 3 à 20 jours. Après cristallisation, l'autoclave est refroidi à l'eau courante et le produit est récupéré par filtration, lavé à l'eau distillée et séché à $60^\circ C$ dans une étuve.

Un avantage supplémentaire des synthèses réalisées en milieu fluorure par rapport à celles réalisées en milieu classique OH^- est de conduire à des solides de propriétés acides et d'échange ionique.

Les catalyseurs acides préparés à partir de solides obtenus en milieu fluorure présentent des propriétés catalytiques meilleures. La structure cristallographique d'un solide ne suffit pas pour définir entièrement ses propriétés, et plus particulièrement ses propriétés acides qui jouent un rôle primordial en catalyse.

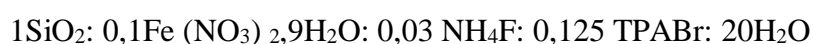
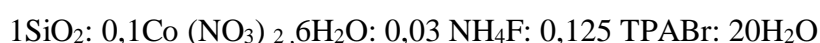
III.4.4 Calcination des échantillons

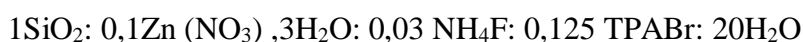
Une calcination est généralement réalisée pour extraire le composé organique, agent structurant ou composé adsorbé (l'eau résiduelle), permettant ainsi de libérer la porosité du matériau. Le produit à calciner est mis dans un creuset en porcelaine, placé dans un four à moufle équipé d'un régulateur de température. Les calcinations sont effectuées sous air, suivant le profil de température indiquée.

III.5 Méthode de synthèse de quelques métalloaluminosilicates cristallisés par synthèse directe

III.5.1 Synthèses des métalosilicalites [Co]S-1, [Fe]S-1, [Zn]S-1 et caractérisations

Nous allons synthétiser par voie hydrothermale des métalosilicalites type MFI, notre choix a été porté sur le cobalt, le fer et le cuivre comme cations de substitution, en utilisant du bromure de tétrapropylammonium (TPABr) en tant que structure directrice de l'agent (modèle). par la réaction de SiO_2 avec NH_4F dans des conditions hydrothermales selon le mode opératoire suivant : le NH_4F 0,35 g est dissous dans 22,5 g d'eau désionisée et 7,5g de Ludox (40% en poids de H_2O) sont ajoutés goutte à goutte à la solution. Les compositions des mélanges réactionnels :





Chaque mélange réactionnel est soumis sous agitation à température ambiante 25°C pendant 2 heures, le mélange est transféré dans une chemise en Téflon et mis dans un autoclave et chauffé à 150 °C pendant 72 heures. Les matériaux obtenus sont filtrés et lavés à l'eau distillée ensuite séché dans l'étuve porte à 60 °C pendant 6 heures puis calcinés

III.5.2 Diffraction de rayons X de [Co] S-1, [Fe] S-1 et [Zn] S-1

Les diffractogrammes des métallo-silicalites sont présentés dans la figure III-2. Les pics observés à $2\theta = 24,4^\circ$ et $29,3^\circ$, correspondent à celui du cadre MFI.

Les pics principaux à $2\theta = 14,8, 23,1$ et $26,7^\circ$. La configuration résultante d'une zéolithe ayant une structure MFI. Deux sommets singlet $2\theta = 24,38^\circ$ Cela est dû à un changement d'une symétrie orthorhombique à monoclinique en incorporant le métal dans la Silicalite-1.

- La symétrie de la Co-Silicalite -1 est orthorhombique et les pics observés à $2\theta = 14,8, 23,1, 26,7$ et $29,5^\circ$.
- La symétrie de la Fe-Silicalite -1 est orthorhombique et les pics observés à $2\theta = 14,88, 23,74, 26,43$ et $29,41^\circ$.
- La symétrie de la Zn-Silicalites-1 est orthorhombique et les pics observés à $2\theta = 14,32, 23,19, 26,33$ et $29,76^\circ$.

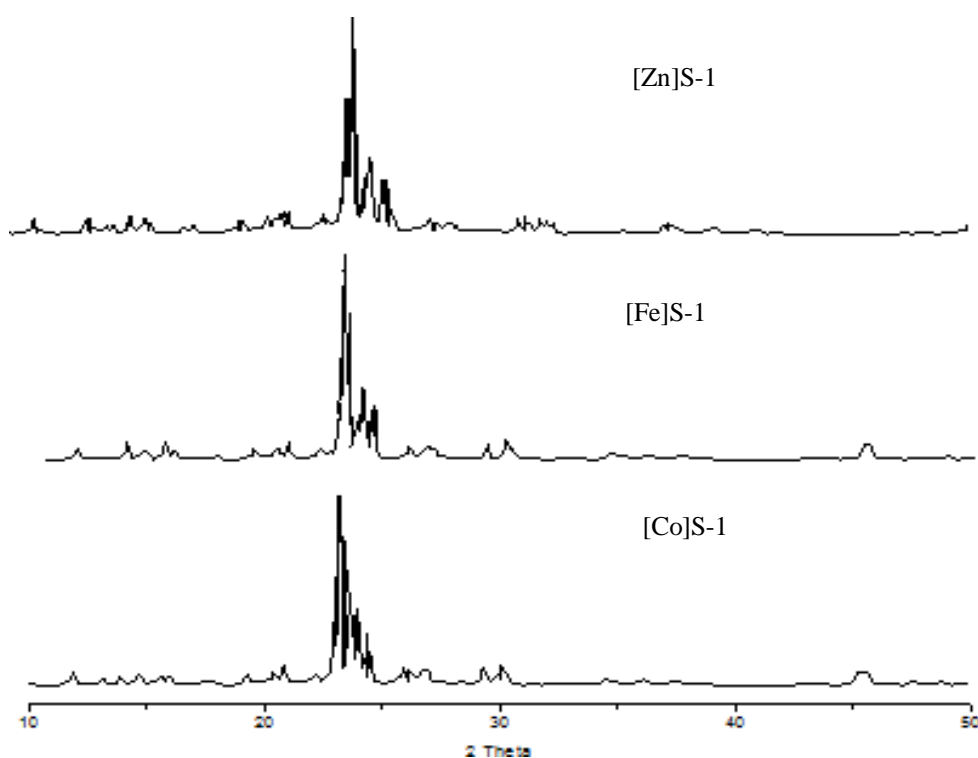


Figure III-2 : Diffractogrammes des zéolithes M-silicalite -1.

III.5.3 Spectroscopie FTIR [Co] S-1, [Fe] S-1, [Cu] S-1

Les structures de M-silicalite-1 (M= cobalt, fer et cuivre) sont confirmées également par le spectre FT-IR qui est représenté dans la figure III-3, les bandes de vibration se trouvent dans les régions 400-4000 cm^{-1} sont exposés par le spectrophotomètre Bruker-Vector 22.

- Round et col ont indiqué que l'incorporation de cobalt dans la silicalite-1 donne des bandes supplémentaires vers 1000 cm^{-1} . Cette bande de vibration dans les cas de Co-silicalite-1 se trouve à 995 cm^{-1} , ceci est dû à la substitution du cobalt dans la silicalite-1.
- l'incorporation de fer dans la silicalite-1 donne des bandes supplémentaires vers 1000 cm^{-1} . Cette bande de vibration dans les cas de Fe-silicalite-1 se trouve à 994 cm^{-1} , ceci est dû à la substitution du fer dans la silicalite-1.
- l'incorporation de Zn dans la silicalite-1 donne des bandes supplémentaires vers 1000 cm^{-1} . Cette bande de vibration dans les cas de Zn-silicalite-1 se trouve à 992 cm^{-1} , ceci est dû à la substitution du cuivre dans la silicalite-1.

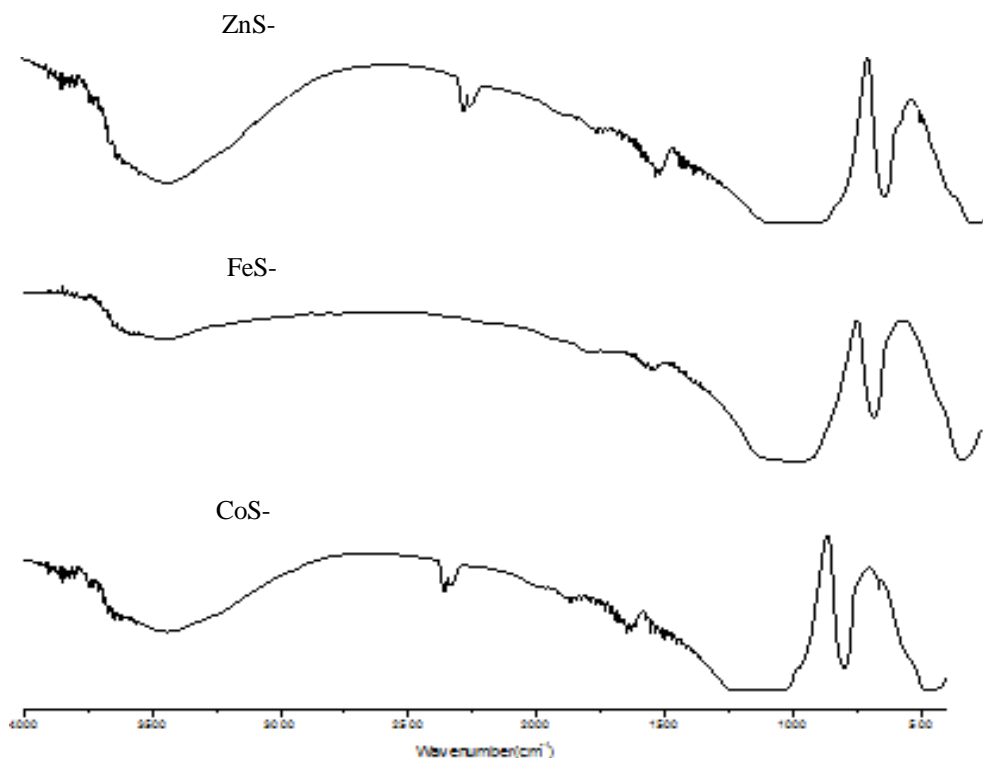


Figure III-3: Spectres FT-IR des zéolithes [Co] S-1, [Fe] S-1, [Zn] S-1.

III.5.4 Spectroscopie UV-Vis des matériaux [Co] S-1, [Fe] S-1 et [Zn] S-1

La figure III-4 présente les spectres de réflectance diffuse UV-visible des trois matériaux zéolithiques synthétisés : [Co] S-1, [Fe] S-1, [Zn] S-1.

- Le spectre UV-visible de la zéolithe [Co] S-1 montre trois bandes à 220 nm, 250 et 550 nm, qui caractérisent les matériaux [Co] S-1. Les bandes d'absorption qui sont à 250-270 nm et 350-560 nm correspondent aux ions tétraédriques Co^{+2} et Co^{+3} ou Co (complexes octaédriques)
- Le spectre UV-visible de la zéolithe [Fe] S-1 montre des bandes d'absorption à 235 et 263 nm, affectées au transfert de charge de la transition $p \rightarrow d$ entre l'oxygène et les atomes de fer dans le cadre de [Fe] S-1.
- Le spectre UV-visible de la zéolithe [Zn] S-1 montre la bande à 256 nm qui est attribuée à des espèces Zn^{+2} substitués à l'intérieur de la zéolithe.

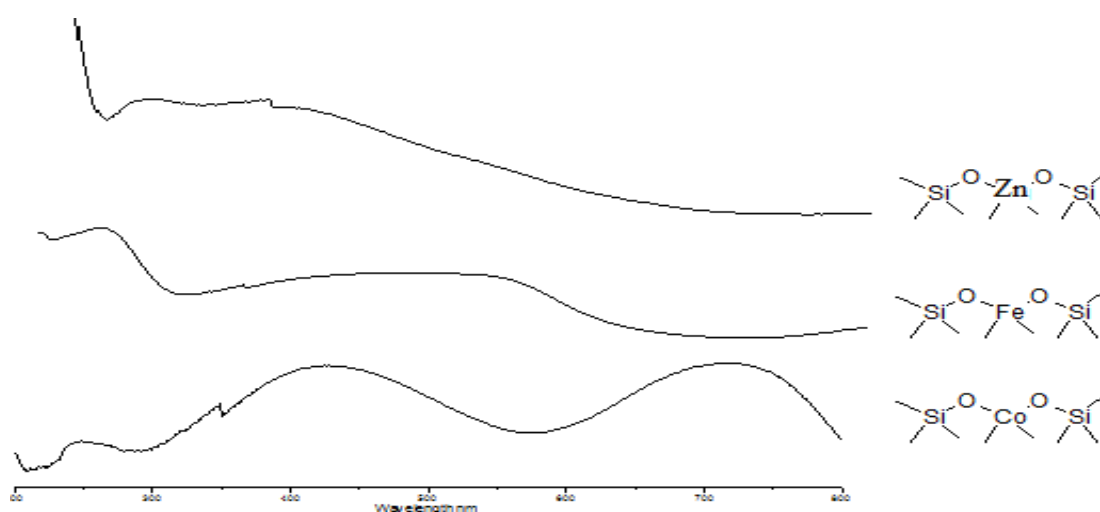


Figure III-4 : Les spectres UV-Visible des zéolithes [Co] S-1, [Fe] S-1 et [Zn] S-1.

III.5.5 L'identification des sites isolés de M dans M-silicalite-1

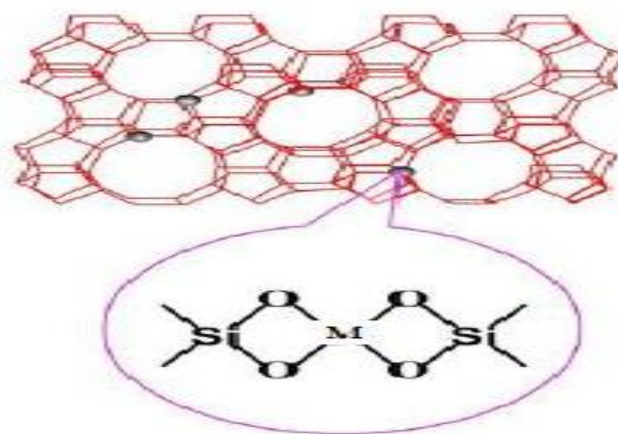
L'incorporation des ions de métaux de transition dans le réseau tétraédrique de la zéolithe crée une activité (redox) dans la structure de cette dernière. Cette activité est très sollicitée dans les réactions d'oxydation des composés organiques.

Pour qu'un hétéroatome atteigne la coordination tétraédrique du réseau de la zéolithe, il doit répondre à certaines exigences en outre, la règle de Pauling nécessitant une plage spécifique pour le rapport ionique entre (M^{n+}) et (O^{2-}).

Ainsi le rayon ionique et la solubilité du cation dans le milieu réactionnel du gel de la zéolithe,

sont là, les deux paramètres à redouter dans la synthèse des métallo-zéolites.

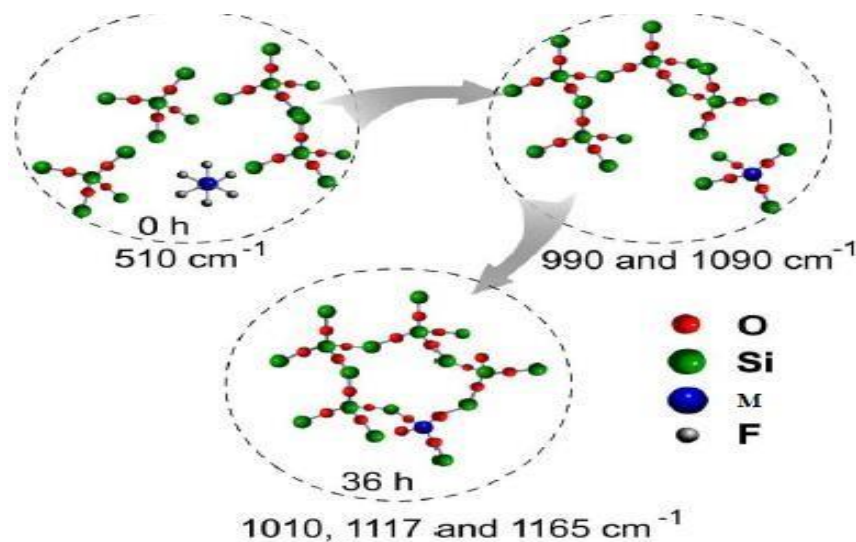
La silicalite-1 est un matériau microporeux très importants largement utilisés dans la catalyse et la séparation [14] Dans le cadre des zéolites, une quantité d'éléments trivalents changera significativement l'acidité et la catalyse [14], [16]



M-Silicalite-1

FigureIII-5 : La description schématique de coordination des ions métal $M = Fe, Co, Cu$, dans type MFI [19].

Les modes vibrationnels d'étirement / flexion symétrique des espèces M-O-Si isolées, alors que les bandes à $1005, 1110$ et 1165 cm^{-1} ont été assignées aux vibrations asymétriques des unités M-O-Si [18].



FigureIII-6 : Schéma proposé pour le mécanisme de formation du M-Silicalite-1.

La raison pour laquelle il existe plusieurs bandes dans la région de 1005 cm^{-1} peut être attribuée à différents sites de M et à des espèces coexistantes dans le cadre et le cadre extra-osseux de silicalite. La littérature [18] propose le mécanisme de formation de MS-1 .

III.6 Propriétés physico-chimiques du Rouge Congo

Ce colorant appartient à la famille des colorants azoïques de poids moléculaire élevé, et sa structure chimique est le sel de sodium de benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique acide. Il est très soluble dans l'eau et persistant dans l'environnement. Nous résumons ses principales caractéristiques physico-chimiques sur le tableau III-5. L'étude de la dégradation de ce colorant par oxydation est intéressante parce qu'elle est simple d'application et le colorant choisi est un bon modèle de polluant.

Tableau III-5 : Propriétés Chimiques et Physiques de Rouge Congo

Nom chimique	3,3'-[[1,1'-biphénvl]-4,4'-divlbis(azo)] bis (4 aminonaphtalène-1-sulfonate) de disodium
Nombre de C.A.E	573-58-0
Index de Couleur :C.C.I	22120
Synonyme	Direct Red 28
Formule chimique	$C_{32} H_{22} N_6 Na_2 O_6 S_2$
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	696,663
λ max (nm)	500
Les propriétés physique	
T° de fusion	>360°
Pression	760 mmHg.
Solubilité	25 g/l dans l'eau a 20 °C tres soluble dans l'alcool.

III.7 Dégradation des colorants azoïques

Les colorants azoïques sont les plus communément utilisés en raison de la présence du groupe azo (-N=N-) qui confère à ces produits chimiques, une certaine résistance à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène, propriétés souhaitées pour les vêtements, [17]. Notons que plus de 60% de la production mondiale en colorant est utilisé par les industries textiles et plus de la moitié de cette quantité est déversée dans les eaux réceptrices plus ou moins sans traitement, [18]. Plus de 53% de colorants azoïques utilisés sont identifiés comme étant des composés stables, non biodégradables, [19]. En raison du caractère récalcitrant des colorants de synthèse et à la forte salinité des eaux usées contenant ces colorants, les procédés classiques de traitement biologique sont inefficaces, [20]. Sous conditions anaérobie, les colorants azoïques sont facilement réduits en amines aromatiques potentiellement dangereuses, [21]. Ces polluants s'accumulent

dans la nature et peuvent avoir des effets nocifs pour la santé humaine et la vie aquatique (la faune et la flore), [22]. Les eaux usées contenant ces colorants sont connues pour être très résistantes à la plupart des techniques classiques biologiques de traitement des eaux usées

III.8 Procédés d'oxydation

Les expériences ont été effectuées à température ambiante 25°C en utilisant les matériaux microporeux de type MFI: Co-silicalite-1, Zn-silicalite-1, Fe-silicalite-1. Ces matériaux incorporés ont été synthétisés par voie hydrothermale. Le pH du colorant est près de 6.7.

Les produits chimiques utilisés au cours de cette étude sont de qualité analytique :

- Méthanol : 98%, Acros ,
- H₂O₂: 30%, Fluka,
- Eau ultra pure de résistivité R = 18,2 MΩ cm,
- Rouge Congo.

À la fin d'oxydation ont été retirés les échantillons après agitation à 800 tours /minute. Nous prenons, les mesures des volumes de l'oxygène libéré à des intervalles de temps réguliers pendant 120 minutes. Les solutions sont récupérées, centrifugées pendant 20 min à 800 tr/min, et filtrées. La mesure de l'absorbance du colorant qui se trouve dans les filtrats est effectuée par spectrométrie à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible scientifique Mini 1240 SHIMADZU.

L'absorbance initiale du colorant est à la longueur d'onde caractéristique maximale (498 nm) ce qui nous a permis de calculer le taux de décoloration suivant l'équation (Equation.1) :

$$\text{Efficacité de décoloration (\%)} = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100\% \quad (\text{Equation.1})$$

A₀ est l'absorbance initiale de la solution de colorants et **A_t** est l'absorbance des colorants au temps respectivement.

III.8.1 Protocol de la réaction d'oxydation du Rouge Congo

L'utilisation de H₂O₂ comme oxydant considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédés, utilisés avec ou sans catalyseur. L'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques.

Le colorant utilisé est un colorant acide, la molécule possède un ou plusieurs groupes fonctionnels acide (SO₃H- et COOH) [14]. Le Rouge Congo est dissous dans de l'eau distillée, la solution possède un pH de 6.7.

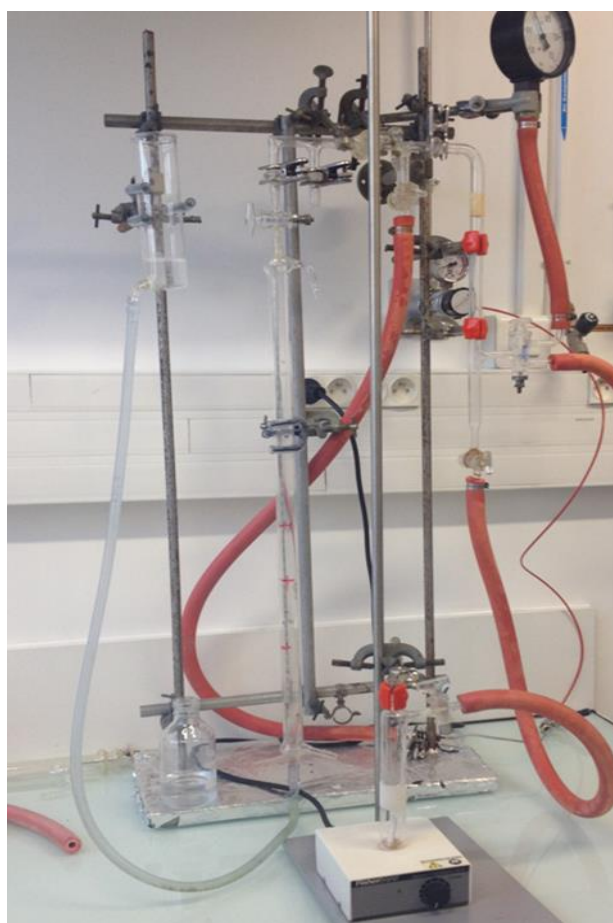


Figure III-7 : Montage du milieu réactionnel d'oxydation du ROUGE CONGO

III.9 Préparation de la solution (Rouge Congo)

La solution est préparée par des systèmes catalytiques solides / H_2O_2 en utilisant de l'eau distillée. Nous introduisons, 0.015 g du colorant dans 1 litre, sous forte agitation, pour avoir une solution aqueuse homogène de couleur rouge. Ensuite, une série de tubes de verre contenant 10 ml de la solution colorée et sous agitation magnétique constante est préparée en présence du catalyseur et H_2O_2 (30%) à température ambiante, 25°C.

III.9.1 Etude de l'effet des différents paramètres sur l'oxydation du Rouge Congo

Pour chaque échantillon choisi comme catalyseur au cours de cette réaction d'oxydation de rouge congo, 10 ml de rouge congo sont mis en contact avec 0.1g de catalyseur. Tous les flacons sont été fermés et agités à température ambiante 25°C; pour un temps de 120 minutes et agitation (200-800) tour /minute

III.9.2 Effet de la concentration de peroxyde

L'ajout de H_2O_2 est connu pour augmenter la vitesse de dégradation du colorant en permettant une amélioration de la formation du radical hydroxyle [23]. L'influence de la concentration de H_2O_2 lors de l'oxydation du colorant est représentée sur la Figure III-7 ; nous observons 74% pour une concentration de H_2O_2 soit 0,7 ml dans 10 ml de solution pendant 2 heures d'agitation et un volume d'oxygène dégagé 14 ml et 71% pour une concentration de H_2O_2 soit 0,4 ml par 10 ml de solution et de volume d'oxygène dégagé 8 ml. La figure III-7 représente l'effet de la quantité de H_2O_2 sur la dégradation catalytique du Rouge Congo (Masse catalyseur =100 mg ; $T=25^\circ C$)

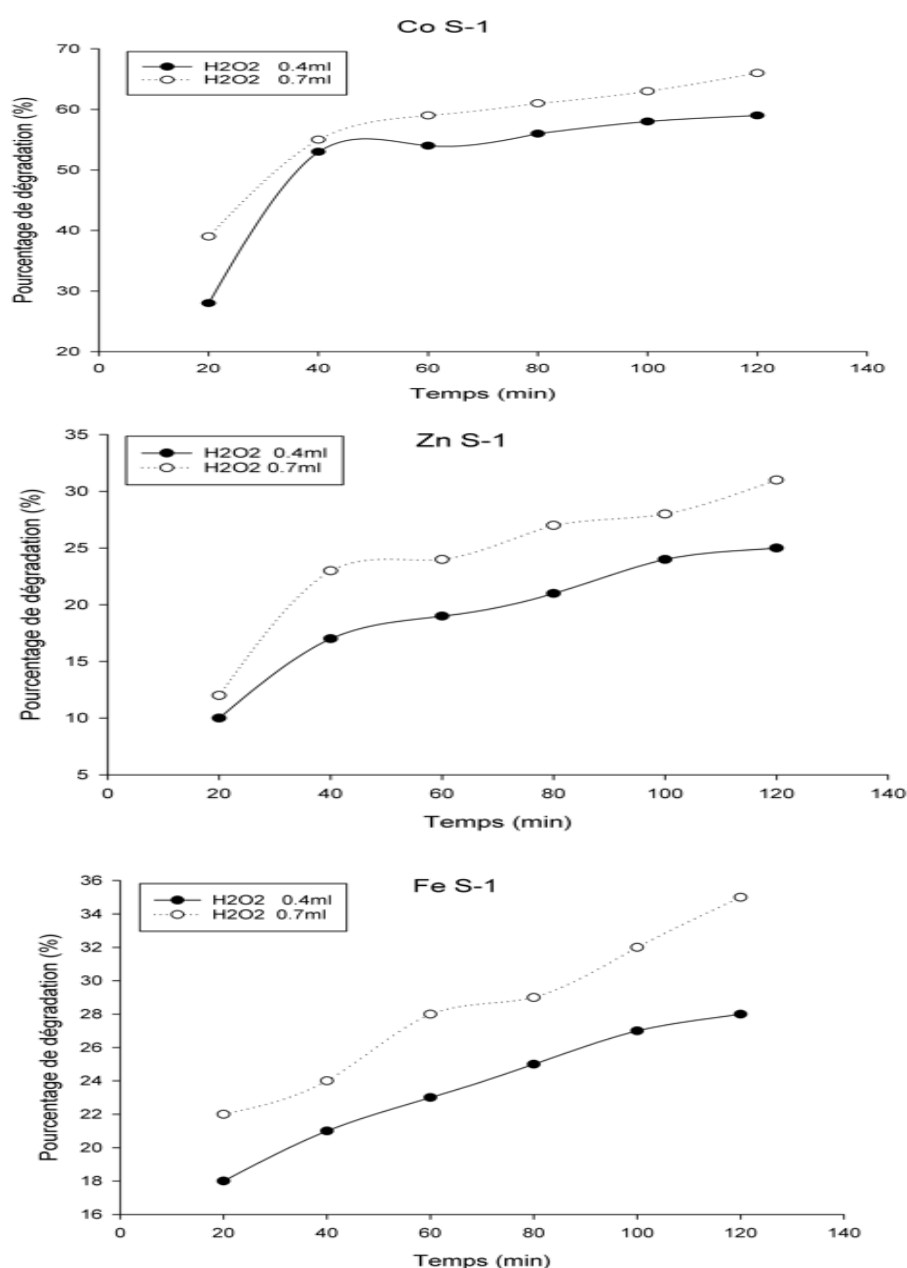


Figure III-8 : Effet du volume de H_2O_2 sur la dégradation catalytique de Rouge Congo (Masse catalyseur =100mg ; $T=25^\circ C$)

Lorsque l'on augmente le volume de H₂O₂ de 0.3 ml, la vitesse de réaction initiale diminue. Cela signifie qu'il n'y a pas une concentration optimale de H₂O₂ pour dégrader les contaminants organiques.

III.9.3 Variation du volume d'O₂ dégagé pendant l'élimination du colorant au cours de l'oxydation

Le pH initial affecte la structure moléculaire du colorant Rouge Congo dans la solution aqueuse [15]. Dans cette étude, le pH de la solution est pris dans l'intervalle, de 2 à 10. La modification du pH peut être due à des changements structuraux dans la molécule colorante. Dans la solution aqueuse, le colorant acide est d'abord dissout et les fonctions acides sulfonate SO₃Na sont dissociées et converties en ion anionique :



Le pH est l'un des principaux facteurs qui peut affecter l'efficacité du traitement par l'oxydation, il est clair que l'efficacité de l'élimination de la couleur croît avec l'augmentation du pH. À un pH supérieur à 8.2, l'élimination importante a eu lieu. Nous présentons le volume de O₂ dégagé au cours de l'oxydation (Masse catalyseur = 100 mg ; T=25°C) sur la figure III-8.

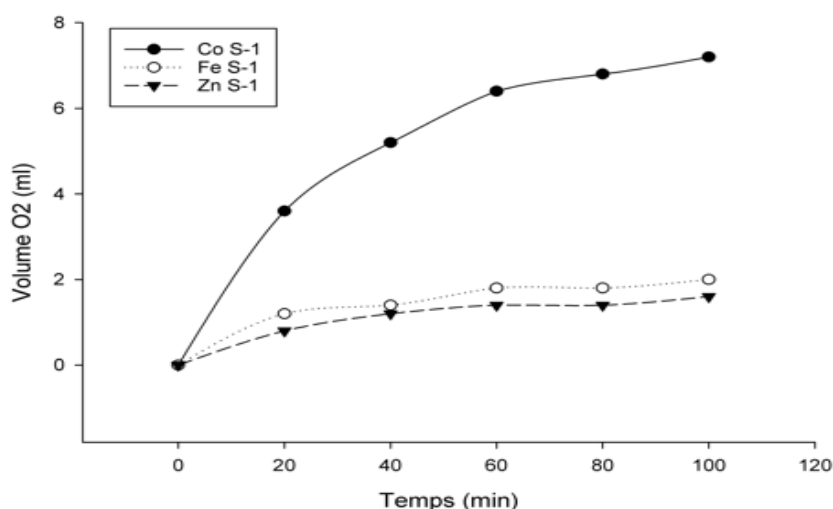


Figure III-9 : Le volume de O₂ dégagé au cours de l'oxydation

(Masse catalyseur = 100 mg ; T=25°C)

Nous observons une augmentation de la quantité d'oxygène, du début de la réaction jusqu'à 80 minutes. À partir de ce temps, pour Fe-silicalite-1, [Fe] ZSM-5, Cu-silicalite-1, [Cu] ZSM-5, la réaction ne produit plus d'oxygène.

Par contre, au-delà de 100 minutes, la quantité d'oxygène notée pour [Co]ZSM-5 et Co-silicalite-1, n'est plus produite.

III.9.4 Effet de la vitesse d'agitation sur l'oxydation du Rouge Congo

L'effet de la vitesse d'agitation sur l'oxydation du colorant Rouge Congo est étudiée en faisant varier la vitesse d'agitation entre 300 à 800 tours/minute, tout en maintenant constants les paramètres : la concentration de colorant, la température ambiante 25°C, le temps de contact et la concentration du H₂O₂ et la masse du catalyseur ; R% élimination de colorant augmentent avec l'augmentation de la vitesse d'agitation de 300 à 800 tours/minute. Nous illustrons l'effet de la vitesse d'agitation sur l'oxydation du colorant Rouge Congo (Masse catalyseur =100 mg ; T=25°C) sur la figure III-10.

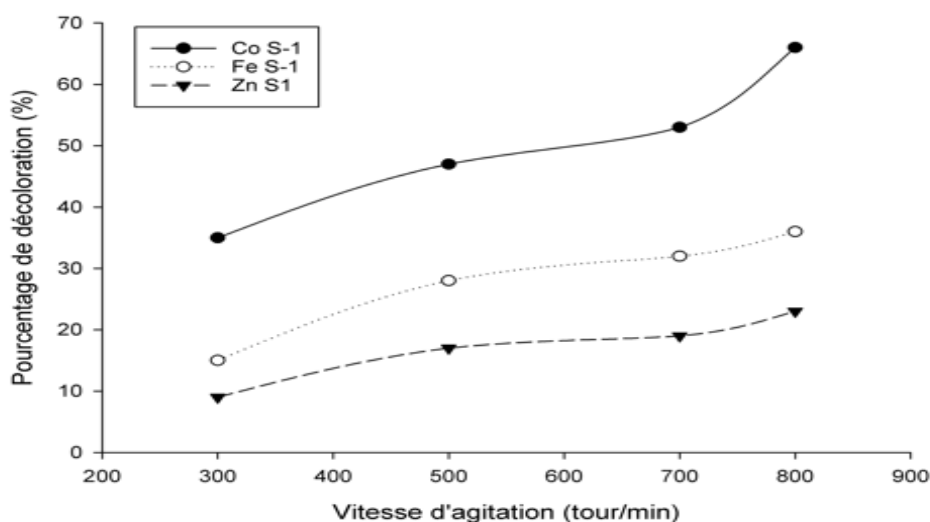


Figure III-10 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'oxydation du colorant Rouge Congo (Masse catalyseur =100 mg ; T=25°C)

Cela indique que la vitesse d'agitation entre 700 et 800 tours /minute est suffisante pour l'élimination du colorant.

Conclusion générale

Conclusion général

Dans ce travail, on s'est intéressé en premier lieu à la synthèse des matériaux microporeux de types structuraux MFI et caractérisés par les différentes techniques d'analyses.

Des protocoles testés pour la synthèse des zéolithes type MFI (ZSM-5) ont été réalisées par voie hydrothermale, en milieu alcalin et fluorure en présence de TPAOH, comme des structurants organiques.

La caractérisation de ces matériaux synthétisés en utilisant Ludox comme source de silice a conduit aux résultats suivants :

La zéolithe silicalite-1 présente une bonne cristallisation. L'apparition des pics dans les régions 2θ entre (20° , 27°) qui indiquant la formation des types de MFI.

Les métalosilicates de type MFI ont été synthétisés par voie directe. Les protocoles testés pour la synthèse des zéolithes incorporés par d'élément : Fe, Zn et Co ont abouti à des matériaux microporeux et pour une meilleure caractérisation de matériaux incorporés synthétisés dans le cadre de cet étude nous avons testés comme catalyseurs dans des réactions d'oxydation.

Concernant les applications catalytiques :

Les matériaux microporeux de type Co-Silicalite-1, Fe-Silicalite-1 ; Zn-Silicalite-1 et ont été utilisés comme catalyseurs dans la réaction d'oxydation du Rouge Congo à partir d'une solution aqueuse.

Les résultats obtenus indiquent que la présence H_2O_2 comme oxydant joue un rôle important dans la réaction d'oxydation du fait de l'ajout de H_2O_2 augmente la vitesse de dégradation du colorant.

L'élimination du Rouge Congo augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation, la masse des catalyseurs, le temps de réaction

Références bibliographiques

REFERENCES

- [1] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure and Applied Chemistry*, 57(1985) 603-619.
- [2] W. Loewenstein, *American Mineralogist*, 39 (1954) 92-96.
- [3] <http://www.iza-online.org/>.
- [4] R. Szostak, *Molecular sieves*, Springer (1998).
- [5] M.E. Davis, A. Katz, W.R. Ahmad, *Journal of Chemistry of Materials*, 8 (1996) 1820-1839.
- [6] C.S. Cundy, P.A. Cox, *Chem. Rev.* 103 (2003) 663. R. J. Argauer, G. R. Landolt, *Crystalline Zeolite ZSM-5 and Method for Preparing the Same*, U.S. Patent 3702886. (1972).
- [7] R. W. Grose, E. M. Flanigen, *Crystalline Silica*, U.S. Patent 4061724(1977).
- [8] H. Nakamoto, H. Takahashi, *Chemistry Letters* (1981) 1013-1016.
- [9] International Zeolite Association in <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [10] A. Alshebani, *Développement de membranes céramiques pour la séparation des gaz. Fibres creuses et composites mésoporeux de nouvelle génération*, thèse à l'Université Claude Bernard - LYON, (2008) 49.
- [11] T. Humplik, J. Lee, S. O'Hern, B. Fellman, M. Baig, S. Hassan, M. Atieh, F. Rahman, T. Laoui, R. Karnik, *Nanostructured materials for water desalination, Nanotechnology*, 22 (2011) 292001.
- [12] J. B. Nagy, P. Bodart, I. Hannus et I. Kiricsi, *Synthesis, Characterization and Use of Zeolitic Microporous Materials*, Z. Konza and V. Tubac (Technical editors), DecaGen Ltd, Zseged, (1998) 192.
- [13] Y. Haruvy, S.E. Webber, *Fast sol-gel preparation of glasses*, *Google Patents* (1993) 22.
- [14] A. Kulak, Y.-J. Lee, Y.S. Park, H.S. Kim, G.S. Lee, K.B. Yoon, *Anionic surfactants as nanotools for the alignment of non-spherical zeolite nanocrystals*, *Advanced Materials*, 14(2002)526.
- [15] J.R. Agger, N. Pervaiz, A.K. Cheetham, M.W. Anderson, *Journal of the American Chemical Society*, 120(1998)10754-10759.
- [16] W. van Erp, H.W. Kouwenhover, J.M. Nanne, *Zeolites* 7 (1987) 286.
- [17] Y. Li, X. Zou, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 2012.
- [18] S.L. Burkett, M.E. Davis, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 4647.

- [19] T. Humplik, J. Lee, S. O'Hern, B. Fellman, M. Baig, S. Hassan, M. Atieh, F. Rahman, T. Laoui, R. Karnik, Nanostructured materials for water desalination, *Nanotechnology*, 22 (2011) 292001.
- [20] Y. Oumi, M. Yamadaya, T. Kanougi, M. Kubo, A. Stirling, R. Vetrivel, E. Broclawik and A. Miyamoto, *Catal. Lett.*, 45 (1997) 21.
- [21] C. Lee, P. Chong, Y. Lee, C. Chin, L. Kevan, *Microp. Mater.* 12 (1997) 21.
- [22] R. Bulánek, K. Novoveská, B. Wichterlová, *Appl. Catal. A* 235 (2002) 181.
- [23] H. Bertorello, L. Pierella, P. Bercoff, C. Saux, J. Sinnecker, *Phys. B* 354 (2004) 137.
- [24] L. B. Pierella, C. Saux, H. R. Bertorello, P. G. Bercoff, P. M. Botta, J. Rivas, *Mater. Res. Bull.* (2007).
- [25] Rigutto, M. S., and van Bekkum, H., *Appl. Catal.* 68 (1991).
- [26] Centi, G., Perathoner, S., Trifiro, F., Aboukais, A., Aissi, C. F., and Guelton, M., *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 2617.
- [27] Prabhu, R. A.; Shanbhag, A. V.; Venkatesha, T. V, *J. Appl. Electrochem.*, 37 (2007) 491- 497.
- [28] B. M. Paraveen and T. V. Venkatesha, , Electrodeposition and properties of Zn-nanosized TiO₂ composite coatings. *Appl. Surface Sci.*, 254 (2008) 2418-2424.
- [29] Zhang, X. G. *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*, New York: Plenum Publishing Corporation, (1996).
- [30] Sasidharan, M., Suresh, S., and Sudalai, A., , *Tetrahed. Lett.*, 36 (1995) 9071
- [31] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley and Sons, New York, (1974) 771.
- [32] H. Upadek, B. Kottwitz et B. Schreck, *Zeolites and novel silicates as raw materials for detergents, Tenside, Surfactants, Detergents* 33 (1996) 385-392.

عنوان المذكورة: تأثير مختلف العوامل على امتزاز الصبغة بواسطة المواد المصنعة بالحرارة المائية

المؤطر: بن شيخ ايمان

الاسم: سليمان

اللقب: عكوش

ملخص: الزيوليت هي عبارة عن مواد مسامية متبلورة تتكون من تجاويف وقنوات بحجم الجزيئات ويتم التحكم في هذه المسامية، وفقا لدرجة حموضتها واستقرارها الحراري الخصائص المدروسة هي درجة الحرارة ومدة خطوات التركيب (النضج والشيخوخة)، وظروف وشروط التحريك (الساكن والمرتج)، واطافة الملح، وظروف وطريقة التسخين خلال المرحلة الثانية من التركيب

Memory title: Effect of different parameters on the adsorption of the dye by hydrothermally synthesized materials

Name: AKKOUCHE

First name: Slimane

Directed by: BENCHIKHE Imen

Zeolites are crystallized porous materials made up of molecular-sized cavities and channels. This porosity is controlled, associated with their acidity and thermal stability The synthesis parameters studied are the temperature and the duration of the synthesis steps (ripening and aging), the agitation conditions (static or agitated), the addition of salt (NH₄F), the heating mode used during aging (the second synthesis step).

Titre de mémoire : Effet de différents paramètres sur l'adsorption du colorant par matériaux synthétisé par voie hydrothermale

Nom : AKKOUCHE

Prénom : Slimane

Encadreur : BENCHIKHE Imen

Résumé : Les zéolithes sont des matériaux poreux cristallisés constitués de cavités et de canaux de taille moléculaire. Cette porosité contrôlée, associée à leur acidité de Brønsted et à leur stabilité thermique

Les paramètres de synthèse étudiés sont la température et la durée des étapes de synthèse (mûrissement et vieillissement), les conditions d'agitation (statique ou agité), l'ajout de sel (NH₄F), le mode de chauffage utilisé pendant le vieillissement (la deuxième étape de synthèse).