



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



Université Amar Thelidji- Laghouat

FACULTE : TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT : GÉNIE DES PROCÉDÉS

## MEMOIRE DE MASTER

Présenté par : **sahraoui ahmed**

**Mamine othmane**

DOMAINE : Sciences et Technologies

FILIERE : Génie des Procédés

OPTION : génie pétrochimique

### Thème

Traitement de colorants azoïques par des matériaux type  
MFI synthétisés voie hydrothermale

#### Jury de soutenance :

Nom et Prénom	Grade	Qualité
Dr.NADIR GOURIN	Pr	Président
Dr.HADJ AISSA MAHDJOUBI	MAA	Examineur
Dr.BENCHIKH IMENE	MCB	Rapporteur

Promotion : 6 Juillet 2022

# Remerciements

*A Dieu source de toute connaissance.*

*Tout d'abord, nous remercions le Dr Benchikh Imen de nous avoir aidés à accomplir ce travail. Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au Laboratoire de génie des procédés de l'Université Ammar Thelidji à Laghouat.*

*Nos sincères remerciements à tous les membres de jury pour avoir pris le temps de juger notre travail.*

*Mes remerciements sont adressés également à tous les enseignants de département de génie des procédés de l'Université Ammar Al-Thelidji à Laghouat, qui ont contribué à ma formation. Ainsi que la Direction de la Faculté de génie des procédés, le personnel.*

<b>Liste des figures</b>	
<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Figure 1 : Éléments constructifs de la structure d'une zéolithe MFI.....</b>	4
<b>Figure 2 : Morphologie des cristaux type MFI.....</b>	5
<b>Figure 3 : Structure de la molécule anthraquinone.....</b>	10
<b>Figure 4 : Structure de l'indigo.....</b>	11
<b>Figure 5 : colorant rouge congo.....</b>	12
<b>Figure 6 : Formule développée du bleu de Capri.....</b>	12
<b>Figure 7 : Allure générale d'une isotherme d'adsorption.....</b>	16
<b>Figure 8 : Linéarisation de résultats expérimentaux correspondant à l'isotherme de Langmuir.....</b>	17
<b>Figure 9 : Linéarisation de résultats expérimentaux correspondants à l'isotherme de Freundlich.....</b>	18
<b>Figure 10.1 : Image de l'appareil diffractomètre Brüker AXS D8.....</b>	20
<b>Figure 10.2: Image de l'appareil spectrophotomètre Bruker Vector 22.....</b>	21
<b>Figure 10.3: Image de l'appareil Spectroscopie UV-visible.....</b>	23
<b>Figure 10.4: Image de l'appareil Analyses par fluorescence X des solides.....</b>	24
<b>Figure 11: Photo d'un autoclave de 40 ml et de sa chemise en Téflon.....</b>	28
<b>Figure 12: Diffractogramme de la zéolithe Cr-silicalite-1.....</b>	31
<b>Figure 13: Spectre FT-IR de Cr-silicalite-1.....</b>	32
<b>Figure 14: Spectre UV-Visible de la zéolithe Cr-silicalite-1.....</b>	32
<b>Figure 15: Diffractogramme de la zéolithe V-silicalite-1.....</b>	33
<b>Figure 16.1: Spectre FT-IR de V-silicalite-1.....</b>	34
<b>Figure 16.2: Spectre UV-Visible de la zéolithe V-silicalite-1.....</b>	35
<b>Figure 17: Diffractogramme de la zéolithe Fe-silicalite-1.....</b>	36
<b>Figure 18: Spectre FT-IR de Fe-silicalite-1.....</b>	36
<b>Figure 19: Courbe étalonnage du colorant BM.....</b>	39
<b>Figure 20: Cinétique de pseudo-premier ordre du bleu de bromothymol sur les trois zéolithes.....</b>	41
<b>Figure 21: Isotherme d'adsorption du colorant le Bleu de Bromothymol par Cr-silicalite-1 , V-silicalite-1 ,Fe-silicalite-1 selon le modèle de Langmuir.....</b>	42
<b>Figure 22: Isotherme d'adsorption du colorant le Bleu de Bromothymol par Cr-silicalite-1 , V-silicalite-1 ,Fe-silicalite-1 selon de Freundlich.....</b>	43

<b>Liste des tableaux</b>	
<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Tableau 1 : Attribution et position des bandes de vibration des zéolithes MFI dans le domaine 4000-400 cm<sup>-1</sup> en se référant à la classification de Flanagan</b>	22
<b>Tableau 2: Composition Massique et densité des différentes sources de silicium utilisées.....</b>	26
<b>Tableau 3: Caractéristiques des différentes sources d'aluminium utilisées.....</b>	27
<b>Tableau 4: Autres sources d'éléments menant à la synthèse de zéolithes.....</b>	27
<b>Tableau 5: Agents structurants appliqués à la synthèse de zéolithes.....</b>	28
<b>Tableau 6: Paramètres des isothermes de sorption du colorant le Bleu de Bromothymol par Cr-silicalite-1 , V-silicalite-1 ,Fe-silicalite-1 selon les modèles de Freundlich et Langmuir.....</b>	44

## SOMMAIRE

	<b>Page</b>
<b>AVANT-PROPOS</b>	<b>I</b>
<b>RESUME (en Français)</b>	<b>III</b>
<b>RESUME (en Arabe)</b>	<b>IX</b>
<b>RESUME (en Anglais)</b>	<b>X</b>
<b>SOMMAIRE</b>	<b>XI</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>XII</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>XIII</b>
<b>Liste des abbreviations</b>	<b>XIV</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
<b>Partie Bibliographique</b>	
<b>Chapitre I : Etude Bibliographique</b>	
<b>1. Généralité.....</b>	<b>3</b>
<b>2. Les zéolithes.....</b>	<b>3</b>
<b>3. Les zéolithes de type MFI.....</b>	<b>3</b>
<b>4. Morphologie des zéolithes de type MFI.....</b>	<b>4</b>
<b>5. Synthèse de M-Silicalite-1 par substitution isomorphique.....</b>	<b>5</b>
<b>6. Les applications.....</b>	<b>6</b>
<b>6.1. L'adsorption.....</b>	<b>6</b>
<b>6.2. La séparation.....</b>	<b>6</b>
<b>6.3. La catalyse.....</b>	<b>7</b>
<b>7. Généralités sur les colorants .....</b>	<b>7</b>
<b>7.1. Définition.....</b>	<b>8</b>
<b>7.2. Nature du colorant.....</b>	<b>8</b>
<b>7.3. Classification des colorants.....</b>	<b>9</b>
<b>7.3.1. Classification technologique.....</b>	<b>9</b>

<b>7.3.2 Classification technique.....</b>	9
<b>7.3.3 Colorants naturels.....</b>	9
<b>7.3.4 Colorants synthétiques.....</b>	10
<b>7.3.5 Classification chimique.....</b>	10
<b>7.3.6 Les colorants anthraquinoniques.....</b>	10
<b>7.3.7 Les colorants indigoïdes.....</b>	10
<b>7.3.8. Les colorantes xanthines.....</b>	11
<b>7.3.9. Les phtalocyanines.....</b>	11
<b>7.3.10. Les colorants nitrés et nitrosés.....</b>	11
<b>7.3.11. Classification tinctoriale.....</b>	11
<b>7.3.12. Les colorants acides ou anioniques.....</b>	11
<b>7.4. Les colorants basiques ou cationiques.....</b>	12
<b>7.5. Toxicité des colorants.....</b>	12
<b>7.6. Elimination des colorants.....</b>	13
<b>8. Traitement physico-chimique.....</b>	13
<b>9. Traitement biologique.....</b>	13
<b>10. Adsorption.....</b>	13
<b>10.1. Notion d'adsorption.....</b>	14
<b>10.1.1. Différents types d'adsorption.....</b>	14
<b>10.1.3. Adsorption physique.....</b>	15
<b>10.1.4. Modèles d'adsorption.....</b>	15
<b>10.1.4.2. Modèle de Freundlich.....</b>	18
<b>10.1.5. Coefficient de distribution.....</b>	18
<b>Chapitre II : Techniques expérimentales de caractérisation et méthodologie</b>	
<b>1. Diffraction de rayons X.....</b>	20
<b>2. Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier.....</b>	21
<b>3. Spectroscopie UV-visible à réflexion diffuse (DRUV).....</b>	23
<b>4. Analyses élémentaires (Analyses par fluorescence X des solides).....</b>	24
<b>Chapitre III : [Synthèse des matériaux type MFI voi hydrotyrma]</b>	

<b>1. Sources des produits chimiques utilisées .....</b>	26
<b>1.1. Sources de silicium .....</b>	26
<b>1.2. Sources d'aluminium .....</b>	26
<b>1.4. Agents structurants.....</b>	27
<b>2. Protocoles de synthèses hydrothermales de zéolithes .....</b>	28
<b>2.1. Synthèses classiques .....</b>	28
<b>2.2. Synthèses en milieu basique.....</b>	29
<b>2.3. Synthèses en milieu Fluorure .....</b>	29
<b>2.4. Calcination des échantillons .....</b>	30
<b>3. Méthode de Synthèse des métallo silicates par synthèse directe et caractérisations .....</b>	30
<b>3.1. Synthèse de la Cr silicalite-1.....</b>	30
<b>4. Diffraction des rayons X.....</b>	31
<b>5. Spectroscopie Infra Rouge (FT-IR) .....</b>	31
<b>6. Spectroscopie de l'UV visible.....</b>	32
<b>7. Synthèse de la V-silicalite-1.....</b>	32
<b>8. Diffraction des rayons X.....</b>	33
<b>9.1. Spectroscopie Infra Rouge (FT-IR) .....</b>	34
<b>9.2. Spectroscopie de l'UV visible.....</b>	34
<b>10. Synthèse de la Fe-silicalite-1.....</b>	35
<b>10. Synthèse de la Fe-silicalite-1.....</b>	35
<b>11. Diffraction des rayons X.....</b>	35
<b>12. Spectroscopie Infra Rouge (FT-IR) .....</b>	36
<b>13.1. La procédure d'adsorption du colorant BTB était la suivante .....</b>	37

<b>13.1.1</b> Choix des molécules organique .....	37
<b>13.1.2</b> Structure bleu bromothymol(BBT) .....	37
<b>13.2.</b> Propriété chimique et physique de bleu de bromothymol.....	37
<b>13.2.1.</b> Propriété chimique.....	37
<b>14.</b> L'utilisation de bleu de bromothymol.....	38
<b>14.</b> L'utilisation de bleu de bromothymol.....	38
<b>15.</b> Méthode d'analyse.....	38
<b>16.</b> Spectrophotométrie d'adsorption UV- visible.....	38
<b>17.</b> pH-mètre.....	38
<b>18.</b> Etalonnage des solutions.....	39
<b>19.</b> Détermination de l'ordre de la réaction d'élimination.....	39
<b>20.</b> Isotherme d'adsorption du colorant le Bleu de Bromothymol par Cr-silicalite-1 , V-silicalite-1, Fe-silicalite-1 .....	40
<b>21.</b> Résultats et discussions.....	43

## Liste des abréviations

Al : aluminium

Cu : cuivre

CuCl<sub>2</sub> : 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<sup>+</sup> : potassium

KOH : Hydroxyde de potassium

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

MFI : Mobil five

Na : sodium

NaOH : Hydroxyde de sodium

NH<sub>4</sub>F : fluorure d'ammonium

SBU: Secondary building unit

MEB : Microscopie électronique à balayage

Si : silicium

TEOS : tétraéthoxysilane

TMAOH•5H<sub>2</sub>O : 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

## Liste des abréviations

Al : aluminium

Cu : cuivre

CuCl<sub>2</sub> : 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<sup>+</sup> : potassium

KOH : Hydroxyde de potassium

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

MFI : Mobil five

Na : sodium

NaOH : Hydroxyde de sodium

NH<sub>4</sub>F : fluorure d'ammonium

SBU: Secondary building unit

MEB : Microscopie électronique à balayage

Si : silicium

TEOS : tétraéthoxysilane

TMAOH•5H<sub>2</sub>O : 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

*Les zéolithes font l'objet d'une intense recherche depuis quelques décennies, en particulier dans l'espoir de découvrir de nouvelles structures susceptibles de trouver une application en catalyse, en adsorption ou en séparation. Si les premières utilisations industrielles des zéolithes étaient sur des matériaux naturels, il s'est vite révélé qu'en jouant sur divers paramètres tels que la composition, la température ou la durée de synthèse, des zéolithes sans équivalent naturel étaient synthétisables en laboratoire. Certaines grandes découvertes telles que l'emploi de structurants organiques, la "méthode fluorure" ou la substitution des atomes de charpente sont à l'origine d'une grande partie des 234 topologies zéolithiques répertoriées à ce jour. [1].*

*Plusieurs méthodes de synthèse ont été utilisées ces dernières années dans le but d'obtenir des structures zéolithiques intéressantes. Cependant, ces méthodes sont basées sur l'utilisation d'un seul agent structurant organique*

*En partant de cette idée nous allons tester la synthèse des solides microporeux en présence de structurants organiques. La démarche suivie sera de réaliser un grand nombre de synthèses hydrothermales à partir d'un gel contenant de structurant organique, et en faisant varier les paramètres expérimentaux qui peuvent régir la cristallisation.*

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

*Le troisième chapitre sera consacré à synthétiser des matériaux zéolithiques incorporés aux métaux de transitions (V, Cr, Fe), en présence de différents structurants organiques par voie hydrothermale. L'effet de l'incorporation de de ces matériaux seront brièvement discuté et l'application des matériaux microporeux dans l'adsorption d'un colorant : Le Bleu de Bromothymol.*

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

## *Chapitre I [Etude Bibliographique]*

---

### 1. Généralité :

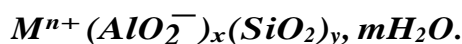
parmi les solides microporeux y a les zéolithes, elles présentent des propriétés acido-basiques et d'adsorption qui les rendent utilisables pour des applications industrielles. Cependant, bien que ces matériaux présentent d'excellentes propriétés catalytiques ceux-ci restent d'application limitée étant donné leur diamètre de pores restreint. L'augmentation du diamètre de pores de ces matériaux a longtemps été une priorité pour la recherche dans le domaine de la chimie des matériaux.

### 2. Les zéolithes :

Les zéolithes sont des minéraux poreux cristallins. Ce sont généralement des aluminosilicates que l'on trouve dans les bassins sédimentaires et dans des régions volcaniques. Elles furent découvertes pour la première fois par le minéralogiste suédois Crönstedt Observant que, chauffée, la stilbite (une roche ou pierre) semblait bouillir, il proposa alors l'appellation « zéolithe » qui provient du grec « zeo : bouillir » et « lithos : pierre ». Depuis, des dizaines de zéolithes naturelles ont été découvertes. Les zéolithes appartiennent à la famille des tectosilicates. Leur structure cristalline tridimensionnelle résulte de l'agencement de tétraèdres  $TO_4$  (« T » étant un atome à coordinence tétraédrique représentant généralement les éléments Si et Al) deux tétraèdres adjacents partageant un même atome d'oxygène.

### 3. Les zéolithes de type MFI :

La découverte d'une nouvelle famille de matériaux inorganiques composés essentiellement de silicium, d'aluminium et d'oxygène, n'a pas cessé de susciter un intérêt grandissant et des investigations larges. Leur important succès scientifique et leurs applications kaléidoscopiques sont dus essentiellement aux progrès croissants réalisés en synthèse. Les zéolithes sont des aluminosilicates hydratés de formule chimique générale [2].



Leurs propriétés dépendent en partie de la valeur du rapport Si /Al. La structure des cristaux de zéolithe est constituée d'un assemblage de tétraèdres  $TO_4$ . L'agencement de ces derniers ayant deux à deux un sommet oxygéné commun, conduit à la formation des SBU (Secondary Building Units), qui servent de motifs de référence pour classer et décrire les diverses structures des

zéolithes et leurs réseaux microporeux [3]. Ces types structuraux sont constitués d'entités génétiques communes. Ces unités secondaires s'assemblent à leur tour en polyèdres, dont l'empilement donne naissance à la structure finale. À chaque type structural obtenu est attribué un code à trois lettres selon la nomenclature IUPAC. L'élément T, peut être soit un atome d'aluminium, soit un atome de silicium. L'arrangement des tétraèdres dans les trois directions de l'espace génère une importante microporosité dans laquelle des molécules vont pouvoir s'adsorber d'où le nom de tamis moléculaire donné par Dr. José. Walkimar Mesquita Carneiro (JWMC). Les zéolithes sont probablement la seule famille qui offre une grande diversité structurale et chimique. Une cinquantaine de types structuraux sont actuellement connus et synthétisés [4].

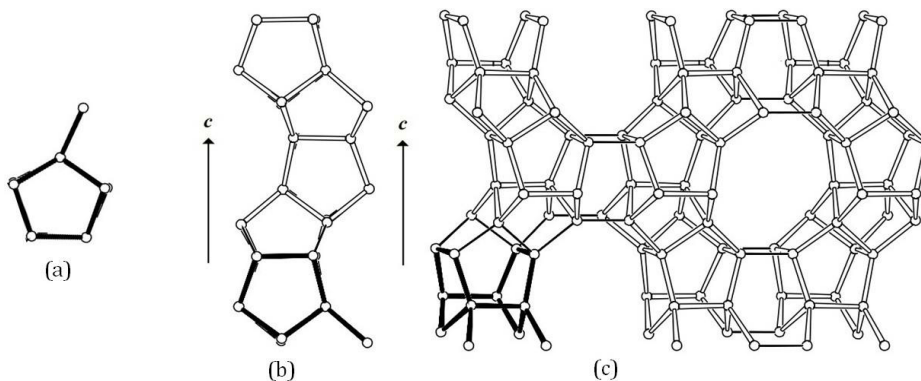
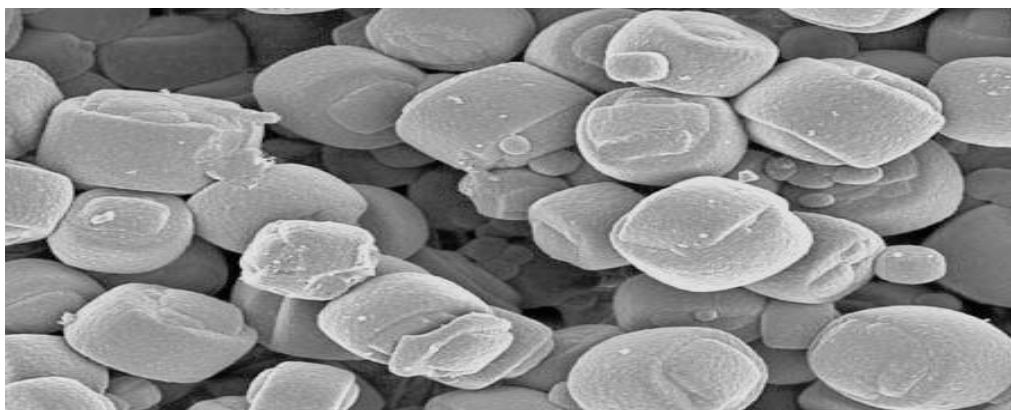


Figure .1. Eléments constructifs de la structure d'une zéolithe MFI.

#### 4. Morphologie des zéolithes de type MFI :

Les zéolithes MFI se composent de cristallites de forme et de dimension très variables, selon les conditions de synthèse. Les cristallites peuvent être distinctes, agglomérées, sous forme d'agrégats plus ou moins arrondis... Il n'existe pas de morphologie type, même si l'une d'entre elles, présentée sur la Figure 2, est souvent mentionnée dans la littérature [5]. L'étendue de la surface externe des grains dépend des conditions de synthèse du matériau et d'un grand nombre de paramètres.

Elle est souvent déterminée à partir de l'exploitation des isothermes d'adsorption de d'azote à -196 °C avec différents modèles [6], le plus usuel étant celui de Brunauer, Emmett et Teller (BET) [7]. Les valeurs de la surface externe varient selon l'échantillon de plusieurs ordres de grandeur. Typiquement, elles se situent entre 200 et 350 m<sup>2</sup>/g[8].



*Figure .2. Morphologies des cristaux type MFI.*

*Du fait de la complexité de la maille élémentaire des zéolithes, la structure de la charpente est décrite le plus souvent par un assemblage ordonné de motifs unitaires plus petits appelés SBU. Seuls sont pris en compte dans cette représentation les centres des tétraèdres de silicium et d'aluminium. Dans le cas des zéolithes MFI ,*

#### *5. Synthèse de M-Silicalite-1 par substitution isomorphique :*

*Pour une insertion stable dans un réseau tétraédrique de zéolithe, un hétéroatome doit obéir à un certain nombre de règles théoriques, telles que la première règle de Pauling exigeant une gamme spécifique de rapport entre le rayon ionique de l'atome ( $M^{n+}$ ) et celui de l'oxygène ( $O^{2-}$ ). La capacité d'un ion donné ( $M^{n+}$ ) à être incorporé dans un tamis moléculaire est généralement dépendante de son rayon ionique et de sa tendance à assumer la coordination tétraédrique dans son oxyde [9]. Systématiquement on utilise la règle de Pauling pour répondre à ce problème ( $\rho_{cr} = r_c/r_o$ )*

*Autres éléments plus volumineux, comme le Zr, V, Cr, Mo, Sn, In, Zn ou même le Ti sont moins facilement intégrés dans les sites tétraédriques. Ils sont présents en très petites quantités dans les métallo-silicates. Car la preuve de leur vraie incorporation dans le réseau des zéolithes est toujours sans équivoque et reste toujours discutable,*

*Le nombre d'articles et de brevets publiés dans la littérature liés à leurs préparations, leurs propriétés et leurs applications est extrêmement large .*

## 6. Les applications :

### 6.1. L'adsorption :

Les zéolithes font partie de la classe des adsorbants microporeux, elles présentent des caractéristiques qui leur sont propres telles que : des fenêtres d'accès à la microporosité de dimension constante et uniforme, la possibilité de modifier l'hydrophobicité en fonction du rapport Si /Al. De plus elles possèdent un grand volume poreux. La présence de pores de taille fixe détermine la sélectivité à l'entrée des pores et aussi au niveau des cages internes lorsqu'elles sont présentes. Ces propriétés d'adsorption sont utilisées dans la déshydratation et la purification de gaz et de liquides (régulation de l'humidité dans les doubles vitrages, élimination de H<sub>2</sub>S des fumées d'usines, élimination des produits sulfurés présents dans certaines fractions pétrolières).

les molécules hydrophiles. Une des applications possibles de ce principe est l'utilisation de la zéolithe Ti -Silicalite-1 (MFI ) dans l'adsorption et la décomposition de molécules odorantes (trichloréthylène, toluène, etc) contenues dans l'air (exemple : bâtiments d'élevage d'animaux, chambres frigorifiées, industrie) et de la zéolithe Na-X (FAU ) pour la purification de l'air (élimination de CO, CO<sub>2</sub>, etc) avant distillation cryogénique .

### 6.2. La séparation :

Les propriétés de séparation des zéolithes sont beaucoup utilisées en pétrochimie pour séparer différentes fractions pétrolières. Parmi les procédés utilisés, le plus connu est la séparation des n-paraffines dans un mélange contenant des n et iso-paraffines sur la zéolithe 5 Å (LTA). La zéolithe Ca-A (LTA) est capable de séparer un mélange de n-hexane et 3-méthyl-heptane. Un autre exemple est celui de la séparation d'un mélange de para et méta xylène sur la zéolithe H-ZSM-5 (MFI). La séparation de l'azote de l'oxygène de l'air sur la zéolithe Li-LSX (Low Silica X, Si /Al = 1, code structural FAU ) est aussi un procédé important. Dans l'industrie de la séparation, l'utilisation de membranes zéolithiques présente un intérêt croissant [11]. Une membrane est un film mince qui permet le passage sélectif d'un ou de plusieurs composants d'un mélange gazeux ou liquide.

### 6.3. La catalyse:

La catalyse hétérogène est très importante dans l'industrie pétrolière et chimique, l'utilisation des zéolithes en catalyse est liée à la présence de sites acides dans leur microporosité (zéolithes protonées). La taille des pores est aussi un facteur important puisque la formation d'un produit

dont le diamètre cinétique est en adéquation avec celui des pores de la zéolithe et empêche les produits non désirés. Le pouvoir catalytique peut être modifié par l'ajout de métaux de transition à l'intérieur des pores pour conduire à des catalyseurs bi-fonctionnels. Dans ce cas, la partie métallique joue un rôle dans les réactions d'hydrogénation, déshydrogénation et la partie zéolithique dans les réactions catalytiques acides.

## 7. Généralités sur les colorants

Actuellement les colorants employés pour la teinture des textiles sont presque exclusivement des produits chimiques provenant de la synthèse industrielle du goudron et du pétrole. Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture, la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc.... Jusqu'à la moitié du 19<sup>ème</sup> siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite de l'encre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, telles que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais William Henry 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 breveté son invention et il 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 Kekulé. En conséquence, au début du 20<sup>ème</sup> siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [12]. Un colorant doit posséder outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultante d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photo lytique des couleurs à l'oxydation chimique (notamment par les détergents) et aux attaques microbiennes.

### 7.1. Définition :

Un colorant est une matière chimique capable de se fixer sur un support, la coloration plus ou

---

moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique. Les premières matières colorantes étaient d'origines végétales (garance, indigo, gaude, campêche) ou même animales (cochenille). A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation.

## 7.2. Nature du colorant :

La molécule colorante est un chromogènes [14,15]. La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par fixation sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés groupe chromophores plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Par exemple la présence du groupement  $-NO_2$  lié au noyau benzénique, lui donne une coloration jaune.

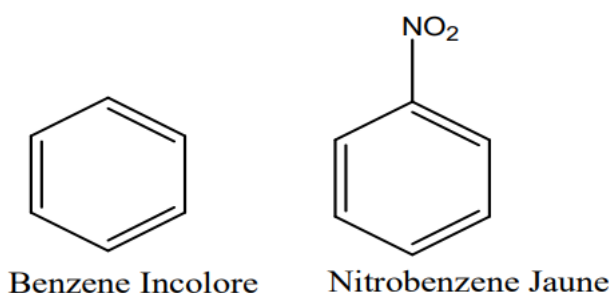
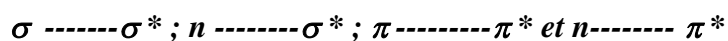


Figure .3. Nature du colorant.

Une transition électronique s'effectue entre deux états énergétiques, le premier est dit fondamental, le second excité. Il existe plusieurs types de transitions électroniques dans une molécule :



Chaque transition est caractérisée par une longueur d'onde maximale. D'autres groupements appelés auxochromes sont aussi responsables d'une manière indirecte de la coloration des substances dont le rôle est de déplacer la longueur d'onde d'absorption vers les plus faibles énergies et de rendre ainsi la coloration plus visible. Comme exemple :  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-NRH$ ,  $-SH$ .

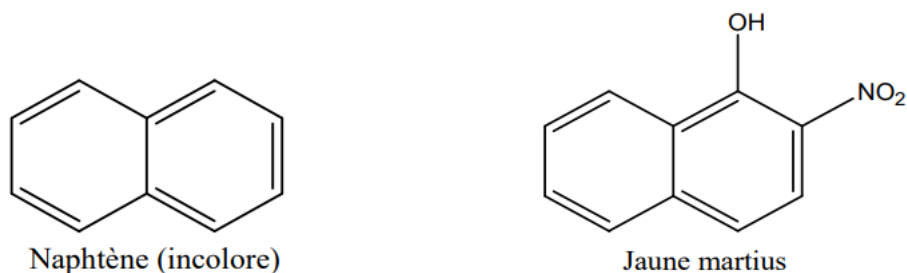


Figure .4. Nature du colorant.

### 7.3. Classification des colorants :

*La structure chimique des colorants et leur méthode d'application (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.), permet de classées les colorants synthétiques*

#### 7.3.1. Classification technologique :

*Permette à l'utilisateur de connaitre le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisations, ses propriétés (solubilités, affinités, nature de la fixation ...).*

#### 7.3.2 Classification technique :

*La caractéristique des colorants utilisés dans l'industrie textile est les groupes acides sulfonique qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu, suivant leur synthèse on peut les classés selon deux catégories :*

#### 7.3.3 Colorants naturels :

*Ils sont très réponsus, surtout dans les plantes (bois, racines, grains, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines*

#### 7.3.4 Colorants synthétiques :

*Les propriétés des colorants synthétiques peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène, et anthracène).*

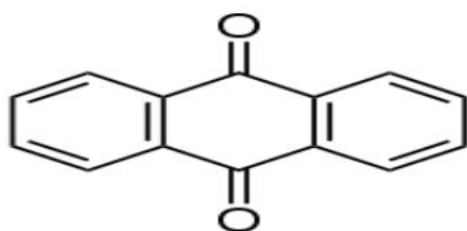
*Ils ont de plus en plus utilisés dans l'industrie de coloration et des textiles grâce à leurs synthés assez faciles, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels.*

### **7.3.5 Classification chimique :**

*La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore et peu se classés comme suit :*

### **7.3.6 Les colorants anthraquinoniques :**

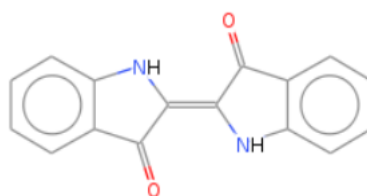
*Leur formule générale dérivées de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines*



*Figure.5. Structure de la molécule anthraquinone*

### **7.3.7 Les colorants indigoïdes :**

*Ils tirent leur appellation de l'indigo, les homologues sélénié soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes.*



*Figure.6. Structure de l'indigo*

### **7.3.8. Les colorantes xanthines:**

*Le composé le plus connu dans ces colorants est la fluorescéine qui peut être utilisé en tant que*

teinture, ou de traceur d'écoulement pour des rivières sous terrains.

### 7.3.9. Les phthalocyanines :

Ils ont une structure complexe basé sur l'atome centrale de cuivre, les colorants de ce groupe sont obtenue par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc ...).

### 7.3.10. Les colorants nitrés et nitrosés :

Leur structure moléculaire caractérisés par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés)

7.3.11. Classification tinctoriale : On distingue différentes catégories tinctoriales définies par les auxochromes

7.3.12. Les colorants acides ou anioniques : Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles, exemple le rouge Congo.

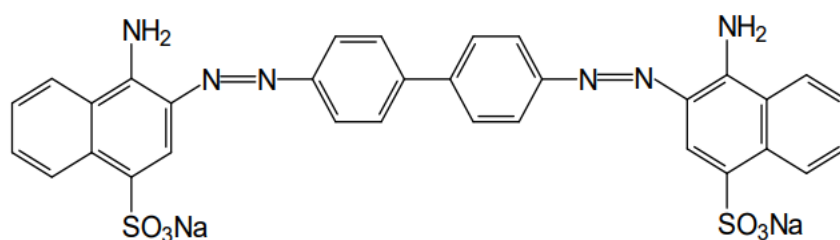
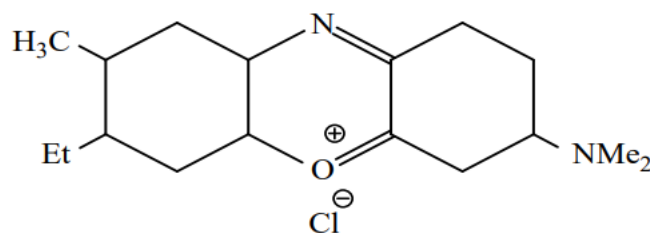


Figure. 7 . colorant rouge congo.

### 7.4. Les colorants basiques ou cationiques :

Ce sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres, en passant de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances

*très vives et résistantes.*



*Figure .8. Formule développée du bleu de Capri.*

*Actuellement de nombreuses stations d'épuration des industries textiles rejettent des quantités importantes d'eau et des boues colorées dans la nature. Ces rejets peuvent se transmettre à l'être humain par :*

- *Action du vent (poussière en été)*
- *Infiltration du colorant dans les nappes phréatiques*
- *La chaîne alimentaire (végétaux, animaux).*

*L'accumulation des doses du colorant sur certains sites de l'organisme provoque des cancers. Cette toxicité, donc pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité.*

### **7.6. Elimination des colorants :**

*L'élimination des colorants dans les eaux résiduaires se base sur l'utilisation des méthodes de traitement suivant :*

#### **8. Traitement physico-chimique:**

*Il comprend la neutralisation la coagulation la floculation aux sels métallique et la décantation suivant le type de colorant et la proportion de colorants insolubles utilisés la couleur sera éliminée a raison de 50 à 90% l'inconvénient de ce type de traitement est production de boues assez hydrophile et non valorisables.*

#### **9. Traitement biologique :**

*Par l'action des boues activées ou la décoloration est faible, du fait que les colorants ne sont pas*

biodégradables. La combinaison du traitement physico-chimique et traitement biologique permet dans la plupart des cas d'avoir un effluent décoloré à plus de 85%

## 10. Adsorption :

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisée pour la réduction de la couleur, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants (cationiques, à mordant, colorants dispersés, de cuve et réactifs, dans une certaine gamme de pH et pour une concentration en impuretés relativement constante afin de prévenir un relargage dans l'effluent. De plus, ces techniques non destructives requièrent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post-traitement des déchets solides. Dans la plupart des cas, les résidus solides sont répandus dans des remblais, mais des dispositions particulières doivent être prises à l'égard des composés organiques qui peuvent lixivier avec le temps. L'utilisation des terres décolorantes comme les argiles activées, les argiles modifiées et les argiles de synthèse dans la décoloration des solutions colorantes a fait l'objet de plusieurs articles. On utilise les argiles décolorantes types montmorillonites dans l'élimination des colorants types cationiques (les colorants basiques), alors que les argiles de synthèse en particulier les doubles hydroxydes lamellaires (LDH) sont employé dans l'élimination des colorants anioniques (généralement les colorants acides)

### 10.1. Notion d'adsorption :

L'adsorption, à ne pas confondre avec l'absorption, est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules de gaz ou de liquides (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses comme les interactions de Van der Waals ou les interactions dipolaires. Autrement dit, c'est un processus de transfert de matière, d'une phase liquide, où gaz vers un solide. En général, l'adsorption se rapporte toujours à l'étude des interfaces gaz -liquide où liquide - solide, qui sont les plus répandus, elle est liée à la structure du solide à savoir sa porosité [18]. Le terme sorption ou adsorption désigne tout processus à l'interface solide - liquide conduisant à un changement de phase d'un soluté ou à la transformation d'une surface par la présence d'un soluté ou de son environnement. Les différents mécanismes conduisant à une sorption sont :

- L'échange d'ions.
- La complexation de surface.

- *La précipitation de surface*
- *L'absorption (incorporation du soluté dans la matrice solide).*
- *La diffusion dans la phase solide. L'adsorbant ou le solide d'adsorption est caractérisé par une grande surface grâce à l'existence de pores, dans le solide.*

*Cette surface, est défini comme l'espace accessible aux particules minérales ou organiques, c'est ainsi que chaque solide possède une capacité d'adsorption vis-à-vis d'une substance. Cette capacité d'adsorption dépendra :*

- *De la surface spécifique du solide.*
- *De la dimension, de la vitesse et de la concentration des substances à adsorber. -Des paramètres hydrodynamiques : temps de contact, température, vitesse d'agitation et du pH.*

#### *10.1.1. Différents types d'adsorption :*

*Selon l'importance des énergies mises en jeu, les phénomènes d'adsorption peuvent être classés en deux catégories :*

##### *10.1.2. Adsorption chimique :*

*L'adsorption chimique ou chimisorption est un processus qui conduit à la formation, entre la surface du solide et la molécule adsorbée, de liaisons covalentes ou électrovalentes du même type que celles qui lient entre eux les atomes d'une molécule. Cette adsorption chimique se caractérise par une chaleur importante, généralement supérieure à 50 kJ/mole. La valeur de la chaleur d'adsorption peut être considérée comme une mesure quantitative de la "force d'adsorption" c'est à dire de la stabilité des liaisons qui se forment entre la surface du solide et les molécules adsorbées. L'adsorption chimique se limite à la formation d'une seule couche moléculaire et, contrairement à l'adsorption physique .La méthode consiste à adsorber sur les atomes d'agent actif (solide) superficiels une molécule susceptible de donner lieu en surface à une réaction complète conduisant à la formation d'une monocouche chimisorbée [20].*

##### *10.1.3. Adsorption physique :*

*L'adsorption physique ou physisorption est un processus dans lequel les forces mises en jeu pour attirer les molécules à la surface de l'adsorbant (solide) sont les forces de physisorption qui sont de trois types [21 ; 22] :*

- *Les forces de dispersion (Van der Waal, London) toujours présentes.*
- *Les forces polaires résultant de la présence de champ électrique dans les micropores.*

→ Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine.

L'interaction entre l'adsorbant et la molécule adsorbée va dépendre de l'adéquation entre les propriétés des deux entités (polaire, non polaire- non polaire), de la masse molaire, de la forme de la molécule. Cette adsorption physique se caractérise également par une chaleur d'adsorption très faible souvent inférieure à 20 Kcal/mol [19 ; 20 ; 21], soit une enthalpie d'adsorption de l'ordre de 30 KJ/mole, une réversibilité parfaite, c'est-à-dire que par simple chauffage où baisse de pression les molécules adsorbées sont immédiatement libérées.

#### 10.1.4. Modèles d'adsorption :

Les modèles d'adsorption classiques peuvent être appliqués dans le cas des phénomènes d'échange, si les sites d'échange sont assimilés à des sites d'adsorption et cela, lorsque la répartition de ces sites est régulière ; et proportionnelle à la surface spécifique du matériel solide.

Cette utilisation de ces modèles est reportée dans de nombreux travaux de la littérature [23 ; 24 ; 25] dans des études se rapportant au phénomène, qui régissent les interactions entre les solides et les espèces chimiques. Plusieurs modèles mathématiques peuvent être utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption en solution aqueuse, mais seuls les modèles de Langmuir et de Freundlich sont fréquemment appliqués. Une isotherme d'adsorption permet d'évaluer la répartition d'un polluant entre deux phases, à l'équilibre et à la température donnée. La notion d'isotherme a été utilisée pour décrire l'adsorption du gaz sur des solides poreux. Elle a été ensuite étendue rapidement à l'adsorption de soluté en phase aqueuse.

Une courbe isotherme d'adsorption est définie par le tracé de la quantité adsorbée par unité de masse du solide  $q_e$  (mg/g) en fonction de la concentration d'adsorbant en équilibre  $C_e$  (mg/l) (Figure III-1) dans la solution et à la température constante.

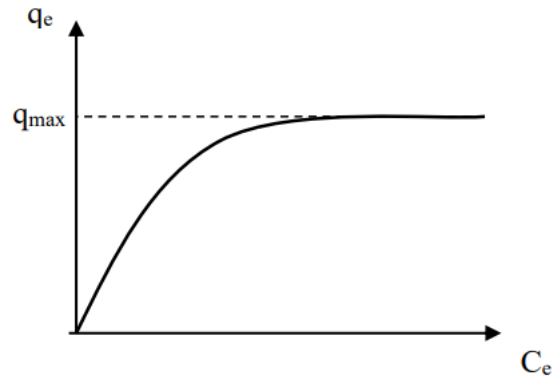


Figure.8. Allure générale d'une isotherme d'adsorption.

La quantité adsorbée par unité de masse du solide à l'équilibre est déterminée par la relation :

$$q_e = (C_i - C_e) \frac{V}{m} \quad (\text{mg/g})$$

$m$  : masse du solide (g)

$C_i$  : concentration initiale du soluté (mg/l)

$C_e$  : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/L)

$V$  : volume de la solution (l).

#### 10.1.4.1. Modèle de Langmuir :

L'isotherme de Langmuir est un modèle d'adsorption monocouche très simple. Il considère une unique espèce issue de la solution adsorbée sur un unique adsorbant composé d'un nombre fini de sites d'adsorption. La relation connue sous l'appellation isotherme de Langmuir est le plus souvent formulée par :

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

$C_e$  : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/l)

$q_e$  : Quantité adsorbée du soluté par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

$q_{\max}$  : Capacité maximale d'adsorption du solide. (mg/g) ou capacité maximale de sorption du solide.  $b$  : Constante de Langmuir est une fonction de l'énergie d'adsorption dépend de la

température et croît avec la force de l'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. (l/g ou dm<sup>3</sup> /g).

Les paramètres de Langmuir sont déduits à partir de l'équation III-3 sous forme linéarisé.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \cdot b} + \frac{C_e}{q_{\max}}$$

Le tracé de la courbe  $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$  permet de déterminer les valeurs de  $q_{\max}$  (la pente de la droite obtenue étant égal à  $1/q_{\max}$ ) et  $b$  (l'ordonnée à l'origi

étant égal à  $1/q_{\max}$ ).

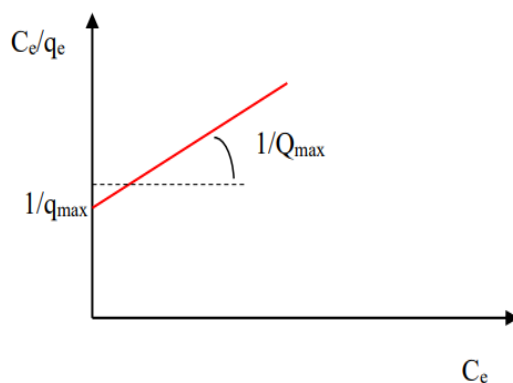


Figure. 10. Linéarisation de résultats expérimentaux correspondant à l'isotherme de Langmuir

Le tracé de la courbe  $q_c e e = f(C_e)$  permet de déterminer les valeurs de  $q_{\max}$  et  $b$

Une caractéristique essentielle de l'équation de Langmuir exprimée par le facteur de séparation  $RL$  est définie par l'expression :

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0}$$

$C_0$  (mg.l<sup>-1</sup>) : Concentration initiale

$b$ : Constante de Langmuir

La valeur de  $RL$  indique pour :  $RL=0 \Rightarrow$  le processus d'adsorption est irréversible

$0 < RL < 1 \Rightarrow$  le processus d'adsorption est défavorable

#### 10.1.4.2. Modèle de Freundlich :

C'est un modèle semi- empirique traduisant une fixation de faibles quantités de soluté par

*l'adsorbant. La relation de Freundlich est souvent utilisée pour ajuster graphiquement des points expérimentaux lorsque la relation de Langmuir ne permet pas cet ajustement. Elle est le plus souvent formulée par :*

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$$

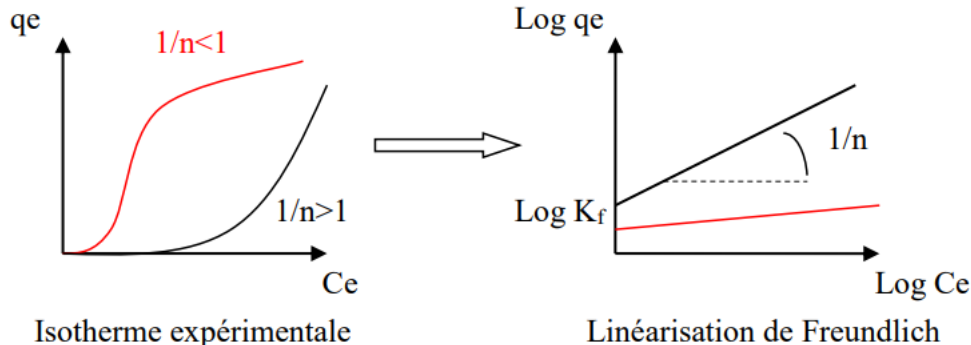
*C<sub>e</sub> : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/l)*

*q<sub>e</sub> : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g)*

*K<sub>f</sub> et n : constantes de Freundlich dépendant de la température, k représente la quantité adsorbée (mg/g) pour une concentration unitaire en soluté dans la solution à l'équilibre. 1/n : est le paramètre d'intensité de la réaction d'adsorption de l'isotherme, reflétant le degré de son linéarité de l'isotherme ; La valeur de n permet d'estimer l'efficacité de l'adsorption ainsi pour n > 1, on a une fixation qui suit un phénomène d'adsorption. La linéarisation de l'équation (05) donnera :*

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_f + \frac{1}{n} \text{Log } C_e$$

*Le tracé de la courbe Log q<sub>e</sub> = f Log C<sub>e</sub> permet de déterminer les valeurs des constantes k et n de Freundlich*



*Figure. 11. Linéarisation de résultats expérimentaux correspondants à l'isotherme de Freundlich*

### 10.1.5. Coefficient de distribution :

*Le coefficient de distribution K<sub>d</sub> est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restant en solution par volume de solution. Le coefficient de distribution K<sub>d</sub> caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, peut se traduire par l'expression :*

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} \cdot \frac{V}{m} \quad (\text{cm}^3/\text{g}).$$

*C<sub>i</sub> : concentration initiale de soluté (mg/l).*

*C<sub>e</sub> : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/l).*

*m : masse de l'adsorbant (solide) (g).*

*V : le volume de la solution (cm<sup>3</sup>).*

*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.*

### **1. Diffraction de rayons X [21 ,22] :**

*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 X.1).*



**Figure. 12.** 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  $2\theta$  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° ( $I_{01}$ ,  $I_{02}$ ,  $I_{03}$ ) 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 :*

$$\% \text{ Cristallinité} = (I_{01} + I_{02} + I_{03})_{\text{échantillon}} / (I_{01} + I_{02} + I_{03})_{\text{référence}} * 100$$

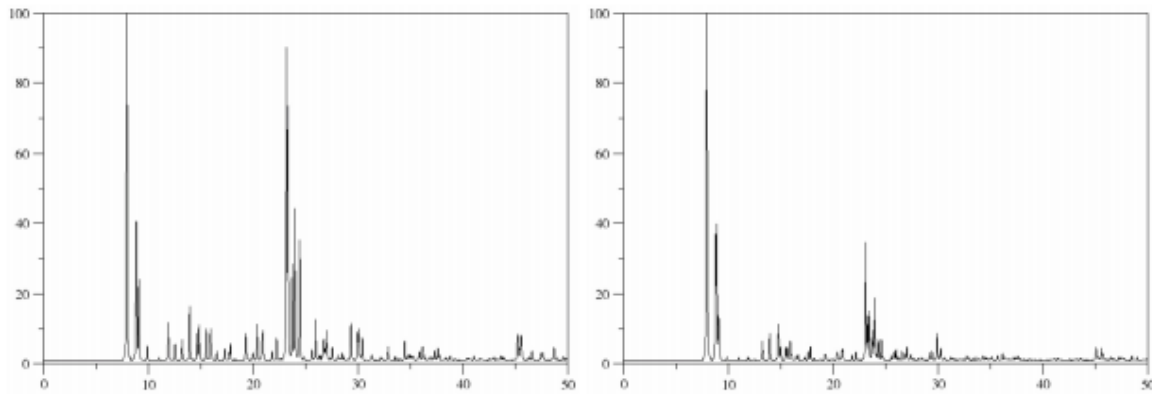


Figure.13. Diffractogramme de la zéolithe ZSM-5 type MFI [23]

*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  $\theta$  à la distance interréticulaire  $d$  :*

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

*Avec  $n$  l'ordre de la diffraction et  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement utilisé.*

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

$$Pnma ; a = 20.022 \text{ \AA} \quad b = 19.899 \text{ \AA} \quad c = 13.383 \text{ \AA} . \quad \alpha = 90^\circ \quad \beta = 90^\circ \quad \gamma = 90^\circ \quad [23].$$

## 2. Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier:

*La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier est une méthode d'analyse qui utilise un rayonnement dans la gamme Infrarouge des radiations électromagnétiques. C'est une des méthodes les plus couramment utilisées pour l'identification des molécules organiques et*

*inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Classiquement l'étude d'un échantillon est réalisée entre 400 et 4000 cm<sup>-1</sup>. On observe ainsi des bandes de transition, pouvant correspondre à plusieurs modes de vibration. On a ainsi :*

- *Les vibrations d'élongation (n), signature d'une vibration selon la liaison. On peut de plus distinguer les élongations symétriques des élongations antisymétriques.*
- *Les vibrations de déformation (d).*

*Dans le cas des matériaux qui nous intéressent, le suivi de certaines bandes est particulièrement pertinent pour qualifier l'évolution de la surface. Les nombres d'onde concernés sont regroupés dans le tableau II.1.*

**Tableau I.1. Attribution et position des bandes de vibration des zéolithes MFI dans le domaine 4000-400 cm<sup>-1</sup> en se référant à la classification de Flanigen.**

Vibrations internes aux tétraèdres			
50-1250 cm <sup>-1</sup>	;-str. (O-T-O)	longation asymétrique	↯←OT→↰
50-950 cm <sup>-1</sup>	str. (O-T-O)	longation symétrique	←OTO→
20-500 cm <sup>-1</sup>	(O-T-O)	éformation de l'angle (TOT)	
Vibrations externes aux tétraèdres			
1050-1150 cm <sup>-1</sup>	;-str. (T-O-T)	longation asymétrique	←TO←T
50-820 cm <sup>-1</sup>	str. (T-O-T)	longation symétrique	←TOT→
100-650 cm <sup>-1</sup>		vibration des doubles anneaux	
100-420 cm <sup>-1</sup>		ouverture des pores	

*La caractérisation des bandes de vibration Si-O du réseau silicique a été effectuée par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier. Les spectres ont été enregistrés entre 4000-400cm<sup>-1</sup> à l'aide d'un spectrophotomètre Bruker Vector 22.*



Figure.X.2. Image de l'appareil spectrophotomètre Bruker Vector 22

*Les échantillons sont broyés et pressés sous forme de pastille de 100mg contenant en général 1 mg de produit, l'éluant utilisé KBr*

#### **4. Spectroscopie UV-visible à réflexion diffuse (DRUV) [24] :**

*La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse qui utilise un rayonnement dans les gammes ultraviolet et visible du spectre électromagnétique (de 200 à 800 nm). Cette méthode permet d'identifier les transitions électroniques de molécules organiques et inorganiques. Le rayonnement incident, d'énergie  $E = h \sigma$  est absorbé par le système par passage d'un électron de valence dans un niveau excité.*

- La spectroscopie en réflexion diffuse est basée sur l'analyse du flux lumineux réfléchi par des échantillons solides. Des informations sur la nature des matériaux étudiés peuvent être obtenues dans la mesure où le chromophore absorbe, avant les réflexions, une partie de la lumière dans le domaine spectral considéré (Figure II.4) montre l'appareil UV-Visible utilisé.*



*Figure.14. Image de l'appareil Spectroscopie UV-visible*

- *Lorsque l'échantillon est en phase liquide, cette transition s'illustre généralement par de larges bandes d'absorption peu nombreuses. Le spectre d'absorption correspond au tracé de l'absorbance  $A$  en fonction de la longueur d'onde.*

### *5. Analyses élémentaires (Analyses par fluorescence X des solides)*

*La composition en éléments Si, Al, K et Na des zéolithes synthétisées a été déterminée par fluorescence X sur un appareil de type PHILIPS MagiX*



*Figure.14. Image de l'appareil Analyses par fluorescence X des solides*

*L'échantillon a été préparé de deux manières différentes. La première a consisté à réaliser une perle ; pour cela environ 900 mg sont mélangés à 5,4 g de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  et quelques mg de LiBr (anti-mouillant). Le mélange est fondu dans un creuset en platine par chauffage à 1200 °C pendant 11 minutes dans un four de type PHILIPS Minifuse2. Une deuxième méthode qui permet la récupération de l'échantillon, consiste à compacter environ 200 mg de produit à l'aide d'une presse HERZOG et de faire l'analyse élémentaire sur la pastille ainsi obtenue.*

***Chapitre III Synthèse des matériaux type MFI et  
quelques Etude comparative des activités  
antibactériennes***

---

*Les synthèses des matériaux microporeux nécessitent la présence d'un agent structurant inorganique (cations alcalins ou alcalino-terreux) ou organique (amines, amines quaternaires, alcools, etc.).*

*Dans ce chapitre, nous nous appliquons à présenter les différents protocoles et outils de synthèse, et les caractérisations des échantillons.*

## **1. Sources des produits chimiques utilisées :**

### **1.1. Sources de silicium :**

*Une solution colloïdale, commercialisée par Aldrich sous le nom de Ludox AS40, un alcoxysilane liquide, le tétraéthoxysilane (abrégé TEOS), ont été utilisés comme source de silicium au cours de ce travail. Nous donnons les caractéristiques de ces produits dans le Tableau II.1*

**Tableau.2. Composition Massique et densité des différentes sources de silicium utilisées.**

Source de silicium	Réactif	Pureté (observations)	Fournisseur
Silicium	Ludox AS40	40 % SiO <sub>2</sub> , 60 % H <sub>2</sub> O	Aldrich
	TEOS	> 98 %	Fluka

### **1.2. Sources d'aluminium :**

*Deux sources d'aluminium, à savoir l'aluminate de sodium (AlNaO<sub>2</sub>) et le sulfate de sodium hexadécahydraté (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 18 H<sub>2</sub>O), ont été utilisées. Les caractéristiques de ces deux solides, sont indiquées dans le Tableau.*

**Tableau 3. Caractéristiques des différentes sources d'aluminium utilisées.**

Source	Réactif	Pureté (observations)	Fournisseur
--------	---------	-----------------------	-------------

<b>Aluminium</b>	Aluminate de sodium 4 % $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 37% $\text{Na}_2\text{O}$ , 9 % $\text{H}_2\text{O}$	<b>arlo-Erba</b>
	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 76,8%	<b>Riedel de Haën</b>

### 1.3. 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. et l'eau déionisée utilisée au cours de ce travail.

Tableau 4. Autres sources d'éléments menant à la synthèse de zéolithes.

Source	Réactif	Pureté (observations)	Fournisseur
<b>Cations alcalins</b>	Hydroxyde de sodium <b>NaOH</b>	> 98 %	Fluka
	Hydroxyde de potassium <b>KOH</b>	> 86 %	Prolabo
<b>fluor</b>	fluorure d'ammonium $\text{NH}_4$	99,9 %	Aldrich

### 1.4. Agents structurants:

L'intérêt d'utiliser des agents structurants pour la synthèse de zéolithes a été souligné dans le chapitre III. En dehors de cinq composés disponibles commercialement, d'autres composés ont dû être synthétisés durant ce travail de thèse. Ces derniers sont indiqués dans le Tableau

Tableau 5. : Agents structurants appliqués à la synthèse de zéolithes.

Source	Réactif	Pureté (observations)	Fournisseur
Structurants organiques	Hydroxyde de tétrapropylammonium, <b>TPAOH</b>	) % TPAOH, 80 % H <sub>2</sub> O	Fluka

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.IX . Photo d'un autoclave de 40 ml et de 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 durée de cristallisations en jours sont reportées dans chaque synthèse..

## 2.2. Synthèses en milieu basique:

Dans tous les cas, les synthèses sont effectuées selon un même protocole. Dans un bêcher 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 jours 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.*

### **2.3. 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<sup>-</sup> 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 jours 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°C dans une étuve.*

*Un avantage supplémentaire des synthèses réalisées en milieu fluorure par rapport à celles réalisées en milieu classique OH<sup>-</sup> 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.*

### **2.4. 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.

### 3. Méthode de Synthèse des métallo silicates par synthèse directe et caractérisations :

#### 3.1. Synthèse de la Cr silicalite-1:

Pour la synthèse de l'échantillon MS3, nous introduisons successivement dans un bécher 7.5g de Ludox, 4.41g d'eau, 3.65g de TPAOH et 0.020g Cr (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>9H<sub>2</sub>O sous agitation pendant 2 heures à une température ambiante (25° C) jusqu'à l'obtention d'un gel. Ce gel de composition molaire : 0.08TPAOH – 0,01Cr (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>9H<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-20H<sub>2</sub>O est transféré dans un réacteur qui sera placé dans une étuve chauffée à 175 ° C. Après 24 heures de cristallisation le réacteur est retiré de l'étuve. Le produit récupéré est filtré, lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée et séché à 80° C. Il est finalement calciné à 550 °C pendant 6 heures.

##### 3.1.1. Diffraction des rayons X:

Le diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des échantillons contenant du Cr présente une structure MFI cristallisée est représentés sur la Figure a une cristallinité élevée et pureté.

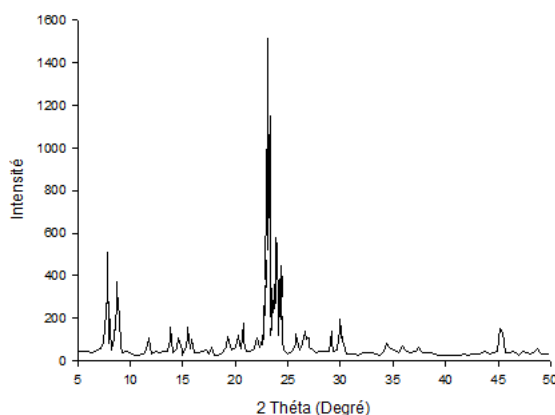


Figure.17. Diffractogramme de la zéolithe Cr-silicalite-1

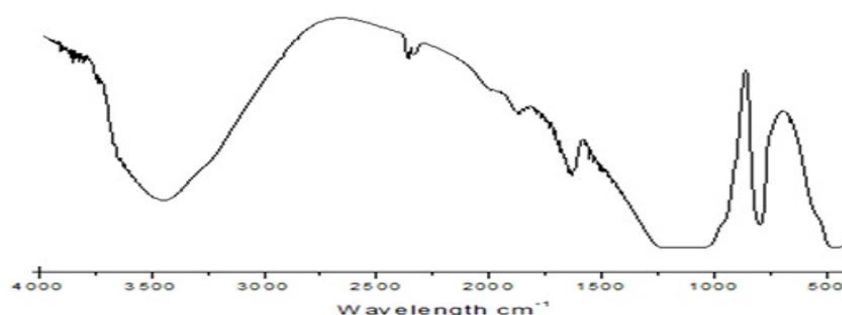
L'intensité des pics XRD des échantillons augmente avec l'augmentation des temps de

---

*crystallisation. Tous les échantillons récupérés à différents temps de cristallisation, ont une structure orthorhombique.*

### **3.1.2. Spectroscopie Infra Rouge (FT-IR) :**

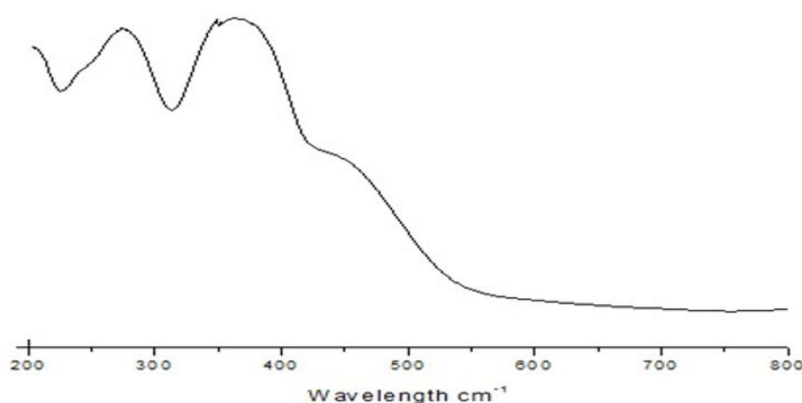
*Les spectres FTIR (figure) des matériaux contenant du Cr avec une structure MFI obtenue en utilisant des différents agents structurants sont représentés dans la silicalite-1 pure à des bandes FTIR à 1230, 1100, 800, 550 et 450  $\text{cm}^{-1}$ , qui a assigné à différentes vibrations des atomes tétraédriques et de charpente de la zéolithe MFI.*



**Figure ..18 Spectre FT-IR de Cr-silicalite-1**

### **3.1.3. Spectroscopie de l'UV visible:**

*Comme la montre la Figure (IV.24), les spectres UV-vis de CrS-1 présentent des bandes, qui indiquent l'incorporation des atomes métalliques dans le cadre de la silicalite-1.*



*Figure.Vx. Spectre UV-Visible de la zéolithe Cr-silicalite-1*

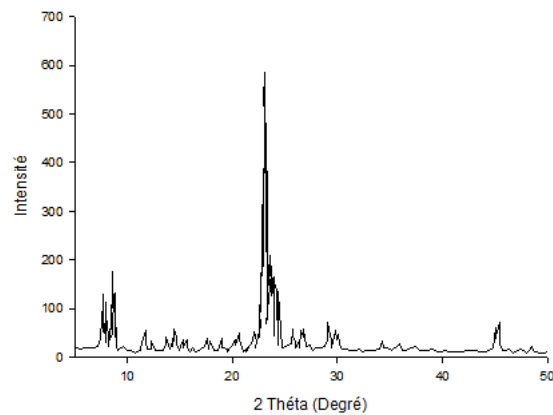
*Deux bandes d'absorption distinctes à 280 et 370 nm qui peuvent être affectées au transfert de charge d'O<sup>2-</sup> à Cr<sup>6+</sup> [26].*

*3.2. Synthèse de la V-silicalite-1:*

*La VS-1 est synthétisée à partir d'un gel contenant des réactifs, Ludox, TPAOH et l'eau. Dans un bécher, nous introduisons successivement 7.5g de Ludox, 13.50g d'eau, 3.25g de TPAOH et 0.126 g de VOSO<sub>4</sub> sous agitation pendant 2 heures à température ambiante (25°C) jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène (gel). Ce gel de composition molaire: 0.08TPAOH-SiO<sub>2</sub>-0.01VOSO<sub>4</sub>-20H<sub>2</sub>O est transféré dans une chemise en téflon d'un réacteur en inox. Le réacteur contenant la chemise est placé dans une étuve chauffée à 175°C. Après une durée de cristallisation de 3 jours, l'autoclave est retiré de l'étuve. Le produit récupéré est filtré, lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée et séché à 80°C. Le produit obtenu est calciné à 550°C pendant 6 heures.*

*3.2.1. Diffraction des rayons X:*

*La figure.19. présent le diffractogramme de V-silicalite-1, montre que l'échantillon a une structure type MFI et montrent des pics à  $2\theta = 23,07, 23,30, 23,72$  et  $23,94^\circ$  correspondent aux résultats publiés dans la littérature selon lequel, à faibles incorporation de vanadium, l'oxyde de vanadium peut rester en monocouche très dispersée .*

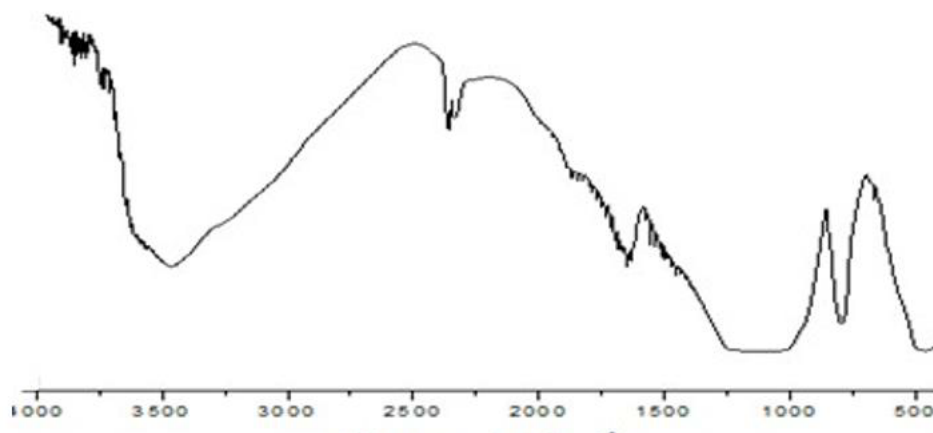


**Figure.19. Diffractogramme de la zéolithe V-silicalite-1**

*La V-silicalite-1 a une symétrie orthorhombique [27], et le groupe spécial est Pnma. Identifie par les  $2\theta$  de 10 à 14 et de 22,5 et 24.*

### **3.2.2. Spectroscopie Infra Rouge (FT-IR) :**

*Le spectre FTIR de l'échantillon V-silicalite-1 présenté dans la figure. IV .9, montre l es bandes caractéristiques de la Zéolithe type MFI [26]. Les bandes de vibration caractéristiques à 1222, 543 et 435  $cm^{-1}$  confirment la présence d'une molécule à 5 chaînons.*



**Figure .20. Spectre FT-IR de V-silicalite-1**

---

La bande à  $1220\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée l'étirement asymétrique externe Si-O-Si. L'étirement asymétrique interne se trouve à  $1070\text{ cm}^{-1}$ . L'étirement symétrique externe (Si- O-Si), est représenté par la bande de vibration à  $790\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.2.3.Spectroscopie de l'UV visible:

L'échantillon V-silicalite-1 de couleur jaune peut être logiquement attribué à la présence des  $V^{IV}$ , mais nous avons trouvé que les états d'oxydation du vanadium dans la silicalite-1, peuvent influencer par la vibration des conditions de chauffage de la réaction à l'état solide.

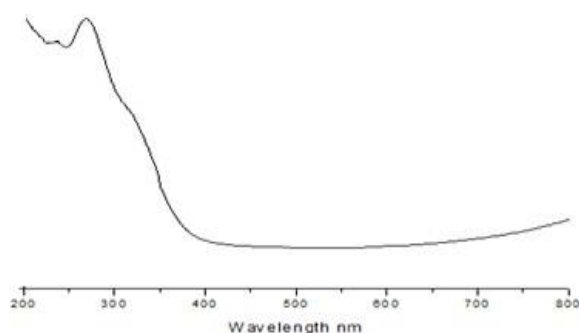


Figure.21.Spectre UV-Visible de la zéolithe V-silicalite-1

Le spectre l'UV-visible V-silicalite-1 est présenté dans la figure. IV.10, montre une absorption proche de 300 nm qui accorde avec les résultats de la littérature [30] et les bandes à 286 et 402 nm sont assignées à  $V^{5+}$ .

### 3.3.Synthèse de la Fe-silicalite-1:

Pour la synthèse de la silicalite incorporée par le Fer, nous introduisons successivement dans un bécher, 7.5g de Ludox, 4.41g d'eau, 3.65g de la TPAOH et 0.0202gr de  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ . Ce mélange

a été mis sous agitation pendant 2 heures à une température ambiante (25 ° C) jusqu'à l'obtention d'un gel. Ce gel résultant de composition molaire :  $0.08\text{TPAOH} - \text{SiO}_2 - 0.01\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - 10\text{H}_2\text{O}$  est transféré dans un réacteur qui sera placé dans une étuve chauffée à 175 ° C pendant une durée de cristallisation de 3 jours. L'autoclave est ensuite refroidi. Le produit obtenu est filtré, lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée, séché à 80 ° C et calciné à 550 ° C pendant 6 heures.

### 3.3.1. Diffraction des rayons X:

La figure présente le diffractogramme de Fe-silicalite-1, montre que l'échantillon a une structure type MFI et montrent des Les pics observés à  $2\theta = 24.4$  et  $29.3^\circ$ , correspondent aux positions de réseau du fer dans les ferrisilicates. La symétrie des zéolithes FeS-1 est orthorhombique].

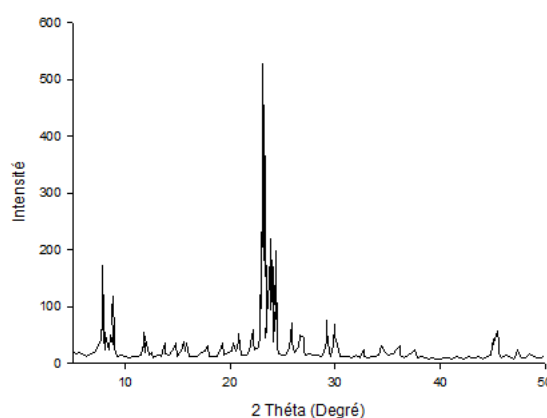
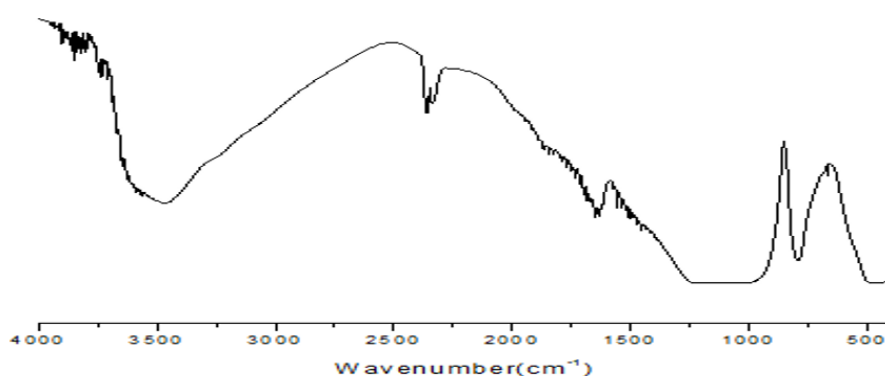


Figure.22. Diffractogramme de la zéolithe Fe-silicalite-1

### 3.3.2. Spectroscopie Infra Rouge (FT-IR) :

Dans la figure IV.13, nous observons des bandes d'absorption larges qui sont apparues à  $960\text{cm}^{-1}$  et  $1060\text{cm}^{-1}$ .



*Figure .23. Spectre FT-IR de Fe-silicalite-1*

*Il est bien connu que ces bandes d'absorption dans ces régions sont dues à la vibration asymétrique (Si-O-Fe) des zéolithes incorporées au fer avec une topologie de type MFI*

*Elles ne sont pas observées dans la silicalite -1 [31], ces bandes d'absorption sont dues au fer incorporé dans le cadre tétraédrique. L'élongation visible à 710-700 cm-1 pour les échantillons de Fe-silicalite-1 a été attribuée à une vibration Si-O-Fe et signifie l'incorporation de Fe dans le cadre de la Zéolithe*

#### **4. Expériences d'adsorption:**

##### **4.1. La procédure d'adsorption du colorant BTB était la suivante :**

###### **13.1.1 Choix des molécules organique :**

*Le bleu de bromothymol (ou BBT ou dibromothymol sulfonephthaléine) est un colorant de la famille des sulfone phlateines souvent utilisé comme indicateur coloré de pH.*

*En effet ,il possède des propriétés halochromiques. [32].*

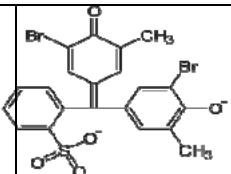
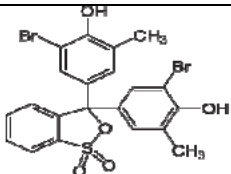
###### **4.1.2 Structure bleu bromothymol(BBT) :**

*Le bleu bromothymol est un indicateur coloré,il s'agit d'un couple acide/base dont la couleur de forme acide est différente de la forme basique.En milieu acide,pour un pH<6, le bleu de bromothymol est présent sous la forme acide de couleur jaune.En milieu basique , pour un pH >7.6*

, le bleu de bromothymol est présent sous sa forme basique de couleur bleu. Dans la zone de virage, pour un pH compris entre 6 et 7.6 en milieu neutre, le bleu de bromothymol est de couleur verte.

#### 4.2. Propriété chimique et physique de bleu de bromothymol:

##### 4.2.1. Propriété chimique:

<p>Formule : <math>C_{27}H_{28}Br_2O_5S</math></p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>Bleu</p> <p>pH &gt; 8</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math>\xrightleftharpoons[+2 H^+]{-2 H^+}</math> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Jaune</p> <p>1 &lt; pH &lt; 6</p> </div> </div>		
<p>Masse molaire</p>	<p>438,381 g / mol</p>		
<p>pka</p>	<p>7</p>		
<p><math>\lambda_{max}</math> :(nm)</p>	<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; text-align: center;"> <p>&lt; pH &lt; 6</p> <p><math>\lambda_{max} = 432</math></p> </td> <td style="width: 50%; border: none; text-align: center;"> <p>pH &gt; 8</p> <p><math>\lambda_{max} = 616</math></p> </td> </tr> </table>	<p>&lt; pH &lt; 6</p> <p><math>\lambda_{max} = 432</math></p>	<p>pH &gt; 8</p> <p><math>\lambda_{max} = 616</math></p>
<p>&lt; pH &lt; 6</p> <p><math>\lambda_{max} = 432</math></p>	<p>pH &gt; 8</p> <p><math>\lambda_{max} = 616</math></p>		

#### 5. L'utilisation de bleu de bromothymol :

Les propriétés halochromiques du bleu de bromothymol sont utilisées pour suivre les changements de pH durant les dosages acido-basiques. Sa zone de virage comprenant le pH neutre, ce sont les dosages entre acides et bases fortes qui nécessitent un indicateur tel que le BBT, le point équivalent se situant à un pH de 7. En général, la zone de virage particulière du BBT permet d'indiquer rapidement si une solution est acide ou basique. Ce composé permet de détecter la présence de dioxyde de carbone, qui est un acide (acide carbonique  $H_2CO_3$  ou  $H_2O$ ,  $CO_2$ ), par changement de couleur de bleu à jaune des cristaux. Le bleu de bromothymol est par ailleurs aussi utilisé comme pigment pour la teinture.

#### 6. Méthode d'analyse :

*Les méthodes d'analyses utilisées ont permis de suivre les cinétiques de disparition du substrat étudié.*

#### **6.1. Spectrophotométrie d'adsorption UV- visible :**

*Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre UV-visible double faisceaux modèle 1700 qui mesure directement les densités optiques. Les longueurs d'onde maximales sont par balayage automatique entre 190 et 1100 nm. Des cuves en quartz de 1cm d'épaisseur sont utilisées. En prenant comme référence l'eau distillée.*

#### **6.2. pH-mètre :**

*Les mesures de pH sont effectuées avec un pH-mètre Inolab WTW 730. L'étalonnage de l'appareil a été réalisé avec des tampons commerciaux IUPAC à pH 4,7 et 10.*

#### **7. Etalonnage des solutions :**

*Dans une série de béchers, 100 ml de la solution de colorant le Bleu de Bromothymol préparée à 10 mg l<sup>-1</sup> ont été versés dans des béchers, suivis de l'ajout de 50 mg de zéolithes CrSilicalite-1 , FeSilicalite-1 , VSilicalite-1 (1, 2 et 3).*

*Les mélanges ont été agités pendant 2 h et le pH de la solution a été mesuré toutes les 10 min. Les mélanges ont ensuite été filtrés à l'aide d'une centrifugeuse EBA-Hetlich à une vitesse de 3500 rpm pendant 15 min.*

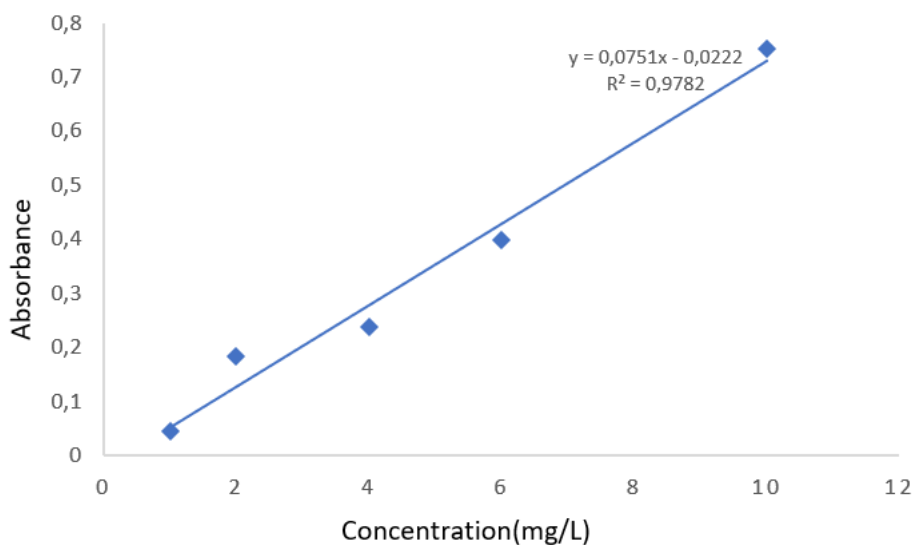


Figure.23. Courbe étalonnage du colorant BM.

### 8.Détermination de l'ordre de la réaction d'élimination :

Le mécanisme d'adsorption ou d'élimination sur les solides a souvent été décrit par l'équation de Lagergren, du premier ordre (équation 01) ou du second ordre (équation 02).

$$\ln (q_e - q_t) = -k_1 t + \ln q_e \dots\dots\dots (\text{équation 01})$$

$$t/q_t = t/q_e + 1/(k_2 q_e^2) \dots\dots\dots (\text{équation 02})$$

$q_t$  : quantité du colorant fixée par gramme de solide à l'instant  $t$  (mg/l).

$q_e$ : quantité du colorant fixée par gramme de solide à l'équilibre.

$k_1$  et  $k_2$  : constantes de vitesse d'ordre 1 et 2 respectivement.

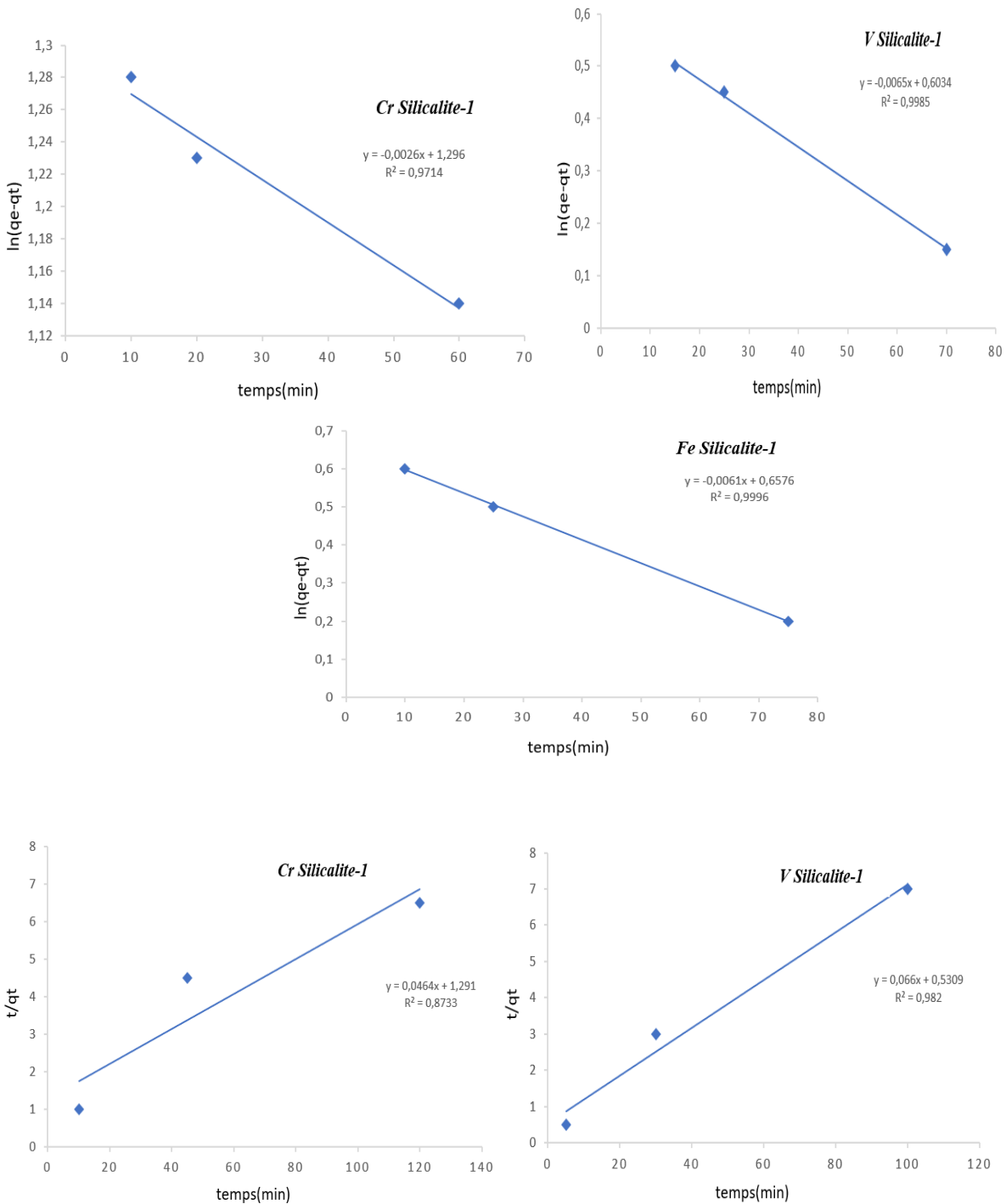
Ces équations sont appliquées aux résultants expérimentaux qui sont reportés dans la figure

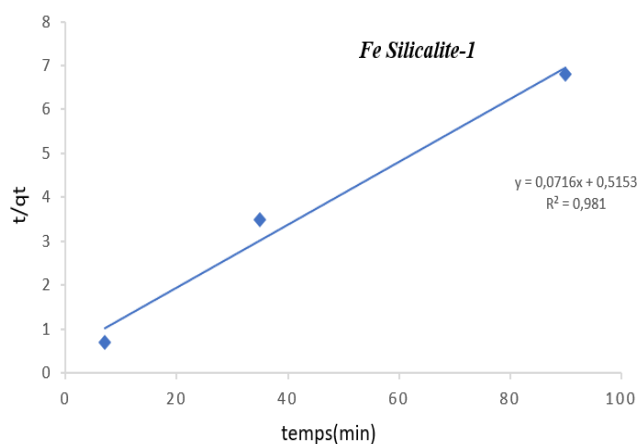
### 9.Isotherme d'adsorption du colorant le Bleu de Bromothymol par Cr-silicalite-1 ,

V-silicalite-1, Fe-silicalite-1 :

Concernant la cinétique de pseudo-premier ordre, le tracé de  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps pour le

colorant étudié donne une forme linéaire (Figure ), et le pseudo-second ordre a été examiné en traçant  $t/qt$  comme fonction du temps Figsur les zéolithes Cr-silicalite-1 , V-silicalite-1 ,Fe-silicalite-1 respectivement .





**Figure.24. Cinétique de pseudo-premier ordre du bleu de bromothymol sur les trois zéolithes**

*Les résultats ont montré que le modèle de pseudo-second ordre était plus fiable pour déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption du BTB sur les zéolithes Cr-silicalite-1 , V-silicalite-1 ,Fe-silicalite-1, car les coefficients de corrélation étaient plus proches à un ( $R^2 > 0,99$ ) par rapport à ceux du modèle de pseudo-premier ordre.*

*Les résultats obtenus nous permettent de tracer les isothermes d'adsorption qui sont finalement traitées selon les équations linéaires de Freundlich (03) et Langmuir (04).*

$$\ln q_e = \ln k + 1/n \ln C_e \dots\dots\dots (03)$$

$$C_e/q_e = C_e/q_{max} + 1/q_{max} b \dots\dots\dots (04)$$

*Les tracés des courbes  $C_e/q_e = f(C_e)$  (figure V.8) et  $\ln q_e = f(\ln C_e)$  (figure V.9) permettent de calculer les paramètres de Langmuir et Freundlich respectivement.*

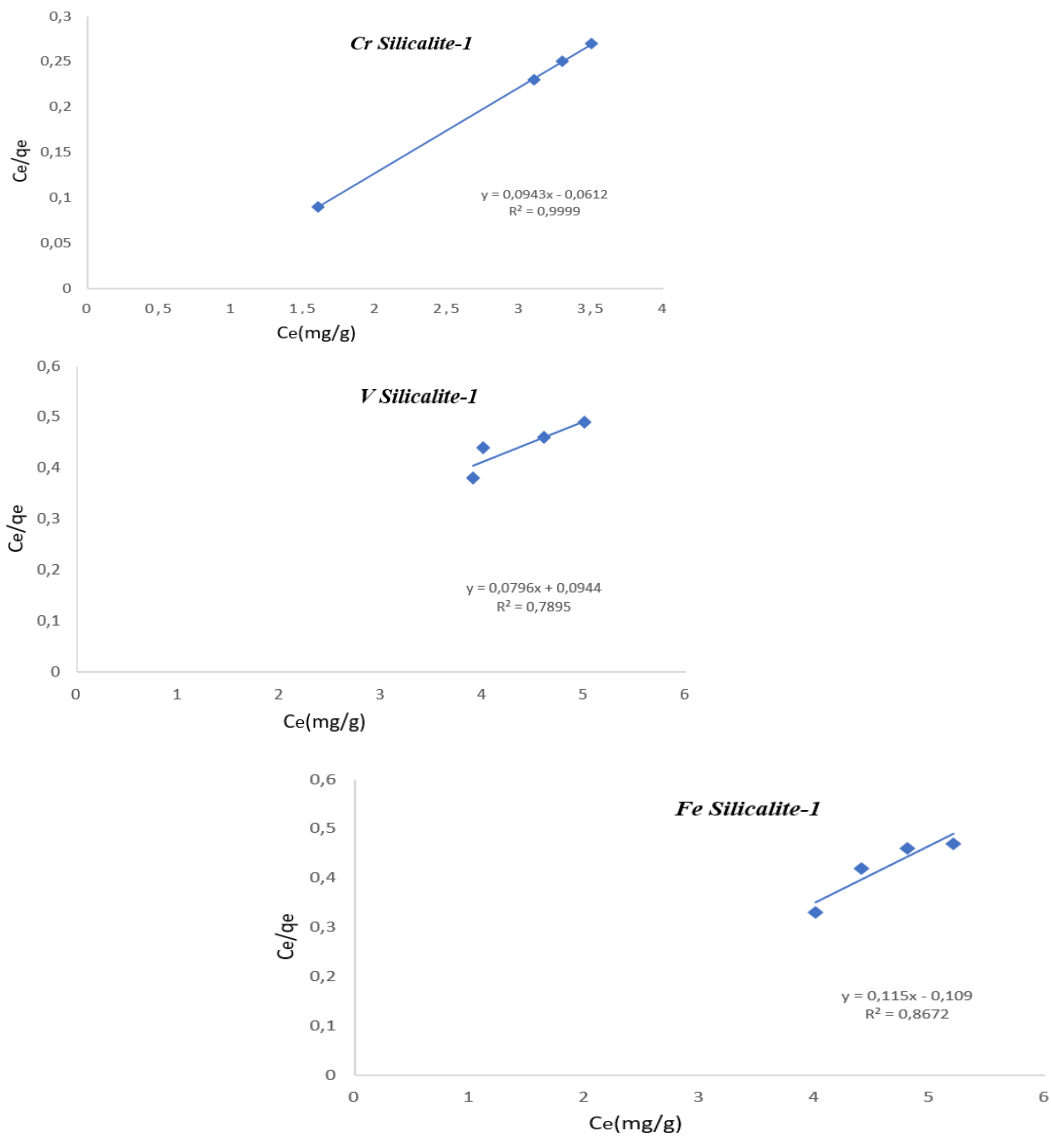


Figure.25 .Isotherme d'adsorption du colorant le Bleu de Bromothymol par Cr-silicalite-1 , V-silicalite-1 ,Fe-silicalite-1 selon le modèle de Langmuir.

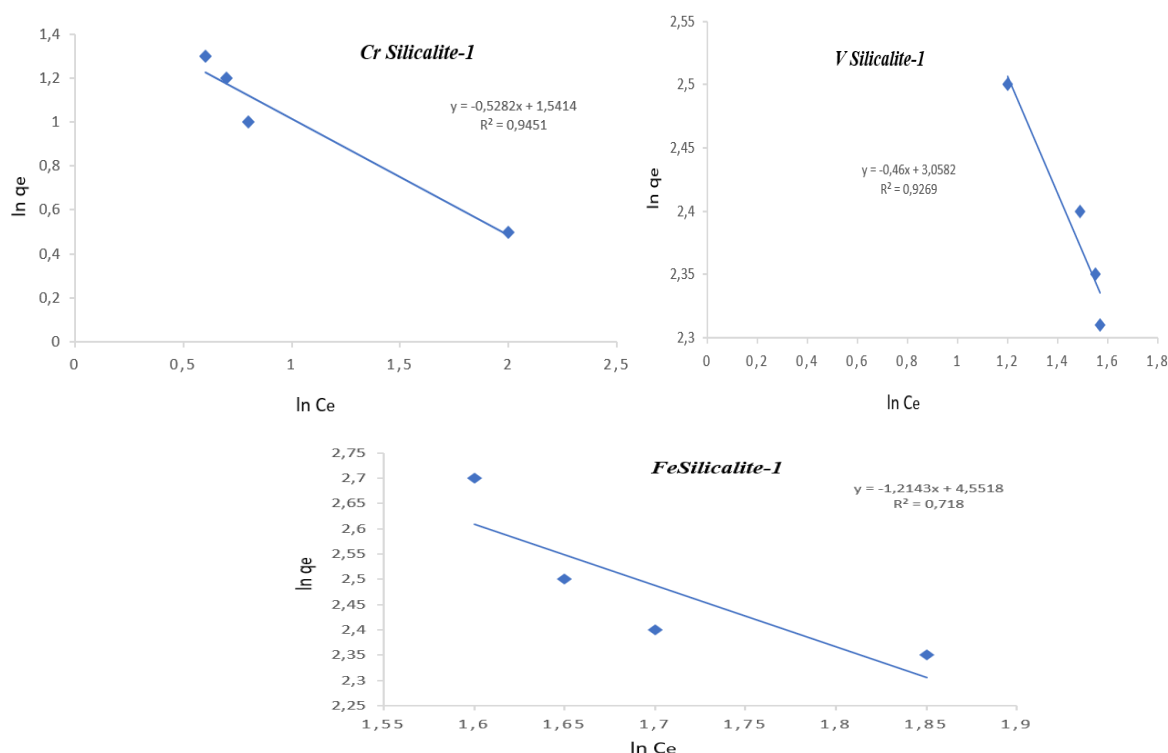


Figure.26 .Isotherme d'adsorption du colorant le Bleu de Bromothymol parCr-silicalite-1 , V-silicalite-1 ,Fe-silicalite-1 selon de Freundlich.

## 10.Résultats et discussions :

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption BTB sur des zéolithes modélisées par les Langmuir, Freundlich, sont représentées sur les Figures( )

Les observations faites à partir révèlent que les résultats expérimentaux sont bien décrits par le modèle de Langmuir avec les valeurs du coefficient de détermination  $R^2 = 0,9999, 0,7897$  et  $0,8672$  avec Cr-silicalite-1, V-silicalite-1, Fe-silicalite-1 respectivement sont élevées que ceux du modèle de Freundlich  $R^2 = 0,9451, 0,9269$  et  $0,718$  avec Cr-silicalite-1 , V-silicalite-1 ,Fe-silicalite-1 dans la respectivement.

Les paramètres de Langmuir et Freundlich pour le BTB sur les trois zéolithes sont présentés

Tableau.6. Paramètres des isothermes de sorption du colorant le Bleu de Bromothymol par Cr-silicalite-1 , V-silicalite-1 ,Fe-silicalite-1 selon les modèles de Freundlich et Langmuir :

	Paramètres de Freundlich			Paramètres de Langmuir		
	$K_F$	1/n	$R^2$	$q_{max}(mg/g)$	$K_L$	$R^2$
<i>Cr-silicalite-1</i>	18,488	0,3282	0,9451	12,255	1,64	0,999
<i>V-silicalite-1</i>	32,077	0,7623	0,9269	3,127	0,553	0,876
<i>Fe-silicalite-1</i>	102,44	0,2837	0,7181	3,245	0,299	0,889

*Les valeurs de la capacité maximale  $Q_{max}$  de sorption sont plus élevées pour Cr-silicalite-1, (12,255mg/g) que pour V-silicalite-1 (3,127mg/g) ,Fe-silicalite-1 (3,245mg/g). Ces résultats suggèrent que Cr-silicalite-1 , peut être employé pour éliminer les colorants anioniques des concentrations relativement élevées, tandis que V-silicalite-1 ,Fe-silicalite-1 peut seulement être employé pour éliminer les colorants anioniques des basses concentrations.*

## *Conclusion générale*

---

## *Conclusion générale*

---

*Cette présente étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux, avait pour objectif principal d'étudier le mode de l'application des zéolithes de type MFI dans l'adsorption de certains micropolluants organique susceptible d'être présents dans les eaux.*

*Dans notre travail, nous avons utilisé des zéolithes synthétisé par voie hydrothermales pour l'adsorption de bleu de bromothymol (BBT) sous l'effet de pH du milieu et la concentration initiale.*

*L'ensemble des conclusions qu'on peut tirer est :*

- ✓ Le dosage du bleu de bromothymol (BBT) peut être maîtrisé par la spectrophotométrie UV-Visible ce qui permet de le détecter à faible concentration en solution et même en présence d'autres éléments.*
- ✓ Le temps nécessaire pour assurer l'équilibre d'adsorption sur le charbon actif est attient au bout de 2h de contact entre le polluant et l'adsorbant.*
- ✓ Les isothermes d'adsorption de BBT sur les zéolithes sont bien décrites par les modèles d'adsorption de Langmuir et Freundlich.*

*Les résultats de cette étude ont révélé que l'adsorbant (CrS-1) était très efficace dans l'élimination du bleu de bromothymol, par rapport aux autres adsorbants (VS-1, FeS-1) les isothermes d'adsorption suggèrent que l'isotherme de Langmuir présente des valeurs plus élevées du coefficient de corrélation  $R^2$  par rapport aux autres modèles isothermes. Le modèle de pseudo-premier ordre, indiquant une réaction chimique (chimisorption)*

عنوان المذكرة: معالجة أصباغ الأزو بمواد من نوع MFI المركبة بالحرارة المائية.

المؤطر: بن شيخ ايمان

الإسم: احمد

اللقب: صحراوي

عثمان

مامين

ملخص: بحثت هذه الدراسة في امتزاز الصبغة الأنيونية على أربع مواد زيوليت مدمجة (FeS-1، VS-1، CrS-1). تم تحليل امتصاص صبغة البروموثيمول الزرقاء (BTB) على الممتزات الثلاثة باستخدام نماذج لانجميور وفروندليش متساوي الحرارة. كما تم تطبيق نموذجين حركيين لدراسة عملية الامتزاز، الترتيب الأول الزائف والترتيب الثاني الزائف. أظهرت البيانات متساوي الحرارة علاقة جيدة. أفضل وصف لحركية الامتزاز هو نموذج الرتبة الثانية الزائفة. تشير النتائج التي تم الحصول عليها إلى أن النسبة المئوية القصوى لإزالة صبغة BTB تم الحصول عليها بواسطة زيوليت سيليسي مدمج (Cr S-1).  
كلمات مفتاحية: امتزاز، الصبغة، الأنيونية، زيوليت ...

*Memory title : Treatment of azo dyes by MFI-type materials synthesized hydrothermally.*

*Name: sahraoui  
Mamine*

*First name: ahmed  
othmane*

*Directed by: BENCHIKH IMENE*

*Abstract: This study investigated the adsorption of the anionic dye on four incorporated zeolite materials (CrS-1, VS-1, FeS-1). The adsorption of bromothymol blue (BTB) dye on the three adsorbents was analyzed using Langmuir, Freundlich isothermal models. Two kinetic models were also applied to study the adsorption process, pseudo-first order and pseudo-second order. The isothermal data showed good correlation. The adsorption kinetics was best described by the pseudo-second order model. The results obtained indicate that the maximum percentage removal of the BTB dye was given by an incorporated silicic zeolite (Cr S-1).*

*Key words: adsorption, Dye, anionic, zeolite,*

*Titre du mémoire : Traitement de colorants azoïques par des matériaux type synthétisés voie hydrothermal.*

*Nom : sahraoui  
Mamine*

*Prénom : ahmed  
othmane*

*Encadreur : BENCHIKH IMENE*

*Résumé : Cette étude a examiné l'adsorption du colorant anionique sur quatre matériaux zéolitiques incorporés (CrS-1, VS-1, FeS-1). L'adsorption du colorant bleu de bromothymol (BTB) sur les trois adsorbants ont été analysée à l'aide de modèles isothermes Langmuir, Freundlich. Deux modèles cinétiques ont également été appliqués pour étudier le processus d'adsorption, pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre. Les données isothermes ont montré une bonne corrélation. La cinétique d'adsorption était mieux décrit par le modèle du pseudo-second ordre. Les résultats obtenus indiquent que le pourcentage maximal d'élimination le colorant BTB a été donné par une zéolithe silicique incorporée (Cr S-1).*

*Mots clés : adsorption, teinture, ionique, zéolite, ...*