

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

Université Saad Dahleb Blida 1

Faculté des Sciences

Département de Chimie



Mémoire de fin d'étude

En vue de l'obtention du diplôme de Master

Spécialité : Chimie Analytique

Filière : Chimie

Domaine : Sciences de la Matière

Thème

Synthèse et Caractérisation d'une Zéolite à base de kaolin d'El-Milia : Application à l'adsorption du Bleu de Méthylène

Présenté par :

M^{elle} MAHI Souad

M^r ACHOUR Islam

Soutenu le : 03/07/2024 devant le jury composé de :

Dr Guendouzi Tounes Présidente Université de Blida 1

Dr Boumessaïdia Salmane Examineur Université de Blida 1

Dr Alioui Houria Promotrice Université de Blida 1

Année universitaire 2023-2024

Remerciements

Nous tenons avant tout à remercier ALLAH Tout-Puissant pour le courage, la force, la volonté et surtout la patience qu'Il nous a accordés pour mener à bien ce modeste travail, ainsi que pour les bonnes personnes qu'Il a placées sur notre chemin.

Nous exprimons notre reconnaissance, respect et gratitude envers notre chère directrice de mémoire, M^{me} H. ALIOUI, pour avoir partagé avec nous son savoir et son expérience, nous la remercions également pour la confiance qu'elle nous a témoignée en nous proposant ce sujet, ainsi que pour son exigence d'excellence qui nous a fortement motivés.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à tous nos enseignants, au personnel du laboratoire de chimie, ainsi qu'à M^{me} Y. Daghbouche qui a généreusement partagé leur savoir et nous ont grandement aidés tout au long de notre parcours.

Nos remerciements vont également aux membres du jury, Mme T. Guendouzi, qui nous fait l'honneur de présider ce jury, ainsi qu'à Mr S. Boumessaidia, qui a accepté d'examiner ce travail.

Pour finir, nous tenons à remercier nos familles qui nous ont encouragé tout au long de cette d'étude ainsi que M^{elle} S. ZENIKHERI pour ses conseils précieux,

Dédicaces

À mes chers parents pour leur amour inconditionnel, son soutien et ses encouragements constants tout au long de mon parcours académique. Merci d'avoir toujours cru en moi et d'avoir été une source d'inspiration.

À mes chers frères et sœurs, et particulièrement à Zahra, Ahmed et Abd El hadi pour leur soutien moral et leurs encouragements constants.

À mes chers neveux Abd Errahman, Ibrahim, Assil, Anes, et à ma chère nièce Maria.

À mon binôme Islam, et à mes collègues Hanane, Asma, Abir, Manel et Samra pour leur compagnie et les bons moments passés ensemble.

À mes amis Samah, Ziad, et Walid

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux.

SOUAD...

Dédicaces

*À mon père, que la grâce d'Allah soit sur lui, qui peut être fier et trouver ici le résultat de
longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie.*

*À ma mère, que Dieu la protège, qui a été le secret de ma patience et la raison de mes études,
et qui a œuvré pour ma réussite.*

À ma chère binôme Souad.

À mes frères, que Dieu les protège, qui m'ont soutenu à tout moment.

À tous ceux qui m'aident et me conseillent.

*À mes chers amis (Hanane, Asma, Abir, Manel, Samra, Zohra, Moussa, Aya, Asia et Lyna)
pour leurs encouragements permanents et leur soutien moral.*

ISLAM...

Résumé

Dans cette étude, le kaolin kt_1 a été utilisé comme une source naturelle pour la synthèse d'une zéolite après sa conversion en méta-kaolin Mkt_1 . La zéolite est exploitée comme un support adsorbant pour éliminer le bleu de méthylène représentant un modèle des colorants cationiques.

La zéolite est synthétisée par la méthode de fusion alcaline assistée par micro-ondes, et ensuite caractérisée par différentes méthodes physico-chimique à savoir : DRX, IRTF-ATR et MEB-EDX. L'analyse par DRX a confirmé l'apparition d'une phase zéolitique de type 4A de densité $d = 1.7 \text{ g/cm}^3$, et avec un degré de cristallinité de l'ordre de 97%, l'analyse par FTIR-ATR suggère la présence de groupements fonctionnels caractéristiques de la zéolite notamment les groupements SiO_4 et AlO_4 , alors que l'analyse MEB-EDX a montré de nanocristaux de forme cubiques et un rapport Si/Al de 1.75, tandis que le point de charge nulle du matériau zéolitique est de 7.6.

Le test d'adsorption de bleu de méthylène sur la zéolite a révélé que l'équilibre d'adsorption s'établit au bout d'une heure avec un taux d'élimination de 97%. L'étude de la modélisation des isothermes d'adsorption a montré que le modèle de Langmuir est le plus adapté pour la matrice de la zéolite.

Mots clés :

Zéolite, kaolin, méta-kaolin, fusion alcaline, micro-ondes, adsorption.

Abstract

In this study, kaolin kt₁ was used as a natural source for the production of zeolite after its conversion to meta-kaolin Mkt₁. Zeolite is used as an adsorbent support for the removal of methylene blue, a model for cationic dyes.

The zeolite is synthesised by the microwave-assisted alkaline fusion method, and then characterised by various physico-chemical methods, namely: DRX, FTIR-ATR and SEM-EDX. The XRD analysis confirmed the appearance of a type 4A zeolitic phase with a density $d = 1.7 \text{ g/cm}^3$ and a degree of crystallinity of around 97%, FTIR-ATR analysis suggested the presence of functional groups characteristic of zeolite, in particular SiO₄ and AlO₄ groups, while SEM-EDX analysis showed cubic nanocrystals with a Si/Al ratio of 1.75, the zero charge point of the zeolitic material is 7.6.

The methylene blue adsorption test on the zeolite showed that the adsorption equilibrium was established after one hour, with an elimination rate of 97%. The study of the modelling of adsorption isotherms showed that the Langmuir model is the most suitable for the zeolite matrix.

Keywords:

Zeolite, meta-kaolin, kaolin, alkaline fusion, microwave, adsorption.

المخلص

في هذه الدراسة، تم استخدام الكاولين kt_1 كمصدر طبيعي لإنتاج الزيوليت بعد تحويله الى ميتا كاولين Mkt_1 . يُستخدم الزيوليت كدعامة ماصة لإزالة الميثيلين الأزرق، وهو نموذج للأصباغ الموجبة.

يتم تصنيع الزيوليت بطريقة الانصهار القلوي الموجه بواسطة الميكرويف، ثم يتم توصيفه بطرق فيزيائية كيميائية مختلفة، وهي DRX، FTIR-ATR و SEM-EDX. أكد تحليل الأشعة السينية ظهور طور زيوليتي من النوع 4A تصل كثافتها البلورية إلى $d = 1.7$ جم/سم³، أما درجة التبلور قدرت ب 97%. كما أشار تحليل الأشعة تحت الحمراء إلى وجود مجموعات وظيفية مميزة للزيوليت، خاصةً مجموعات SiO_4 و AlO_4 ، بينما أظهر تحليل المجهر الإلكتروني الماسح تكوين بلورات زيوليتية نانومترية مكعبة حيث تبلغ نسبة السيليسيوم/الالومينيوم 1.75، نقطة الشحنة الصفرية للمادة الزيوليتية هي 7.6.

وأظهر اختبار امتزاز الميثيلين الأزرق على الزيوليت أن التوازن قد تحقق بعد ساعة واحدة بمعدل إزالة 97% و قد كشفت دراسة نمذجة متساوي الامتزاز أن نموذج Langmuir هو الأنسب لمصفوفة الزيوليت.

الكلمات المفتاحية :

الزيوليت، الميتا كاولين، الكاولين، الإنصهار القلوي، الميكرويف، الامتزاز (الاستجذاب او الادمصاص).

Sommaire

Résumé

Liste des Figures

Liste des Tableaux

Liste des abréviations

INTRODUCTION GENERALE 1

Chapitre I : Recherche bibliographique

I.1 Généralités sur le kaolin et le méta-kaolin 3

I.1.1. Introduction 3

I.1.2. La formation du kaolin 4

I.1.3. Structure cristalline de la kaolinite 5

I.1.4. Composition chimique de kaolin. 6

I.1.5. Les propriétés physico-chimiques de kaolin 7

I.1.5.1. Les propriétés physiques 7

I.1.5.2. Les propriétés chimiques 7

I.1.6. Domaine d'application du kaolin 8

I.1.7. Le méta-kaolin 9

I.1.7.1. Méthodes d'obtention du méta-kaolin 9

I.1.7.2. La structure chimique du méta-kaolin 10

I.1.7.3. Les propriétés physico-chimiques du méta-kaolin 11

I.1.7.4. Utilisation du méta-kaolin dans la synthèse des zéolites 12

I.2. Les zéolites 13

I.2.1. Introduction 13

I.2.2. Généralités sur les zéolites 13

I.2.3. Composition chimique 14

I.2.4. La structure de zéolite 15

I.2.5. Types des zéolites 16

I.2.6. Sources de synthèse des zéolites 17

I.2.7. Méthodes de synthèses de zéolite 19

I.2.8. Propriétés physico-chimiques.	21
I.2.9. Domaines d'application	21
I.3. Généralité sur l'adsorption	24
I.3.1. Introduction.....	24
I.3.2. Définition	24
I.3.3. Types d'adsorption	24
I.3.4. Facteurs influençant l'adsorption	25
I.3.5. Cinétique d'adsorption	25
I.3.6. Isothermes d'adsorption	26
I.3.6.1. Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide	26
I.3.6.2. Modèles d'adsorption	27
I.3.7. Le bleu de méthylène	30
Chapitre II : Matériels et Méthodes Expérimentales	
II.1. Produits et matériaux utilisés	31
II.2. Protocole expérimental de la synthèse.....	34
II.3. Méthodes de caractérisation	36
II.4. Mesure du Point de charge nulle (PCZ)	38
II.5. La spectrophotométrie UV-Visible	39
II.6. Mise en œuvre de l'adsorption	39
II.7. Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur la poudre de la zéolite	41
II.8. Étude de l'isotherme d'adsorption de BM sur la zéolite	42
Chapitre III : Résultats- Discussions	
III.1. Caractérisation physico-chimique du matériau.....	43
III.2. Détermination du pH du point de charge nulle (pH_{pcz}).....	49
III.3. Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur la zéolite.....	50
III.3.1. Cinétique d'adsorption	50
III.3.2. Isotherme d'adsorption	52
III.3.3. Modélisation des isothermes d'adsorption	53
Conclusion générale	55
Références bibliographique	57
Annexe	64

Liste des Abréviations

Abs	Absorbance.
ATR	Réflectance totale atténuée.
BM	Bleu de Méthylène.
D	Densité
DRX	Diffraction des rayons X.
EDX	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie.
FTIR-ATR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier couplée à l'ATR.
FWHM	la largeur des pics à mi-hauteur.
Kt ₁	kaolin de Tamazert 1.
MEB	Microscopie électronique à balayage.
MKt ₁	méta-kaolin dérivée de kaolin kt ₁ .
P.A.F	perte de feu à 900 °C
PBU	unité de construction primaire.
pH	potentiel d'Hydrogène.
pH _{pcz}	pH du point de charge zéro.
SBU	unité de construction secondaire
T _f	Température de fusion
UV	Ultra-Violet.
λ_{\max}	longueur d'onde maximale

Liste des Figures

Chapitre I

Figure I.1.	Roche de kaolin	03
Figure I.2.	Structure de kaolinite	05
Figure I.3.	Schéma développé de la structure d'un monomère de kaolinite	06
Figure I.4.	Structure de méta-kaolin	10
Figure I.5.	Image représentative d'une cavité montrant les Cristaux de Zéolite de Cronstedt	13
Figure I.6.	Unités de construction primaires et secondaires des zéolithes	15
Figure I.7.	Zéolite naturelle du gisement de Yagodnisky dans la région du Kamchatka (Russie)	16
Figure I.8.	zéolite synthétique poudre fine et granulat	16
Figure I.9.	Classification des isothermes d'adsorption	26
Figure I.10.	La structure de bleu de méthylène	30

Chapitre II

Figure II.1	Organigramme de la synthèse	35
Figure II.2.	Illustration géométrique de la loi de Bragg	36
Figure II.3.	Schéma représentatif montrant la FWHM	37
Figure II.4.	Spectre d'adsorption UV-Visible du BM	40
Figure II.5.	Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène	40

Chapitre III

Figure III.1.	Diffractogramme des rayons X de la zéolite	43
Figure III.2.	Spectre d'identification DRX de la zéolite 4A	44
Figure III.3.	Spectre FTIR-ATR du méta-kaolin	45
Figure III.4.	Spectre FTIR-ATR de la zéolite	46
Figure III.5.	Image MEB de la zéolite (a) avec agrandissement ($\times 8000$) ; (b) avec agrandissement ($\times 50000$)	48
Figure III.6.	Image MEB couplée avec EDX de la zéolite	48
Figure III.7.	Point isoélectrique de la zéolite ($m= 0.1$ g, $V= 20$ ml, $vit= 250$ tr/min, $[NaCl]= 0.1$ M, $T= 25$ °C, $t= 24$ h).	50

Figure III.8.	Effet de temps de contact sur la quantité adsorbée du BM ($m = 0.1\text{g}$, $V_{\text{BM}} = 50\text{ml}$, $\text{vit} = 250\text{tr/min}$, $C_{\text{BM}} = 50\text{mg/L}$, $\text{pH}_i = 5.41$, $T = 25^\circ\text{C}$).	51
Figure III.9.	Isotherme simple d'adsorption du BM sur la zéolite ($m = 0.1\text{ g}$, $V_{\text{BM}} = 50\text{ ml}$, $\text{vit} = 250\text{ tr/min}$, $\text{pH}_i = 5.41$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ et $t = 60\text{ min}$)	52
Figure III.10.	Linéarisation de modèle de Langmuir	53
Figure III.11.	Linéarisation de modèle de Freundlich	54

Annexe

Figure 1.	Shéma représentatif du protocole de la synthèse suivi
Figure 2.	Diffractomètre des rayons X
Figure 3.	Appareil d'analyse FTIR-ATR
Figure 4.	Appareil MEB couplé avec la spectroscopie EDX
Figure 5.	Spectrophotomètre UV-Visible
Figure 6.	Mesure du point de charge nulle
Figure 7.	Série de solution filles
Figure 8.	Un secoueur

Liste des Tableaux

Chapitre I

Tableau I.1.	Les teneurs massiques des composants de kaolin	06
Tableau I.2.	Les propriétés physiques de la kaolinite	07
Tableau I.3.	Caractéristiques physiques du méta-kaolin	11
Tableau I.4.	Facteurs influençant l'adsorption	25

Chapitre II

Tableau II.1.	Analyse chimique et minéralogique de kaolin utilisé	31
Tableau II.2.	Produits chimiques utilisés au cours de ce travail	32
Tableau II.3.	Verrerie et appareillage utilisés	33

Chapitre III

Tableau III.1.	Caractéristiques des cristaux de la zéolite	44
Tableau III.2.	Position et attribution des bandes d'absorption infrarouge du méta-kaolin	46
Tableau III.3.	Position et attribution des bandes d'absorption infrarouge de zéolite	47
Tableau III.4.	Pourcentages atomiques estimés par EDX des éléments Al, Si, O et Fe dans la zéolite	49
Tableau III.5.	Constantes des modèles d'isothermes du BM sur la zéolite	54

INTRODUCTION GENERALE

L'utilisation d'adsorbants moléculaires est apparue comme une alternative intéressante pour la décontamination moléculaire de l'air et des eaux. En effet, ces matériaux proposent des avantages non négligeables grâce à leur surface spécifique, leur légèreté et leur grande stabilité thermique et chimique. Depuis une vingtaine d'années, des recherches ont permis d'identifier une famille de matériaux poreux efficaces pour la rétention et le piégeage des molécules polluantes qui sont les zéolites. Grâce à leur structure microporeuse organisée qui leur confère de remarquables capacités d'adsorption. Les zéolites s'avèrent être des solides de choix pour minimiser les risques de pollution [1]. Ce sont des minéraux naturels ou synthétiques utilisés à grande échelle dans l'industrie chimique moderne de la pétrochimie à l'agrochimie en passant par les détergents et la purification de l'eau en conséquence ce sont des matériaux très répandus dans un grand nombre d'applications [2].

Les synthèses des zéolites conventionnelles aboutissent généralement à des tailles de cristaux de l'ordre de plusieurs dizaines de micromètres. La taille de ces cristaux n'est généralement pas pénalisante pour un grand nombre d'applications industrielles. Cependant, les capacités et les cinétiques de piégeages, sensibles aux phénomènes de diffusion et de surface pourraient potentiellement être améliorées en réduisant la taille des cristaux de zéolithe à l'échelle de quelques dizaines de nanomètre [3].

Le principal objectif de cette présente étude est de synthétiser une nano zéolite à partir d'une source naturelle.

Le travail s'est orienté vers l'élaboration de tel matériau zéolitique par l'utilisation d'un kaolin de la région d'El Milia avec une nouvelle méthode qui a fait preuve, à savoir «la méthode de fusion alcaline assistée par micro-ondes», c'est une voie rapide respectueuse de l'environnement et comme application, nous avons effectué un test in vitro de l'adsorption de bleu de méthylène par emploi de la matrice élaborée (la zéolite).

La progression de cette étude s'étale sur trois chapitres :

- Le premier chapitre présente une étude bibliographique qui se décline en trois parties. La première partie décrit les généralités sur le kaolin et le méta-kaolin, la deuxième partie présente des généralités sur les zéolites et la troisième partie porte sur l'adsorption.

INTRODUCTION GENERALE

- Dans le deuxième chapitre, nous exposons la partie expérimentale qui rassemble le protocole expérimental suivi de la synthèse de la zéolite avec toutes ces étapes incluent les conditions opératoires optimisées, le matériel et les méthodes utilisés, les techniques de caractérisation mise en œuvre pour l'identification de notre matériau élaboré ainsi que l'application à l'adsorption du bleu de méthylène.
- Le troisième chapitre présente tous les résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs discussions.

Enfin, ce mémoire s'achève par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

Chapitre

I

Recherche
Bibliographique

I.1. Généralités sur le kaolin et le méta-kaolin :

I .1.1. Introduction

La matière première naturelle qui s'appelle kaolin, est un minéral argileux utilisé dans la fabrication des nombreux produits tels que les zéolites.

Le kaolin est une roche composée essentiellement de kaolinite, qui est un minéraux argileux phyllosilicates, composée de silicate d'aluminium hydraté, se résultant de la décomposition des granites et des feldspaths par hydrolyse sous un climat chaud et humide, ou par une action hydrothermale [4].

Le kaolin tire son nom du site chinois «Kao-Ling » ou elle a été trouvé, ou « Gao-Ling » qui signifie haute montagne [5], retirée d'une colline située à proximité de King-Tching depuis 210 ans avant jésus christ [6]. Cette dernière est riche en silice et pauvre en sels minéraux et utilisée dans la fabrication des porcelaines. C'est l'une des rares argiles inertes chimiquement [4], de formule chimique $Al_2Si_2O_5(OH)_4$.



Figure I .1. Roche de kaolin [7].

I .1.2. La formation du kaolin :

a. Les kaolins primaires (kaolins résiduels) :

Les argiles et les minéraux argileux résultent de la transformation de silicates primaires ou des roches volcaniques sous l'influence de processus physiques et chimiques, notamment l'eau de surface.

Certains composés, en se dissolvant dans l'eau, accélèrent la décomposition des minéraux primaires. La dissolution du gaz carbonique atmosphérique peut tripler les vitesses de décomposition des feldspaths potassiques d'où la formation de la kaolinite [8].

Un drainage abondant est un facteur contributif dans les conditions favorables à la formation de kaolinite [9]. Les kaolins résiduels, situés généralement à la surface de la roche mère, sont relativement purs [10].

b. Les kaolins secondaires (kaolins sédimentaires) :

Les kaolins primaires peuvent être entraînés par les eaux de ruissellement, se combinent avec le sable et se déversent dans des fosses, formant ainsi des kaolins dits secondaires. Donc il existe deux zones possibles pour former ce type de kaolin :

➤ En eau douce :

L'argile reste en suspension sans rencontrer de cations, favorisant la floculation et le dépôt des particules les plus lourdes, formant de l'argile kaolinique riche en kaolinite tandis que le mica est souvent mélangé à la kaolinite.

➤ En eau de mer :

La présence de cations provoque la floculation de près de 90% des argiles, formant un dépôt de kaolinite impure, appelée argile kaolinite, c'est un mélange avec d'autres éléments comme le mica, le quartz et la pyrite.

I .1.3. Structure cristalline de la kaolinite :

La kaolinite est un minéraux argileux phyllosilicates, de type 1:1 ou T-O, elle caractérise par une structure composée d'une couche de silice tétraédrique (T) et d'une couche d'alumine octaédrique (O) [11]. Leur distance basale varie de 7.1 Å à 7.4 Å, la distribution des constituants d'un feuillet comme montré sur Figure I .2.

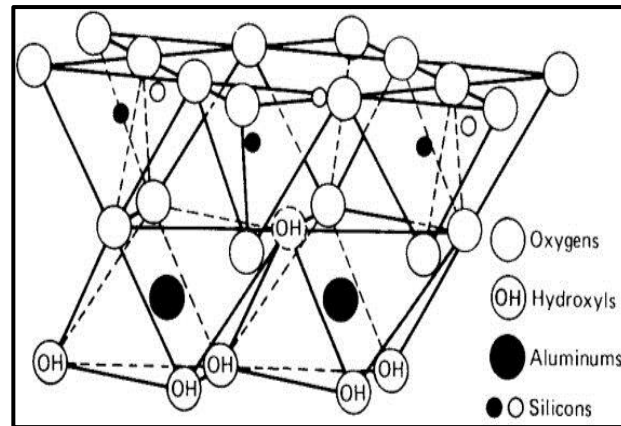


Figure I .2. Structure de kaolinite [12].

La structure comporte les plans suivants :

- Un plan non compact d'atome d'oxygène appelé plans hexagonal, qui forme la base des tétraèdres SiO_4 .
- Des plans d'atomes de silicium.
- Un plan compact d'atomes d'oxygènes et de groupement hydroxyles (hydroxyles internes) communs aux couches tétraédriques et octaédriques.
- Un plan d'atomes d'aluminium.
- Un plan compact de groupement hydroxyles (hydroxyles externes).

La formule structurale de la kaolinite est $2[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ [13], et elle présente deux feuillets distinctes : une feuillet de tétraèdres SiO_4 et une feuillet d'octaèdres $(\text{AlO}-(\text{OH})_4)$.

La kaolinite présente des différents types de liaisons sur un plan hexagonal qui simplifié sa structure, ce sont : les liaisons Si-O, Si-OH, Al-O et Al-OH (Comme illustré sur la figure I .3).

La liaison Si-O est principalement covalente avec un caractère ionique de 51% elle est plus forte et stable en raison de leur caractère covalent plus prononcé, tandis que la liaison Al-O est

partiellement ionique ou covalente ionisée avec un caractère ionique de 63%, est plus facilement rompues en raison de leur caractère ionique plus marqué.

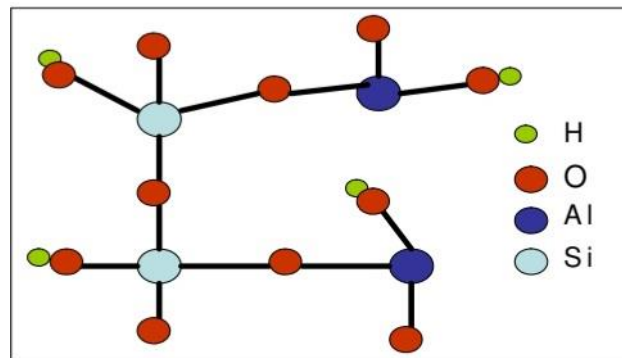


Figure I .3. Schéma développé de la structure d'un monomère de kaolinite.

I .1.4. Composition chimique de kaolin :

La kaolinite est un silicate d'aluminium hydraté d'une approximation de $2\text{H}_2\text{O}$, Al_2O_3 , 2SiO_2 , qui répond aux exigences théoriques de masse dans le tableau I .1 [14].

Tableau I .1. Les teneurs massiques des composants de kaolin.

Composition	Al_2O_3	2SiO_2	H_2O
Teneur massique	39.5%	46.54%	13.96%

- La masse molaire de kaolin est de 258 g/mol.
- Ces proportions varient en fonction de la pureté du kaolin. Le meilleur type de kaolin est celui qui renferme 45,5% d'alumine en pourcentage massique et qui est rare dans la nature.

I .1.5 Les propriétés physico-chimiques de kaolin :

Le kaolin présente plusieurs caractéristiques physico-chimiques qui la distinguent des autres types de kaolins.

I .1.5.1. Les propriétés physiques :

Le tableau I .2 présente certaines caractéristiques physiques de la kaolinite.

Tableau I .2. Les propriétés physiques de la kaolinite.

Propriétés	
Formule chimique	$\text{Si}_4\text{O}_{10} [\text{Al}(\text{OH})_2]_4$
Masse volumique (g/cm^3)	2.2 - 2.6
Duretés (mohs)	2 - 2.5
Conductivité thermique ($\text{cal}/\text{cm.s.}^\circ\text{C}$)	$4 - 5 \cdot 10^{-3}$
Température d'utilisation ($^\circ\text{C}$)	1200
Coefficient de dilatation linéaire (20-700)	$5 - 7 \cdot 10^{-3}$
Couleur	Blanc
Apparence	Fine
Surface BET (m^2/g)	13.69
Système cristallin	Triclinique
Brillance à sec à 457 nm (%)	75-93

I .1.5.2. Les propriétés chimiques :

Le kaolin fait partie des matières premières industrielles, il est chimiquement inerte dans une plage de pH relativement étendue (4-9), et il est de couleur blanche [15].

- ❖ Le kaolin joue un rôle crucial d'adsorption dans l'élimination des contaminants des solutions aqueuses, et l'adsorption des métaux lourds tels que le plomb (Pb), le cuivre (Cu(II)), le nickel (Ni(II)) et le dioxyde de carbone (CO_2) [16, 17].
- ❖ La kaolinite possède des capacités d'échange de cations et des capacités d'activation thermique, alcaline et mécano chimique. La kaolinite peut également agir comme catalyseur dans certaines réactions chimiques, notamment les réactions de déshydratation et de dés hydroxylation [18].
- ❖ Grâce à sa forme, il a une bonne capacité de couverture et lorsqu'il est employé comme pigment ou diluant dans les vernis [19].

- ❖ La réactivité chimique de La kaolinite est chimiquement relativement inerte, ce qui implique qu'elle est habituellement stable dans des conditions normales. Toutefois, elle a la capacité de réagir avec des acides forts ou des bases fortes afin de créer des aluminosilicates solubles.

I .1.6. Domaine d'application du kaolin :

Le kaolin, un minérale argileux d'origine naturelle, est largement utilisé dans diverses industries pour ses propriétés uniques, nous citons [19] :

- **Industrie du papier** : améliorant les caractéristiques optiques et mécaniques du papier. Utilisé comme charge et revêtement, il renforce la structure du papier, améliore sa blancheur et sa capacité d'impression.
- **Industrie de peinture** : le kaolin, sous forme hydratée ou calcinée, améliore les propriétés des peintures, notamment leur opacité et leur blancheur.
- **Industrie de céramique** : le kaolin, transformé en mellite et en verre à haute température dépasse 1000°C, est utilisé dans diverses industries pour renforcer la solidité et la souplesse des produits comme la vaisselle et les carrelages, tout en maintenant une blancheur élevée.
- **Industrie de caoutchouc** : le kaolin améliore la résistance mécanique et l'abrasion du caoutchouc, tandis que sa calcination, avec ou sans traitement au silane, est utilisée dans les élastomères thermoplastiques de haute qualité.
- **Industrie de plastique** : le kaolin est un additif utilisé dans les plastiques pour améliorer la résistance mécanique, la résistance chimique et les propriétés d'écoulement.
- **Industrie de fibre de verre** : le kaolin est crucial dans la production de fibre de verre utilisée dans divers domaines tels que l'isolation, le renforcement des plastiques et les substrats de circuits électroniques. Il renforce les fibres dans ces matériaux, améliorant ainsi leurs performances mécaniques et leur polyvalence d'application.
- **Industrie des produits cosmétiques** : le kaolin est largement utilisé dans les produits cosmétiques pour ses bienfaits pour la peau, notamment dans les poudres pour bébés, les masques pour le visage et les produits pour le corps.

I .1.7. Le méta-kaolin :

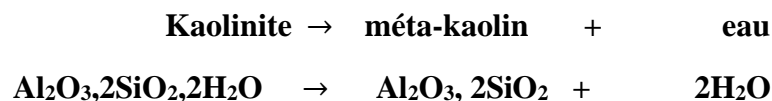
Le méta-kaolin est une pouzzolane de synthèse, il appartient de la famille ultrafine, dont les particules ont une dimension inférieure à 10 μm , utilisé dans différent domaines pour améliorer leurs propriétés.

Le méta-kaolinite est la forme la plus réactive résultant de la déshydroxylation de la kaolinite par traitement thermique. utilisée pour la première fois dans la construction en 1963 au barrage Jupia au Brésil, le méta-kaolin a été introduit sur le marché nord-américain dans les années 1980 [20].

Le méta-kaolin est obtenu par la calcination en chauffant des argiles contenant la kaolinite à une température d'environ 600 à 900 °C [7]. Les principaux composants du méta-kaolin sont l'alumine amorphe (Al_2O_3) et le dioxyde de silicium (SiO_2). Le rapport massique moyen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est de 1.2. Cependant, le méta-kaolin peut contenir des impuretés telles que l'oxyde de fer, de titane, de potassium, de phosphore, de sodium, de calcium et de magnésium [21].

Deux méthodes de calcination sont utilisées dans l'industrie : la calcination lente (environ une heure dans des unités de production) et la calcination de flash (très rapide par rapport à la calcination lente) [7].

- Lorsque la température augmente, la kaolinite perd son eau par hydroxylation, comme le montre l'équation ci-dessous [22-24] :



I .1.7.1. Méthodes d'obtention du méta-kaolin :

Il y a deux façons d'obtenir le méta-kaolin en présence d'une source naturelle :

❖ La méthode traditionnelle :

La boue argileuse initiale, contenant une grande quantité de kaolinite et de talc, a été chauffée à des températures de 600, 650 et 700 °C pendant une période de 2 à 5 heures, ce qui a conduit à la formation de méta-kaolinite amorphe [25]. Le traitement thermique du kaolin entraîne la déshydroxylation de la kaolinite, l'agrégation des particules de méta-kaolinite et le début du frittage des particules, ce qui influence la réactivité du méta-kaolin [26].

❖ La méthode flash :

La méthode de flash est une méthode spécifique où le matériau exposé à des températures comprises entre 1000 et 1200 °C, le kaolin n'est soumis à cette température que pendant une très courte période, généralement quelques secondes ou moins. Cette méthode utilise généralement un four à arc électrique ou un réacteur à plasma.

I .1.7.2. La structure chimique du méta-kaolin :

Le méta-kaolinite a une forme métamorphosée [27], présente une structure chimique modifiée par rapport au kaolin brut par un processus de déshydroxylation. Sa formule chimique est $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ [6]. Contrairement à la structure cristalline ordonnée du kaolin avec une disposition atomique désordonnée, ce qui lui confère une réactivité chimique notable. (Montré sur la Figure I .4). Principalement composé de dioxyde de silicium (SiO_2) et d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) [28, 29].

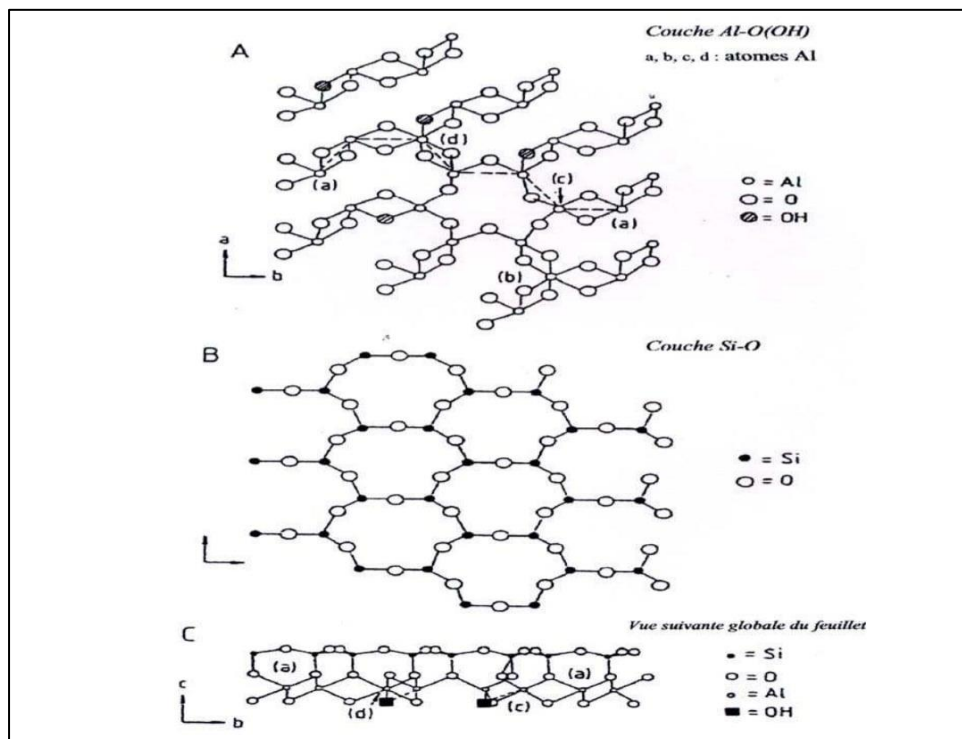


Figure I .4. Structure de méta-kaolin [30].

I .1.7.3. Les propriétés physico-chimiques du méta-kaolin :

Le méta-kaolin, en tant que matériau pouzzolanique possède des propriétés physico-chimiques qui sont exprimé dans le tableau I .3 [31, 32].

a) Les propriétés physiques de méta-kaolin :

Tableau I .3. Caractéristiques physiques du méta-kaolin.

Propriétés	
morphologie	Amorphe
Forme des particules	fines
couleur	Blanc ou crème Rose ou grise
densité	2.5 - 2.6 g/cm ³
Surface spécifique	10 – 20 m ² /g

b) Les propriétés chimiques de méta-kaolin :

Le méta-kaolin est caractériser par certaine propriété chimique l'un de ces propriétés est :

- ❖ Le méta-kaolin est principalement constitué de dioxyde de silicium (SiO₂) et d'oxyde d'aluminium (Al₂O₃), avec des traces possibles d'oxydes de fer (Fe₂O₃), de titane (TiO₂) et d'autres impuretés mineures.
- ❖ Le méta-kaolin présente une forte réactivité pouzzolanique, réagissant avec l'hydroxyde de calcium (Ca(OH)₂) dans le ciment pour produire des silicates de calcium hydratés (C-S-H) et des aluminates de calcium hydratés (C-A-H), renforçant ainsi les propriétés mécaniques et la durabilité des matériaux à base de ciment.
- ❖ Le méta-kaolin affiche généralement un pH neutre à légèrement alcalin.

I .1.7.4. Utilisation du méta-kaolin dans la synthèse des zéolites :

Les zéolites sont des matériaux cristallins microporeux ayant une large gamme d'applications.

La zéolite 4A a été synthétisée par Amin et al à partir de kaolin local contenant 45.39% en SiO_2 et 32.57% en Al_2O_3 . Le kaolin a été initialement converti en méta-kaolin à 800°C . Le sodium a ensuite été incorporé dans sa structure par un processus hydrothermal.

L'étude de diffraction des rayons X réalisée a vérifié la formation réussie de zéolite 4A. Le taux d'échange du métal zéolitique contre le calcium, le cadmium, le chrome, le plomb et le nickel a été déterminé par le processus d'échange ionique [33].

I .2 Les zéolites : Notions générales, méthodes de synthèses et domaines d'applications

I .2.1. Introduction :

Le terme "zéolite" provient de deux mots grecs : « zéo » qui signifie "bouillir" et "lithos" qui signifie "pierre", ce qui désigne des pierres bouillantes [34, 35]. Les zéolites jouent un rôle crucial dans divers domaines en raison de leurs propriétés polyvalentes. L'amélioration des propriétés des zéolites est un domaine d'intérêt majeur pour les chercheurs du monde entier.

I .2.2. Généralités sur les zéolites :

En 1756, un minéralogiste suédois appelé Axel Fredrik Cronstedt a découvert la première zéolite naturelle, le Stilbite (Figure I .5); Il a remarqué que le minéral perdait de l'eau lorsqu'il était chauffé [36].



Figure I .5. Image représentatif d'une cavité montrant les Cristaux de Zéolite de Cronstedt[37].

Grâce à leur structure microporeuse organisée qui leur confère de remarquables capacités d'adsorption, les zéolites s'avèrent être des solides de choix pour minimiser les risques de pollution.

Le terme zéolite désigne l'ensemble des solides microporeux (diamètre de pores inférieur à 2 nanomètres), cristallisés, à base de silice et dans lesquels une partie du silicium peut être substituée par des éléments trivalents (aluminium, fer, bore, gallium...) ou tétravalents (titane, germanium).

La commission structurale de l'IZA (International Zeolite Association) recense actuellement 248 structures zéolitiques, en attribuant à chacune d'elle un code de trois lettres majuscules à chaque type structural selon les règles établies par une commission de l'UICPA sur la nomenclature des zéolites. Par exemple, la zéolithe ZSM5, appartient au type structural MFI [38].

Les zéolites, qui sont des matériaux micropores cristallins, sont principalement composées d'aluminosilicates et possèdent une structure tridimensionnelle complexe composée d'enchainements de tétraèdres TO_4 où T représente les éléments aluminium, silicium et d'autres, qui constituent les unités structurales primaires du réseau cristallin, ces unités partagent les sommets et forment des canaux et des cages accessibles [39].

Les zéolites se présentent généralement sous forme de poudres finement broyées. Bien que les zéolites aient une couleur blanche, elles peuvent prendre une teinte différente lorsque le cation alcalin de compensation est substitué par celui d'un métal de transition [40].

La présence d'atomes Al dans la structure rend la charpente de la zéolite chargée négativement, ce qui nécessite des cations compensateurs de charge. Habituellement, le cation compensateur de charge peut être un cation de métal alcalin tel que Na^+ et K^+ , et ils sont facilement échangeables avec d'autres cations ou des protons. Lorsque le cation compensateur de charge est substitué par H^+ , le site H^+ peut se comporter comme un acide de Brönsted fort qui peut également être converti en sites d'acide de Lewis par déshydroxylation [41, 42].

Des systèmes de pores bien définis et des compositions chimiques variables sont à l'origine des caractéristiques uniques des zéolithes, comme la sélectivité de forme, une surface spécifique élevée, une grande stabilité thermique et chimique et des propriétés hydrophiles/hydrophobes contrôlables.

I .2.3. Composition chimique :

Les zéolites sont des aluminosilicates hydratés, de métaux alcalins ou alcalino-terreux tels que le sodium, le potassium, le magnésium et le calcium. D'une manière générale, ils sont représentés par la formule chimique : $M_{x/n} [(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O$ [43, 44]

Où M : un cation alcalin ou alcalino-terreux, n : la valence du cation M, w : le nombre de molécules d'eau par cellule unitaire, x et y : le nombre total de tétraèdres par cellule unitaire.

Typiquement, le rapport y/x se situe dans la plage de 1 à 5, bien que pour les zéolites à haute teneur en silice, ce rapport puisse s'étendre de 10 à 100.

I .2.4. La structure de zéolite :

Les structures cristallines de zéolite peuvent être classées en deux catégories principales: les (PBU) et les (SBU) [34].

Les PBU sont constitués de tétraèdres, spécifiquement $(\text{SiO}_4)^{4-}$ et $(\text{AlO}_4)^{5-}$; ces tétraèdres se rejoignent en partageant des atomes d'oxygène avec les tétraèdres voisins, créant ainsi diverses formes géométriques simples appelées SBU [34].

Les SBU peuvent prendre la forme d'anneaux simples, d'anneaux doubles, de polyèdres ou d'unités encore plus complexes interconnectées de différentes manières pour créer un système unique de canaux et de cages [34] comme le montre la Figure I .6.

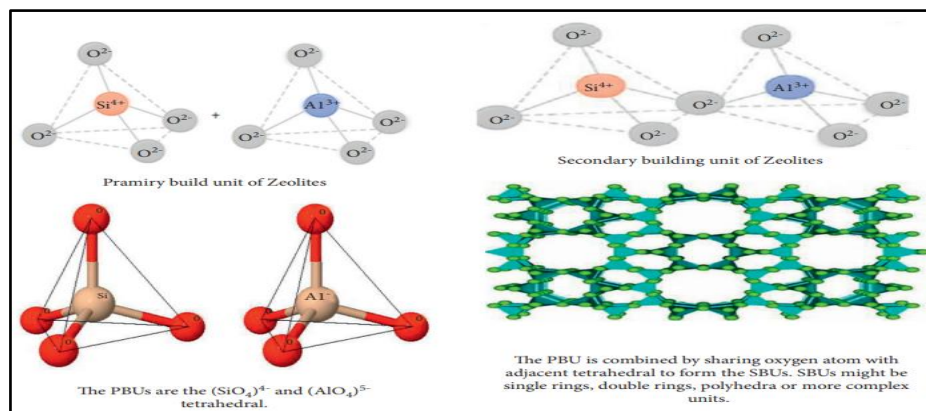


Figure I .6. Unités de construction primaires et secondaires des zéolithes [43].

I .2.5 Types des zéolites :

Il existe plusieurs types de zéolithes à savoir :

➤ Zéolite naturelle :

Les zéolites naturels, minéraux abondants, sont d'origine volcanique (hautes températures et fortes pressions) [45].

Il est possible également d'utiliser les zéolithes naturelles en vrac comme charges dans le papier, les ciments pouzzolanique et le béton, les engrais et les conditionneurs de sol, ainsi que comme compléments alimentaires dans l'agriculture [44]. La Figure I .7 représente un exemple d'une zéolite naturelle.



Figure I .7. Zéolite naturelle du gisement de Yagodnisky dans la région du Kamchatka (Russie) [46].

➤ Zéolite synthétique :

Il existe environ 150 zéolites synthétiques artificielles différentes, spécialement conçues à des fins diverses. Parmi les exemples les plus connus figurent la zéolite A, couramment utilisée dans les détergents à lessive [47]. (La Figure I .8 représente un exemple zéolite synthétique).



Figure I .8. zéolite synthétique poudre fine [48].

I.2.6. Sources de synthèse des zéolites :

1. A partir d'une matière première naturelle :

- **Sources argileuses :**

Ali et al ont synthétisé des matériaux zéolitiques par transformation hydrothermale du kaolin et traitement chimique du metakaolin obtenu, le kaolin a été calciné à 600 °C pendant 3 heures, puis traité avec une solution de NaOH à 3M dans un autoclave, et chauffé à 200 °C dans un micro-ondes pendant 24 heures; la zéolite A obtenue présente une structure cristalline cubique [49].

He Qian et al ont fait la synthèse de la zéolite A en utilisant l'approche alcaline hydrothermale à 90°C pendant 12 heures, Cette méthode, en combinant l'activation de la ca-bentonite et la cristallisation de la zéolite A, présente des avantages significatifs, notamment des coûts réduits, grâce à sa simplicité opérationnelle et à la rapidité du processus, les cristaux obtenus sont de type cubiques, avec une taille moyenne de 1 à 3 micromètres [50].

- **Les cendres volcaniques :**

Stephen et son équipe ont prouvé que les cendres volcaniques sont une source naturelle peu coûteuse pour la synthèse des zéolites. En contrôlant la composition des hydrogels ainsi que les proportions de SiO₂ et Na₂O, ils ont réussi à produire différents types de zéolites. Leur méthode comprenait un mélange humide des réactifs, suivi d'une fusion sec à 750 °C pendant 8h, puis de la formation d'hydrogel. Les hydrogels ont ensuite été laissés à température ambiante pendant 24h pour le vieillissement, avant d'être exposés à une cristallisation hydrothermale à 100°C pendant 48h. La zéolite Na-X présente des propriétés texturales comparables à celles de tamis moléculaire 13X [51].

- **Sources de résidus végétaux :**

Setiadji et al ont utilisé du ruban d'aluminium et de la poudre de silice extraite de la cendre de l'herbe d'éléphant, connue scientifiquement sous le nom de Pennisetum purpureum, pour synthétiser la zéolite Na-X. La réaction s'est déroulée sous des conditions hydrothermales à une température de 90 °C pendant 15h dans un autoclave en acier inoxydable doublé de Téflon. Ensuite, le produit final a été filtré, lavé jusqu'à atteindre un pH de 7, avant d'être séché à 105 °C pendant 15h [52].

La nanozéolite de type sodalite a été synthétisée par Zahra et al à partir de la silice provenant des cendres de riz, en utilisant la méthode hydrothermale à une température de 60 °C pendant 5h. Les facteurs influençant la pureté, la taille et la cristallinité du produit final, notamment le temps et les conditions de cristallisation (avec ou sans agitation), ont été étudiés. Ils ont démontré que cette source constitue une alternative fiable pour ce type de synthèse, au lieu des sources chimiques pures [53].

- **Sources de coquille :**

Lince et ses collègues ont fabriqué des matériaux zéolitiques à partir de la coquille de palmier à huile. Après un traitement comprenant lavage, calcination, broyage et tamisage de la coquille, celle-ci a été fondue avec de la soude à haute température. Ensuite, ils ont mélangé cette solution avec de l'hydroxyde de sodium dans un réacteur hydrothermal pendant 8h . Ils ont étudié l'impact de la température de cristallisation et ont remarqué que 150 °C était la température optimale, conduisant à la formation de sodalite sans mélangé avec d'autres types de zéolites [54].

2. A partir d'une matière première synthétique :

- **Les cendres volantes :**

Seonmi et son collègue ont synthétisé la zéolite P à partir des cendres volantes de charbon (CFA) et des déchets résiduels de la carbonatation indirecte, en utilisant la voie hydrothermale avec l'ajout de soude à des températures de 100 °C et 180 °C pendant 24 heures. Les résultats suggèrent un rendement de conversion élevé de 87%. De plus, les zéolites synthétisées à 180 °C ont présenté une surface spécifique de 73 m²/g et une capacité d'échange cationique (CEC) de 200 cmol/kg [55].

- **Les déchets inorganiques :**

Veeresh et ses collaborateurs ont utilisé des déchets inorganiques à base de porcelaine, comprenant du grès cassé et des lavabos, pour synthétiser la poudre de zéolite. Le procédé a débuté par une fusion alcaline à 600 °C pendant 6 heures, suivi d'une étape de vieillissement dans de l'eau distillée pendant 24 heures. Enfin, le mélange a été chauffé à 800 °C pendant 12h ; une analyse par diffraction des rayons X a été effectuée pour caractériser les matériaux à différents stades : brut, fondu, vieilli et produit final [56].

Mouna et ses collègues ont exploité les déchets d'aluminium et le verre recyclé comme source de silice pour fabriquer les zéolites via un processus hydrothermal modéré à 60 °C pendant 6

jours, pour optimiser la qualité des produits, différents paramètres sont surveillés, notamment la durée de cristallisation, la taille des particules, la concentration en aluminium et le rapport liquide/solide. Cette démarche permet de valoriser ces déchets en produisant des matériaux zéolitiques de haute qualité tout en protégeant l'environnement des déchets solides polluants [57].

I .2.7. Méthodes de synthèses de zéolite :

Plusieurs techniques de synthèse de zéolite ont été développées, parmi elles, nous citons quelques-unes :

1) La méthode hydrothermale :

Généralement, une zéolite synthétique est produite par un processus hydrothermale dans lequel un mélange est traité à des températures allant de 60 à 250 °c et avec des niveaux de pH allant de 11 à 14, ou parfois proches de neutralité entre 5 et 9. Ce mélange est communément appelé comme un « hydrogel », la formulation d'hydrogel est constituée de [58]:

- ✚ Réactifs qui servent de sources aux éléments (tels que Si, Al, etc.) qui composent la charpente zéolitique.
- ✚ Un agent structurant (qui peut être de nature organique ou inorganique).
- ✚ L'eau qui est utilisée comme solvant.

Les avantages de cette méthode englobent divers aspects tels que son rendement élevé, sa faible consommation d'énergie, ses réactifs à haute réactivité, sa maintenance facile, sa pollution atmosphérique minimale et la formation de phases métastables et condensées distinctes. De plus, ses performances sont influencées par des facteurs tels que la température, la pression, la composition du lot, le rapport silice-aluminium, les matériaux réactifs, l'alcalinité globale et le temps de vieillissement [58].

2) La méthode ionothermale :

Le principe de cette technique repose sur l'utilisation de liquides ioniques, qui sont des composés possédant une faible pression de vapeur. Ces liquides servent à la fois de solvants et d'agents structurels, facilitant ainsi l'élimination des produits résultants. En employant cette méthode, il devient possible de générer des cristaux de taille importante tout en maintenant une régulation précise de la composition des cristaux au fur et à mesure de leur croissance [59].

Néanmoins, cette approche présente des inconvénients, notamment la génération de substances dangereuses et de longues durées de fonctionnement [59].

3) Fusion alcaline :

La technique de fusion alcaline implique la décomposition de matériaux riches en silice ou en alumine en présence d'un alcali tel que NaOH.

La première étape consiste à faire fondre la matière première avec un alcali, suivie de l'ajout d'eau et d'un chauffage ultérieur pour faciliter la cristallisation de la zéolite.

Les facteurs clés sont le rapport Si/Al, la concentration de l'alcali, la température de fusion et le taux de cristallisation. Cette méthode permet d'utiliser des matières premières de faible qualité et de produire des zéolites de haute pureté [60].

4) Méthode sol-gel :

C'est un procédé physico-chimique qui commence par la création d'une suspension colloïdale inorganique (sol). Ce dernier est ensuite transformé en gel au sein d'un milieu liquide, entraînant la formation d'une structure tridimensionnelle [61].

Grâce à ce processus, divers facteurs tels que le taux d'hydrolyse, la température, la vitesse de chauffage et le pH peuvent être contrôlés avec précision, ce qui a un impact sur la porosité et la taille finale des particules [61].

L'un des principaux avantages de cette méthode est d'éliminer le besoin d'équipements spécialisés coûteux, tout en permettant la production de matériaux de haute qualité avec une distribution moléculaire uniforme [61].

5) Méthode par micro-ondes :

La synthèse des zéolites peut être réalisée en utilisant la méthode des micro-ondes, qui utilise le rayonnement des micro-ondes comme moyen de chauffer les réactifs.

Ces champs électriques à haute fréquence générés par les micro-ondes facilitent les réactions chimiques nécessaires à la formation de la zéolite.

L'approche micro-ondes offre de nombreux avantages notables, notamment des temps de réaction rapides, la production de fines particules et l'obtention de zéolites d'une grande pureté. De plus, cette méthode permet une manipulation précise de divers facteurs expérimentaux, tels que le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, l'alcalinité, les durées et les températures impliquées dans la zéolitisation ainsi que leur cristallisation [62].

6) Méthode par ultrasons :

La méthode par ultrasons pour la synthèse des zéolites repose sur l'utilisation d'ondes ultrasonores, qui agissent comme catalyseur des réactions chimiques.

Cette méthode offre de nombreux avantages, tels que sa capacité de lancer une réaction rapide et efficace sans utiliser un équipement compliqué. De plus, cela aboutit à une

distribution granulométrique plus souhaitable et permet un contrôle précis de la morphologie des zéolites synthétisées [63].

I .2.8. Propriétés physico-chimiques :

- Les zéolites sont des matériaux extrêmement résistants qui peuvent faire face à diverses conditions environnementales qui sont difficiles pour de nombreux autres matériaux. Elles ont une température de fusion assez élevée (plus de 1000 °C) et ne se brûlent pas. Ils sont également résistants aux pressions élevées, ne se dissocient pas dans l'eau ou d'autres solvants inorganiques et ne se dégradent pas dans l'air.
- L'aspect principal des zéolites réside dans leur structure ouverte, en forme de cage, « cadre » et dans leur capacité à capturer d'autres molécules à l'intérieur.
- Les zéolites ont la capacité d'échanger d'autres ions chargés positivement avec les ions métalliques qui sont à l'origine piégés à l'intérieur d'elles (comme c'est le cas techniquement).
- Les zéolites artificielles sont produites dans des dimensions extrêmement précises et homogènes (généralement d'environ 1µm à 1mm) afin de répondre à des besoins spécifiques [64].
- Les zéolites ont la capacité d'adsorber de manière sélective de petites molécules qui pénètrent dans les pores et se combinent avec des molécules d'hydrocarbures trop volumineuses pour être insérées à l'intérieur.

I .2.9. Domaines d'application :

Les zéolites jouent un rôle crucial dans divers domaines, parmi leurs applications nous citons :

➤ **Adsorption :**

Les zéolites sont utilisées comme adsorbants dans plusieurs domaines d'application. A la fin des années 1950, on a signalé qu'elles sont capables d'adsorber de l'eau [65]; pour cette raison, elles sont utilisées pour sécher des milieux organiques et des solvants.

Les zéolites ont été utilisées pour l'adsorption sélective de polluants organiques pour le traitement des eaux, à savoir les colorants et les substances humiques (acide humique, acide folique, qui peuvent être responsables de la production de produits chimiques toxiques) [66].

La capacité d'une zéolite à adsorber un adsorbat donné dépend des caractéristiques physico-chimiques de la zéolite, telles que le rapport Si/Al, le type de cation, la présence de défauts dans la structure, etc. En modifiant ces propriétés, les propriétés hydrophiles/hydrophobes de la

zéolite seront modifiées [66]. Par exemple, les post-traitements de désalumination peuvent augmenter le degré d'hydrophobie d'une zéolite [67].

Par conséquent, l'affinité de la zéolite avec une certaine molécule peut être ajustée en accroissant son caractère hydrophile/hydrophobe. D'une façon générale les propriétés de surface, la géométrie et la dimensionnalité des pores vont gouverner les propriétés d'adsorption des zéolites [66].

Les propriétés d'adsorption des zéolithes sont principalement dues à trois facteurs [68]:

- ✚ Leurs cavités contiennent un fort champ électrique, provoqué par la présence de cations, qui se traduit par une forte attraction vers les molécules polaires (telles que H_2O et NH_3) et polarisables (telles que le CO_2 et les hydrocarbures).
- ✚ Leur cavités possèdent une dimension précisément calibrée, permettant aux molécules d'y accéder facilement, grâce à leur surface spécifique importante.
- ✚ L'importance de la taille des pores joue un rôle crucial par l'effet de concentration au sein des micropores, où les molécules interagissent davantage avec les parois qu'avec une surface plane.

Tam Minh et ces collaborateurs ont étudié, les avantages du rayonnement micro-ondes en termes de réduction du temps de réaction et amélioration de la qualité du produit, la nouvelle technique a été exploitée pour la synthèse de zéolite 4A dans laquelle un four à micro-ondes domestique a été délibérément utilisé au lieu d'un réacteur scientifique à micro-ondes. Les données expérimentales ont prouvé que l'hydrothermie assistée par micro-ondes du produit synthétisé cristallise dans la même phase que la zéolite obtenue à partir de la méthode hydrothermale conventionnelle [69].

De plus, par rapport à cette synthèse classique, le rayonnement micro-ondes améliore considérablement les propriétés de la zéolite, notamment en formant des cristaux de zéolite plus uniformes et plus fins. Sur cette base, les caractéristiques d'adsorption des zéolites 4A préparées à partir des deux méthodes ont été testés en traitant des eaux usées contenant des colorants synthétiques dont le bleu de méthylène (BM) a été utilisé comme composé modèle [69].

➤ **Echange ionique :**

La valeur commerciale unique des zéolites réside dans leur capacité inhérente à subir un échange d'ions naturel. Cette capacité permet la substitution d'ions externes en solution aux cations au sein de la structure zéolitique. Cette caractéristique résulte de la substitution isomorphe de l'aluminium (Al^{3+}) au silicium (Si^{4+}), générant une charge négative. Pour

maintenir l'équilibre, divers cations peuvent neutraliser efficacement cette charge et stabiliser la structure de la zéolite [70].

Faouzi et ses collègues ont constaté que l'échange d'ions Cr dans les zéolites ZSM-5 avec des méthodes conventionnelles présentait de nombreux inconvénients. Ils proposent un dispositif de sublimation utilisant deux fours tubulaires, deux régulateurs de température et un réacteur linéaire, pour surmonter les contraintes liées aux températures d'échange et de sublimation [71].

➤ **Catalyse :**

L'utilisation des zéolites en catalyse repose sur plusieurs facteurs clés; notamment l'existence des sites acides dans leur microporosité, la taille et la forme des cages, canaux et ouvertures de pores des zéolites ajoutent une sélectivité supplémentaire, la possibilité de modifier leur morphologie, composition, porosité, en ajustant la quantité et la nature de l'élément substituant le silicium, leurs propriétés chimiques peuvent être modulées [72].

Valentina et al. étudient la zéolite-Na A pour comprendre son mécanisme de catalyse basique. Ils montrent sa haute chimiosélectivité dans les réactions organiques, notamment les substitutions nucléophiles, et soulignent l'importance de conditions douces pour éviter la dégradation moléculaire. Les zéolites sont efficaces et écologiques, avec des propriétés acido-basiques modulables, une haute stabilité thermique et un faible coût de production [73].

I .3. Généralité sur l'adsorption

I .3.1. Introduction

L'utilisation de l'adsorption s'est avérée être une approche très efficace dans le traitement des eaux, cette technique s'est révélée mieux par rapport aux autres méthodes en raison de sa facilité de mise en œuvre [74].

L'efficacité de cette approche dépendent fortement de divers facteurs tels que le type de support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance et ses capacités de régénération [74].

I .3.2. Définition :

L'adsorption est un phénomène de surface qui se produit lorsque des substances s'accumulent à l'interface entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide ou solide-solide) [75].

Le processus implique une série d'étapes interconnectées, notamment la complexation sur la surface solide, la diffusion et l'échange d'ions, permettant la fixation de molécules ou d'atomes (adsorbats) d'un liquide ou d'un gaz à une surface solide (adsorbant) [76].

I .3.3. Types d'adsorption :

Il existe deux types distincts d'adsorption classés en fonction des liaisons formées entre le substrat et les particules adsorbées.

➤ **Chimisorption**

L'adsorption de ce type se produit en raison des forces de liaison qui peuvent être attribuées à des interactions chimiques, ioniques, covalentes ou à transfert de charge [77].

La réaction chimique impliquée dans ce processus est à la fois sélective et irréversible et progresse lentement, la formation de cette liaison particulière entraîne une chaleur d'adsorption environ dix fois supérieure à celle observée en physisorption [78].

➤ **Physisorption**

Le caractère réversible de ce phénomène peut être attribué principalement à la présence de forces de Van der Waals et de liaisons hydrogène entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant [79].

L'énergie mise en jeu est relativement faible, allant de 1 à 10 kcal/mole, ce niveau d'énergie est comparable à celui que l'on retrouve dans le domaine des processus de diffusion [80].

I .3.4. Facteurs influençant l'adsorption :

Le processus d'adsorption est influencé par divers facteurs associés à l'adsorbant, à l'adsorbé et aux conditions opératoires [81, 82]. Le tableau I .4 regroupe certains facteurs influençant l'adsorption.

Tableau I .4. Facteurs influençant l'adsorption.

Facteurs liés à l'adsorbant	Facteurs liés à l'adsorbé	Facteurs liés aux conditions opératoires
<ul style="list-style-type: none">✓ Nature des groupements fonctionnels.✓ Surface spécifique.✓ Distribution homogène des diamètres des pores.✓ Masse de l'adsorbant.	<ul style="list-style-type: none">✓ La solubilité de l'adsorbé (plus elle est grande, plus l'adsorption sera faible).✓ La polarité.✓ La masse molaire.✓ La taille des particules.	<ul style="list-style-type: none">✓ pH de la solution.✓ Température.✓ Vitesse d'agitation du milieu réactionnel.✓ Compétition entre les espèces présentes dans le milieu réactionnel.✓ Temps de contact entre l'adsorbant l'adsorbé.✓ Force ionique des molécules d'adsorbé.

I .3.5. Cinétique d'adsorption :

La cinétique d'adsorption repose sur l'orientation du biomatériau à l'interface entre le liquide et le solide, là où se concentrent les résistances de transfert.

Le contrôle du transfert de matière entre deux phases est l'objectif principal de l'équation fondamentale, dans laquelle le flux d'adsorption est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée q_t à un instant t donné et la quantité d'équilibre q_e à l'équilibre d'adsorption.

La capacité d'adsorption fait référence à la quantité de substrat, mesurée en masse ou en volume, la relation entre la capacité d'adsorption (Q) et le temps est représentée par la courbe cinétique d'adsorption.

La quantité adsorbée par unité de masse à une température donnée s'exprime comme suit [83]:

$$Q = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V$$

Avec : Q : Capacité d'adsorption du support en (mg/g), C_0 et C_e : Concentration initiale et à l'équilibre respectivement en (mg/L), V : Volume de la solution en (L), et m : masse de support en (g).

I .3.6. Isothermes d'adsorption :

I .3.6.1. Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide :

À une température donnée, les isothermes d'adsorption servent de représentations distinctives de la relation entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ces isothermes illustrent la quantité de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction des concentrations restantes du soluté lorsque l'équilibre est atteint, Figure I .9.

Les isothermes d'adsorption en phase liquide peuvent être classées en quatre types comme le montre la figure suivante [84]:

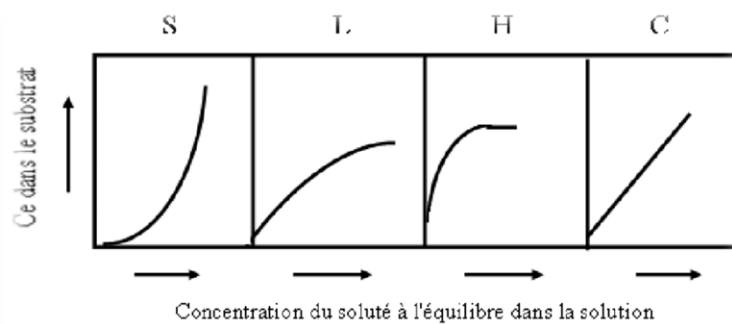


Figure I .9. Classification des isothermes d'adsorption

Les formes L, H, C et S signifient respectivement :

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses :

- ✓ La compétition pour l'adsorption entre le solvant et le soluté.
- ✓ À mesure que la quantité de molécules de soluté adsorbées augmente, le nombre de sites disponibles sur la surface solide pour les accueillir diminue en conséquence.
- ✓ Les molécules adsorbées à la surface peuvent s'orienter horizontalement ou verticalement.
- ✓ Le phénomène d'adsorption met clairement en évidence les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées.

Classe L :

À des concentrations plus faibles, les isothermes de classe L présentent une concavité vers le bas suggérant une réduction des sites disponibles pour l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles, généralement observées dans les cas d'adsorption horizontale ou verticale où la compétition entre solvant et soluté pour l'adsorption est minimale [84].

Classe C :

Les isothermes présentent une forme concave tournée vers le haut lorsque les concentrations sont faibles. Signifiant une adsorption coopérative, où la présence de molécules adsorbées favorise l'adsorption de molécules supplémentaires. Cela est dû aux forces de Van der Waals qui regroupent les molécules en îlots. Ce comportement se produit lorsque les molécules de soluté s'adsorbent verticalement et sont en forte compétition d'adsorption avec le solvant [84].

Classe H :

La section initiale de l'isotherme est presque verticale, ce qui montre une adsorption importante même à une concentration très faible du soluté dans la solution, ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes [84].

Classe S :

Les isothermes d'adsorption de ce type présentent une répartition constante entre la solution et le substrat jusqu'à ce qu'un plateau ; la linéarité indique que la quantité de sites disponibles reste inchangée tout au long du processus d'adsorption. Cela implique que la création de sites se produit au cours du processus d'adsorption [84].

I .3.6.2 Modèles d'adsorption

La modélisation des isothermes d'adsorption fait appel à une vaste gamme d'équations mathématiques. Des recherches approfondies indiquent que, dans la majorité des cas, deux modèles sont couramment utilisés sont : Langmuir et Freundlich.

A. Modèle de Langmuir :

C'est un modèle simple et largement adapté. Il est basé sur les hypothèses suivantes [85]:

- ✓ La capacité d'adsorption de l'adsorbant est limitée (q_{\max}).
- ✓ L'adsorption se produit à des sites spécifiques de l'adsorbant, entraînant une adsorption localisée.

Chapitre I : Recherche bibliographique

- ✓ Chaque site a la capacité de fixer qu'une seule espèce adsorbée (adsorption en monocouche).
- ✓ L'énergie d'adsorption reste constante sur tous les sites. Cette énergie n'est pas affectée par la présence d'espèces adsorbées voisines, indiquant une surface homogène sans interactions entre les espèces adsorbées.

L'équation de l'isotherme de Langmuir sous sa forme non linéaire est exprimée comme suit :

$$q_e = \frac{Q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$$

Où :

- q_e : la capacité d'adsorption de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).
- Q_{max} : est la capacité maximale d'adsorption à saturation de Langmuir (mg/g).
- C_e : est la concentration d'adsorbat en solution à l'équilibre (mg/L).
- K_L : est la constante d'adsorption à l'équilibre de Langmuir (L/mg) liée à la température et à l'énergie d'adsorption qui reflète quantitativement l'écart entre l'adsorbant et l'adsorbat.
- L'équation de Langmuir a connu des développements, entraînant des variations linéaires de l'isotherme de Langmuir.
- Parmi les cinq formes mentionnées dans diverses sources, les deux suivantes sont largement utilisées [86].

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

B. Modèle de Freundlich :

L'équilibre en phase aqueuse peut être décrit avec précision par l'équation de Freundlich, il repose sur les hypothèses suivantes [87].

- ✓ Les sites actifs ont des niveaux d'énergie différents (l'adsorption se produit sur des surfaces hétérogènes).
- ✓ Chaque site peut fixer plusieurs molécules (la densité des sites augmente avec le facteur $1/n$).
- ✓ Les molécules à la surface manquent de mobilité et il n'y a pas d'interaction entre les adsorbats.

La formule empirique de ce modèle est la suivante [82]:

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

Avec :

q_e : la quantité d'adsorbat adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

C_e : la concentration à l'équilibre en (mg/L).

K_F et n : les constantes de Freundlich, indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption.

La forme linéaire de cette formule est :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

I .3.7. Le bleu de méthylène :

Le bleu de méthylène (ou bien chlorure de méthylthionium) est un composé organique, sa formule chimique $C_{16}H_{18}ClN_3S$, sa solubilité est élevée dans l'eau et plus faible dans l'alcool.

A température ambiante, il apparaît sous forme d'une poudre solide vert foncée inodore. Le bleu de méthylène qui est un colorant cationique, c'est-à-dire portant une charge positive, donne une solution bleue une fois dissous dans l'eau, Figure I .10.

Compte-tenu de sa charge positive, la molécule de bleu de méthylène a la propriété de s'adsorber très facilement sur les surfaces des particules chargées négativement, ce qui est le cas de la majorité des argiles.

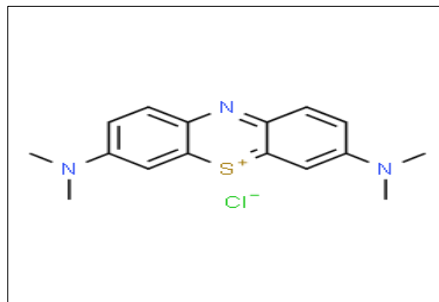


Figure I .10. La structure de bleu de méthylène

Il est utilisé dans divers domaines, nous citons :

- ✚ Il est utilisé comme indicateur coloré redox : sa forme oxydée est bleue et sa forme réduite est incolore.
- ✚ Il permet de calculer le taux de dureté de l'eau.
- ✚ Dans le domaine médical, il est employé en chimiothérapie anticancéreuse.

Chapitre

III

Matériels

Et

Méthodes Expérimentales

Ce chapitre est consacré à la description de l'ensemble des protocoles expérimentaux et des expériences effectuées. Celles-ci concernent :

- La synthèse d'une zéolite.
- Les différentes techniques qui ont été mises en œuvre dans cette présente étude pour identifier et déterminer les propriétés physico-chimiques de la zéolite synthétisée.
- Les tests in vitro de l'adsorption de bleu de méthylène par emploi de la matrice élaborée (la zéolite).

II.1. Produits et matériaux utilisés :

1) La matière première utilisée :

Dans cette étude, le kaolin naturel provient du gisement de Tamazert dans l'est algérien, plus précisément dans la carrière d'El Milia (la Wilaya de Jijel-Algérie) fournie par la société des Kaolins d'Algérie (SOALKA).

Tableau II.1. Analyse chimique et minéralogique de kaolin utilisé réalisée par SOALKA.

Composition chimique	% en poids	SiO ₂	70.50
		Al ₂ O ₃	18.30
		Fe ₂ O ₃	1.18
		TiO ₂	0.36
		CaO	0.09
		MgO	0.34
		K ₂ O	4.5
		Na ₂ O	0.34
		SO ₃	0.01
		P.A.F	4.5-5.5
Composition minéralogique	% en poids	Kaolinite	13 à 15
		Orthoclesse et Albite	18-22
		Matière micacée	22.40
		Quartz	43-45
		Autres minéraux	0

*P.A.F : perte de feu à 900 °C.

2) Produits utilisés :

Les produits utilisés dans ce travail sont résumés dans le Tableau II .2.

Tableau II .2. Produits chimiques utilisés au cours de ce travail.

Nom du produit	Structure chimique	Propriétés physico-chimique
Hydroxyde de sodium Formule brute : NaOH		<ul style="list-style-type: none"> • M = 40 g/mol • Pureté = 98% • Masse volumique = 1.51 g/cm³ • T_f = 318°C • Aspect : cristaux blanc soluble dans l'eau.
Acide chlorhydrique Formule brute : HCl		<ul style="list-style-type: none"> • M = 36.46 g/mol • Pureté : 38% • D = 1.19 g/cm³ • pK_a = -6.3°C • T_f = -35 °C • Aspect : un liquide incolore, odeur piquante et irritante, corrosif, très soluble dans l'eau.
Chlorure de sodium Formule brute : NaCl		<ul style="list-style-type: none"> • M = 58.44 g/mol • Pureté = 99% • T_f = 801°C • Aspect : poudre blanche soluble dans l'eau
Blue de méthylène Formule brute : C ₁₆ H ₁₈ N ₃ ClS		<ul style="list-style-type: none"> • M = 319.85 g/mol • Pureté : 95% • Pf = 100-110 °C • Aspect : poudre solide cristalline, couleur bleu foncé, très soluble dans l'eau.

Tableau II .3. Verrerie et appareillage utilisés.

Verrerie	Appareillage
<ul style="list-style-type: none">• Ballon 250 ml.• Réfrigèrent à eau.• Bécher 50, 100 et 500 ml.• Creusets en céramique.• Spatule.• Erlenmeyer 250 ml.• Mortier et pilon.• Tamis d'ouverture de 0.125μ.• Cristalliseur.• Papier filtre de Labs Man.• Verre de montre.• Buchner.• Barreaux magnétiques.• Pissette d'eau distillée.• Tubes à essai.• Fioles jaugées 20, 100, 250 et 1L.• Flacons sombres• Entonnoirs.• Pipettes.	<ul style="list-style-type: none">• Plaque chauffante agitatrice.• pH-mètre de marque OHAUS modèle Starter 3100.• Pompe à vide.• Etuve de marque Memmert• Four à moufle de modèle Nobertherm.• Balance électronique de précision à 4 chiffres (Radwag ASS220.R2).• Micro-ondes de cuisine de marque Brandt.• Thermomètre.• Secoueur de marque Varioshake Lauda• Centrifugeuse

II.2. Protocole expérimental de la synthèse

La poudre de zéolite a été préparée par la méthode de fusion alcaline assistée par micro-ondes selon les étapes suivantes (voir annexe) :

Le kaolin kt_1 sous forme de grosses morceaux a été broyé manuellement, afin d'obtenir une poudre fine, le broyat est ensuite tamisé par un tamis moléculaire de diamètre $0.125 \mu\text{m}$ (Étape a), la poudre fine obtenue est chauffée dans un four à moufle à $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2h, avec une montée en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, cette opération permet la transformation du kaolin en méta-kaolin, en assurant à la fois la déshydratation et la déshydroxylation de kt_1 (Étape b). Afin d'activer le méta-kaolin (MKt_1), 10g de poudre de ce dernier a été dispersée uniformément dans 100 ml de soude (NaOH) de concentration 8M (après avoir optimiser les conditions en passant par les concentrations de 2M puis de 4M), le mélange réactionnel est ensuite porté à l'ébullition à une température fixée à $90 \text{ }^\circ\text{C}$ (contrôlée à l'aide d'un thermomètre) dans un montage fermé (montage à reflux) avec une vitesse d'agitation maintenue à 400 tr/min pour une durée de traitement de 72 h (Étape c). Le gel aluminosilicate obtenu après le traitement chimique est soumis à une cristallisation dans une micro-onde pendant 10 min, avec une puissance de 900 w (Étape d), les cristaux obtenus sont ensuite broyés, lavés à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH de surnageant atteigne la neutralité ($\text{pH} = 7$) puis filtrés (Étape e). Enfin, le produit est séché à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ dans l'étuve pendant 24h. (Étape f) suivant l'organigramme ci-dessous (voir figure II.1).

Le matériau issu de cette synthèse a été broyé puis conservé dans un flacon en verre à l'abri de l'humidité pour l'identification et l'application.

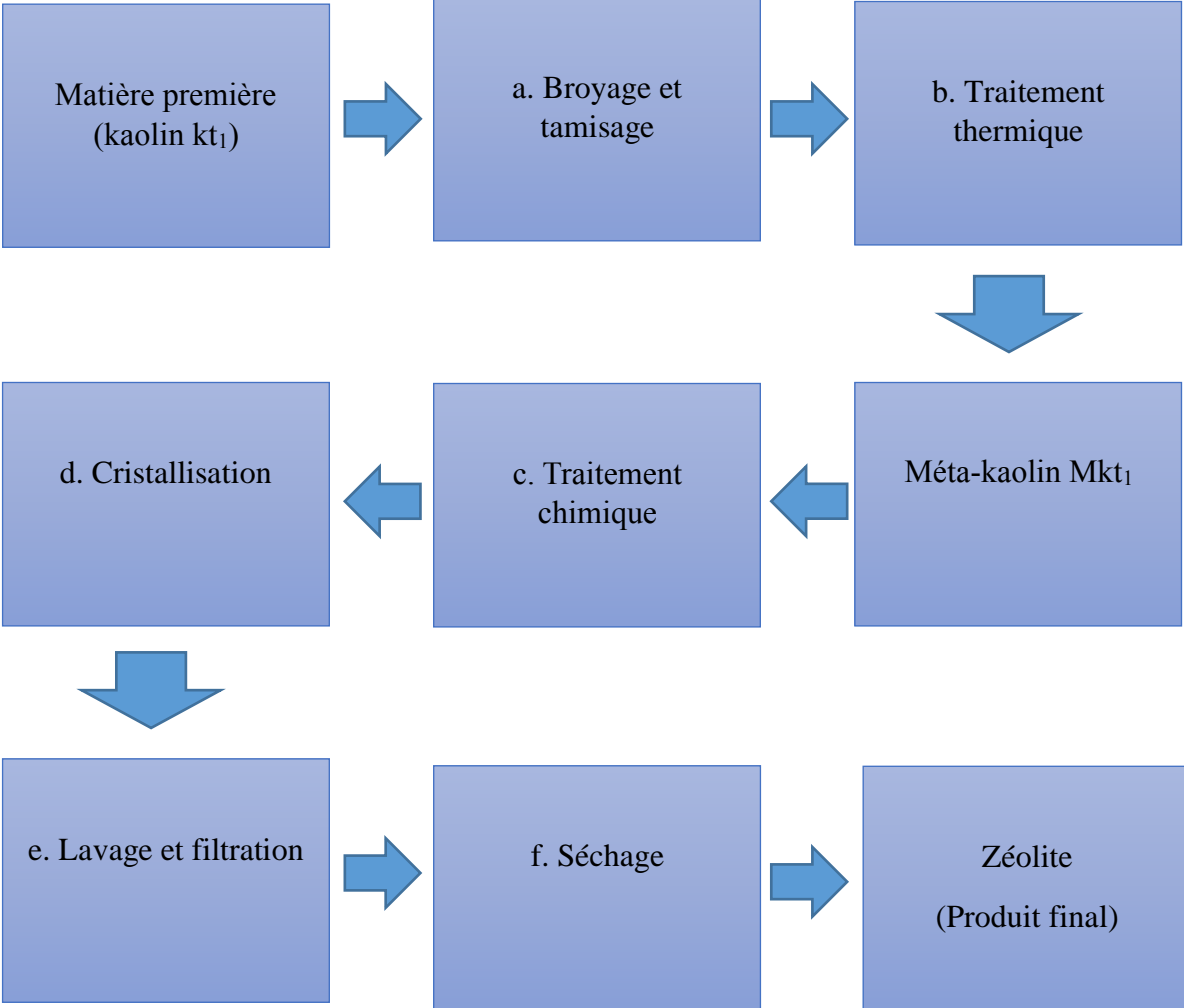


Figure II.1. Organigramme de la synthèse

II.3. Méthodes de caractérisation :

II.3.1 Diffraction des rayons X (DRX) :

L'utilisation de la diffraction des rayons X sur monocristal permet l'examen des structures cristallines, tandis que la diffraction sur poudre sert principalement à identifier les différentes phases.

Basée sur les interactions de la structure, cette méthode est utilisée pour analyser des échantillons poly-cristallins de manière non destructive, fournissant des résultats à la fois qualitatifs et quantitatifs.

Lorsqu'un échantillon est exposé à un rayonnement de courte longueur d'onde, le réseau cristallin à l'intérieur de l'échantillon provoque la diffraction du faisceau de rayons X conformément à la loi de Bragg :

$$2d_{(hkl)} \sin\theta = n\lambda$$

Où :

n = ordre de diffraction (nombre entier) ;

λ = longueur d'onde du rayonnement X incident ;

$d_{(hkl)}$ = distance entre deux plans réticulaires (hkl) ;

θ = angle de diffraction

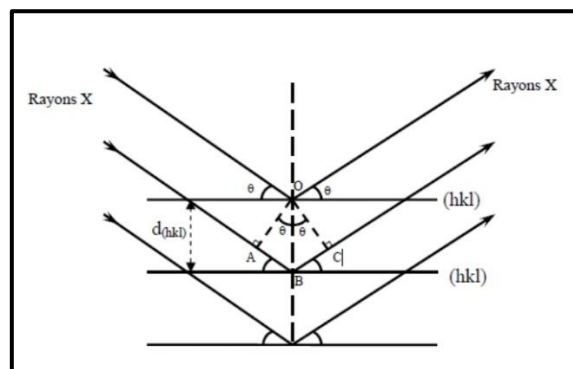


Figure II.2. Illustration géométrique de la loi de Bragg [88].

La poudre de zéolite synthétisée ainsi préparée a été analysée par un diffractomètre de type RIGAKU, muni d'une source de rayons X au cuivre ($\text{Cu. } K_{\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$) généré à 40kV et 25mA (voir annexe).

Les données ont été recueillies sur une plage de l'angle de Bragg 2θ allant de 10 à 60° (un balayage de $0.010^\circ/\text{sec}$, temps de comptage 0.2s) et les tailles des cristallites ont été calculées à travers de l'équation de Debye-Scherrer :

$$D = \frac{k \cdot \alpha}{FWHM \cdot \cos\theta}$$

Avec :

D : la taille du cristal en nm.

K : la constante de Scherrer.

α : la longueur d'onde du faisceau de rayons X monochromatique ($0,181 \text{ nm}$).

FWHM : est la longueur à mi-hauteur de pic de diffraction / largeur totale entre deux valeurs.

θ : l'angle de diffraction ($^\circ$).

Selon cette équation, la seule dimension cristalline perpendiculaire au plan (h k l) (nm) peut être estimé à partir de l'élargissement du pic.

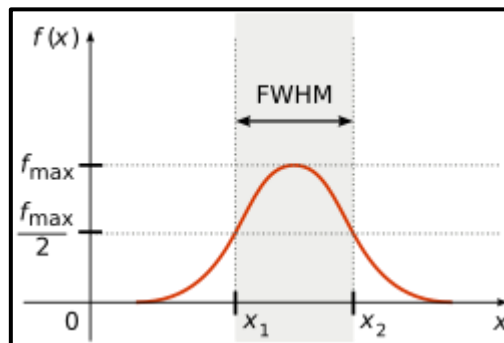


Figure II.3. Schéma représentatif montrant la FWHM.

Les données d'analyse de DRX ont été utilisées pour identifier les phases, la cristallinité, la pureté de la poudre de zéolite ainsi que les détails de leur propriétés cristallographiques (telle que la taille des cristaux).

II .3.2 La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier couplée à l'ATR (FTIR-ATR) :

C'est une technique permettant d'identifier les fonctions chimiques des molécules présentes dans les matériaux analysés.

L'échantillonnage ATR implique la transmission de la lumière infrarouge (IR) à travers un cristal, qui subit ensuite une réflexion interne au moins une fois à l'interface entre le cristal

et l'échantillon. La lumière réfléchiée en interne est ensuite dirigée vers le détecteur FTIR. Dans ce processus de réflexion interne, une partie de la lumière est retenue.

La profondeur de pénétration de l'onde évanescente dans l'échantillon est définie par la différence d'indice de réfraction entre l'échantillon et le cristal ATR.

Dans cette étude, l'ATR-FTIR a été utilisée afin d'identifier la composition chimique des échantillons. Un spectrophotomètre de marque THERMO SCIENTIFIC de type (Nicolet s10), équipé d'un accessoire Smart ITR, d'une source infra-rouge ($4000-500\text{cm}^{-1}$), d'un détecteur DTGS (détecteur triglycéride sulfate) (voir annexe), l'acquisition des spectres a été effectuée avec une résolution de 4 cm^{-1} et un nombre de balayage égal à 32 scans.

II.3.3 Microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDX) :

La microscopie électronique à balayage, est une méthode d'observation qui permet d'examiner les surfaces des matériaux et de déterminer leur morphologie, leur composition chimique et leur rugosité de surface.

Leur principe implique le balayage de la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons, ce qui entraîne l'émission de particules spécifiques. Ces particules sont ensuite analysées par différents détecteurs, permettant ainsi de créer une image tridimensionnelle de la surface.

La morphologie de surface et la microstructure de la zéolite a été visualisée par un microscope électronique à balayage de marque QUANTA 650 (tension d'accélération de 15 à 20kV ; avec une distance de 10 à 10.2mm) équipé d'une sonde d'analyse EDX (voir annexe).

La technique EDX (dispersion d'énergie des rayons X) associée au MEB utilise l'analyse des photons X produits par l'interaction entre les électrons et l'échantillon pour déterminer la composition chimique de la surface spécifique visée par le faisceau. On obtient ainsi un spectre révélant la composition en éléments de la zone analysée.

II.4 Mesure du Point de charge nulle (PCZ) :

Pour déterminer le pH_{pcz} de la zéolite, nous avons utilisé la méthode d'addition de sel, décrite par Mayeko et al comme suit [89]:

Dans une série de 8 flacons, le pH initial (pH_i) de 2 à 12 d'une solution de NaCl 0,1M est ajusté à l'aide des solutions de HCl et NaOH (0.1M), une masse de 0,1 g de zéolite a été ajoutée dans chaque flacon et maintenue sous agitation continue pendant 24 h à la température ambiante ($T= 25\text{ }^\circ\text{C}$), puis les suspensions sont centrifugées et le pH final (pH_f) est alors mesuré.

II.5 La spectrophotométrie UV-Visible :

L'absorbance, également connue sous le nom de densité optique, est une mesure clé en spectrophotométrie, une méthode d'analyse quantitative utilisée pour déterminer la concentration d'une substance chimique en solution.

Cette méthode repose sur l'interaction entre la matière et le rayonnement électromagnétique, où l'énergie des électrons de valence de la molécule est transférée à différents niveaux d'énergie, cette énergie sera absorbée, provoquant une réduction partielle du rayonnement, phénomène connu sous le nom d'absorbance, les bénéfices de cette méthode sont la simplicité et la rapidité d'application.

Le suivi de la concentration du BM est fait par un spectrophotomètre de marque SHIMADZU de modèle UV-1700 PharmaSpec (voir annexe), dans le domaine UV-Visible en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon.L.C$$

Avec : A : Absorbance (sans unité), I_0 : intensité du faisceau incidente, I : intensité du faisceau émergent de la solution, ϵ : Coefficient d'extinction molaire (L /mole.cm), L : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm) et C : concentration de la solution à analyser (mol/L).

II.6 Mise en œuvre de l'adsorption :

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élimination du colorant cationique BM en utilisant notre zéolite synthétisée comme support adsorbant.

II.6.1 Préparation de l'adsorbat :

La méthode consiste à préparer une solution mère de concentration égale à 50 mg/L en dissolvant 25 mg du BM dans 0.5 L d'eau distillée, la solution obtenue est parfaitement agitée pour assurer son homogénéisation avant son utilisation.

À partir de cette solution nous avons préparé, par dilutions successives, une série de solutions filles de concentrations variées [0.5, 1.5, 2.5, 3.5 et 4.5mg/L].

II.6.2 Détermination de la longueur d'onde maximale d'adsorption (λ_{max}) :

Pour qu'une mesure soit valide, la solution contenant la substance chimique à analyser doit être balayée à toutes les longueurs d'onde afin de choisir la longueur d'onde d'absorbance maximale.

La longueur d'onde maximale d'absorption (λ_{\max}) du colorant BM a été déterminée à 664 nm à partir du spectre d'absorption UV-Visible obtenu par balayage spectral entre 400 et 800 nm illustré sur la Figure II.5, avec une concentration de 20 mg/L de la solution diluée du colorant BM.

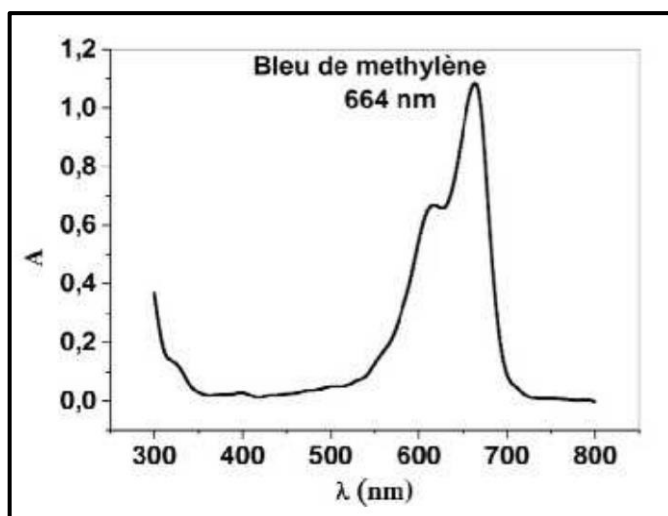


Figure II.4. Spectre d'adsorption UV-Visible du BM [90].

II.6.3 Etablissement de la droite d'étalonnage :

Les résultats de l'analyse des différentes solutions nous ont permis de tracer la courbe d'étalonnage représentée dans la Figure II.6.

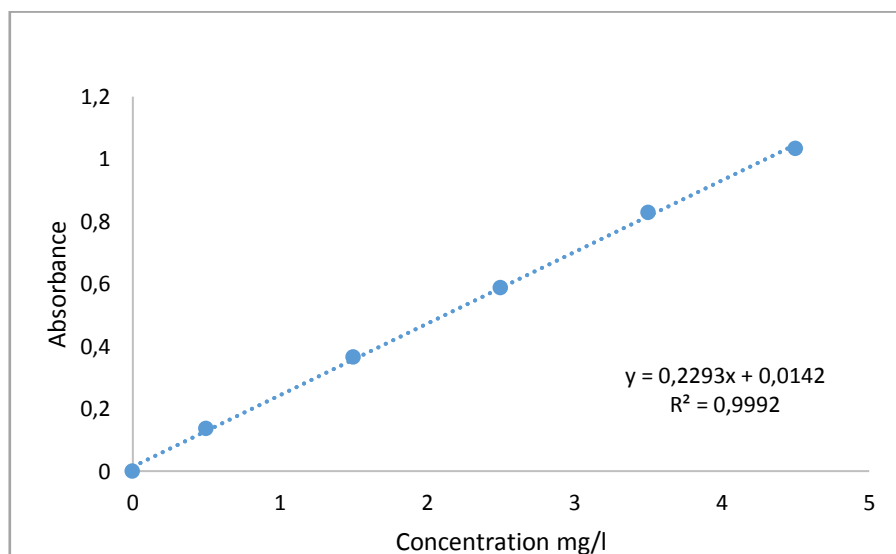


Figure II.5. Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.

II.7 Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur la poudre de la zéolite :

La cinétique d'adsorption est l'une des plus importantes caractéristiques qui définissent l'efficacité de l'adsorption.

Le protocole expérimental de la cinétique d'adsorption consiste à introduire dans une série de flacons la même masse de la poudre de zéolite, 0.1 g à laquelle sont ajoutés des mêmes volumes de la solution fille de BM, $C = 50$ mg/L. L'ensemble des flacons est soumis à une agitation continue de 250 tr/min dans un secoueur à la température ambiante.

Des prélèvements sont ainsi effectués à différents intervalles de temps variant de 10 à 180 minutes de contact.

Afin de réaliser une séparation solide en suspension dans un liquide, une centrifugation pendant 10 min et à une vitesse de 250 tr/min a été faite, les solutions sont analysées directement par spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde appropriée.

Les résultats de la cinétique obtenus sont exprimés sous forme de courbes donnant la quantité d'élimination en fonction de temps de contact et sont présentés par la suite dans la partie résultats et discussions.

Les quantités d'élimination du BM sur la poudre de zéolite sont calculées à travers la relation suivante :

$$Q = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V$$

Où les paramètres suivant représentent :

Q : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g), C_0 et C_e : Concentration initiale et à l'équilibre (mg/L) respectivement, V : Volume de la solution (L) et m : masse de l'adsorbant (g).

II.8 Étude de l'isotherme d'adsorption de BM sur la zéolite :

L'isotherme d'adsorption représente le lien entre la quantité d'adsorbat retenue à l'équilibre (Q_e) et la concentration de l'adsorbant sous laquelle a lieu (C_e).

- **Effet de la concentration**

Afin de définir le type d'isotherme dans cette étude, nous avons réalisé une série de mesure d'adsorption à différentes concentrations en colorant variant de 10 à 50 mg/L et qui sont préparées par dilution à partir de la solution mère de BM.

Les résultats correspondants sont représentés sous forme de courbe dans la partie résultats et discussions

Chapitre

III

*Résultats
Et
Discussions*

Ce chapitre regroupe les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations relatives, à la caractérisation de la zéolite ainsi que à leur utilisation comme support adsorbant pour l'élimination du BM.

III.1. Caractérisation physico-chimique du matériau :

III.1.1 Analyse par diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X, a été réalisée pour étudier la structure cristalline de la matrice élaborée au cours de cette synthèse. Le diffractogramme des rayons X est représenté par la figure ci-dessous :

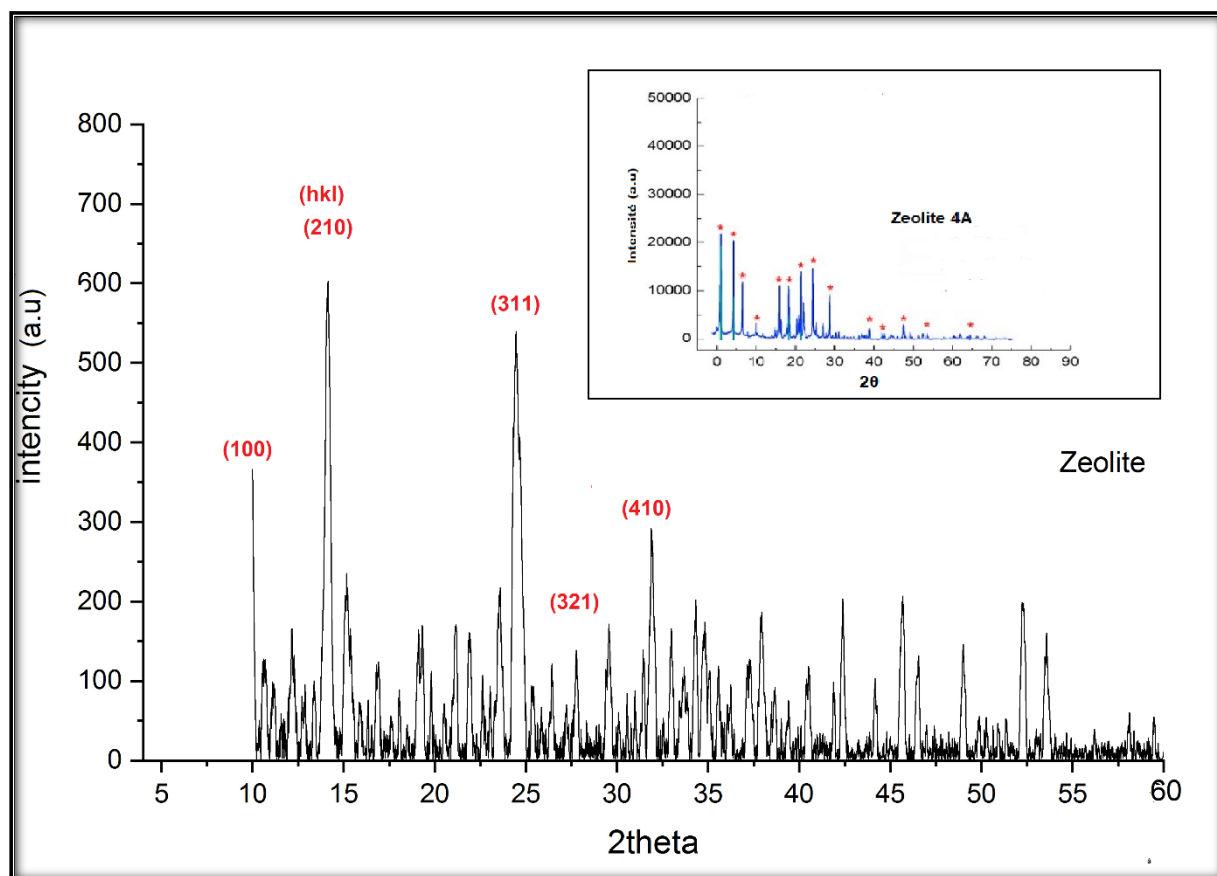


Figure III.1. Diffractogramme des rayons X de la zéolite.

Sur le diffractogramme, on distingue les positions et les pics de forte intensité indiquaient une cristallinité complète du produit cristallisé et synthétisé à partir de la source naturelle kaolin (Kt₁) par la méthode de fusion alcaline assistée par micro-ondes.

En effet, le spectre caractéristique de cet échantillon correspond respectivement aux plans réticulaires (hkl) répertoriés par la base de données de fichier de diffraction standard JCPDS (PDF N° : 96-810-4353):(100), (210), (311), (321) et (410) situés aux mêmes positions des valeurs de l'angle de Bragg 2θ à 10.1, 14.7, 24.9, 27.4 et 34°, il faut noter qu'une similitude

du diagramme de diffraction de ce travail avec celui rapporté par Mgbemere [91], indiquant la présence de la phase zéolitique de type 4A.

En conséquence, l'analyse DRX donne des indices importants non seulement sur la nature de la phase mais aussi sur la formule chimique de la zéolite : $\text{Na}_{22}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 15(\text{H}_2\text{O})$ d'après le (PDF N° : 96-810-4353) comme le montre le diffractogramme de la Figure III.2.

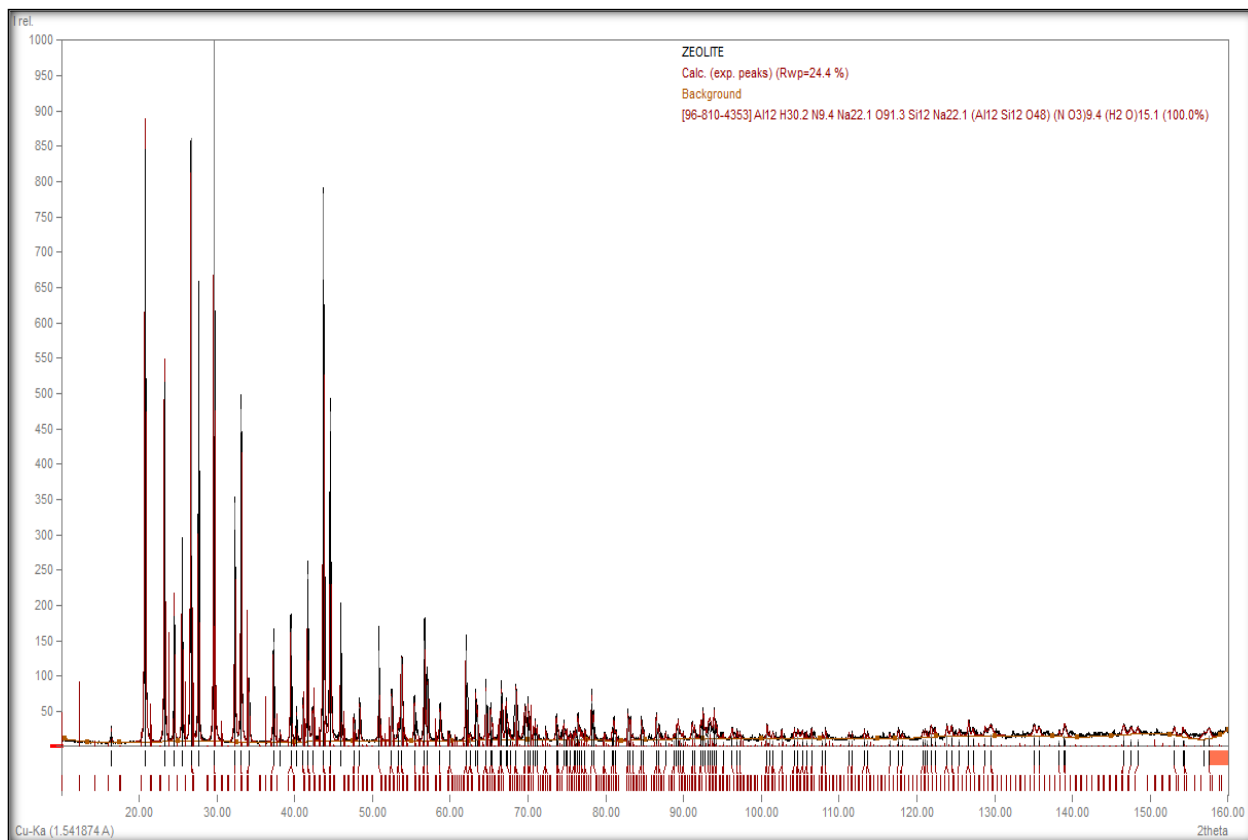


Figure III.2. Spectre d'identification DRX de la zéolite 4A.

L'analyse par diffraction des rayons X réalisée de notre échantillon a fourni des données supplémentaires sur la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic le plus intense, la taille des cristallites et la cristallinité (voir Tableau III.1).

Tableau III.1. Caractéristiques des cristaux de la zéolite.

Echantillon	2θ	FWHM (radians)	Taille de cristaux (nm)	Cristallinité %
Zéolite 4 A	14.7	0.151	26	97

Ces paramètres permettent de donner un aperçu sur la finesse des cristallites de la zéolite élaborée qui sont d'après le tableau de l'ordre de 26 nm avec une cristallinité importante de l'ordre de 97%, et selon le logiciel (Match 4) de traitement de données cristallographiques, la

zéolite synthétisée se cristallise dans le système Pm-3m cubique avec les paramètres cristallographiques suivants : paramètre de maille ($a = 12.39 \text{ \AA}$), la densité $= 1.7 \text{ g/cm}^3$.

III.1.2 Analyse par spectroscopie FTIR-ATR

Le spectre FTIR-ATR de méta-kaolin est présenté dans la figure ci-dessous et leur interprétation est donnée dans le Tableau III.2.

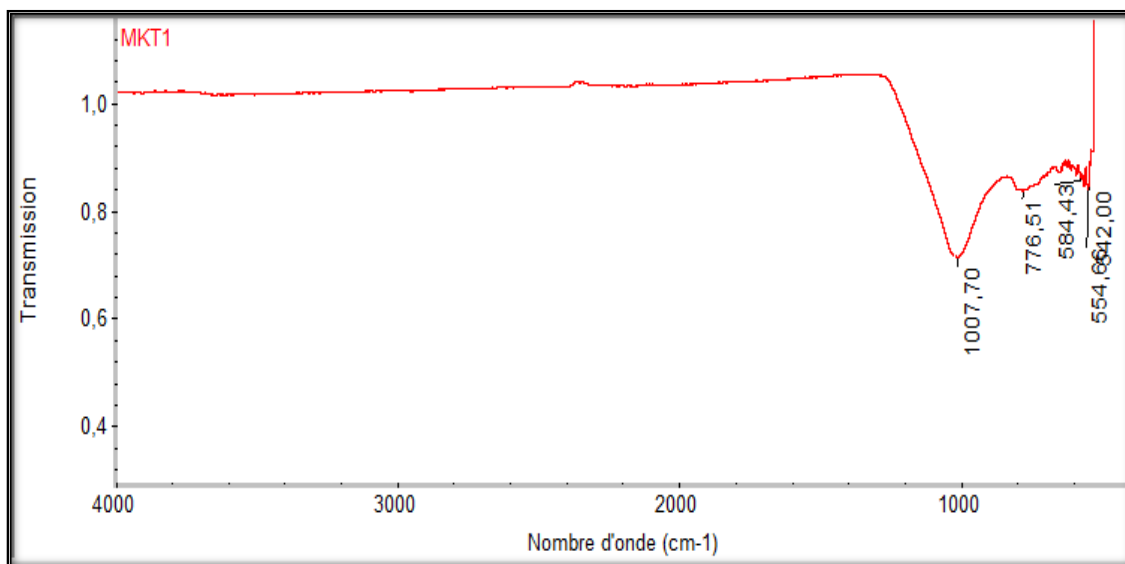


Figure III.3. Spectre FTIR-ATR du méta-kaolin.

a) Interprétation de spectre de méta-kaolin :

- Le spectre de méta-kaolin possède une large bande d'absorption environ 1007 cm^{-1} c'est une forte bande généralement attribuée à la vibration des liaisons Si-O, cela confirme la présence de silicate [92].
- La disparition de la bande environ 912 cm^{-1} indiquant la perte de l'unité Al-OH qui est formée dans la bande précédente [93].
- La faible intensité de la bande autour de 776 cm^{-1} indique la présence de liaison Si-O-Al^{IV} [94].
- Les bandes dans la région de 542, 554 et 584 cm^{-1} , cette région montre également des vibrations de liaison Si-O et Al-O (Si-O-Al) sous la forme multiple de pics, correspondant aux vibrations de déformation et symétriques de la structure cristalline [95].

Tableau III.2. Position et attribution des bandes d'absorption infrarouge du méta-kaolin [92-95].

N°	Groupements fonctionnels	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
1	liaisons Si-O	1009-1032-1115
2	Liaisons Al-OH	912-939
3	liaisons Si-O-Al ^{IV}	754-789
4	liaisons Si-O-Al ^V	538

Le spectre FTIR-ATR de la zéolite est présenté dans la figure ci-dessous et leur interprétation est donnée dans le Tableau III.3.

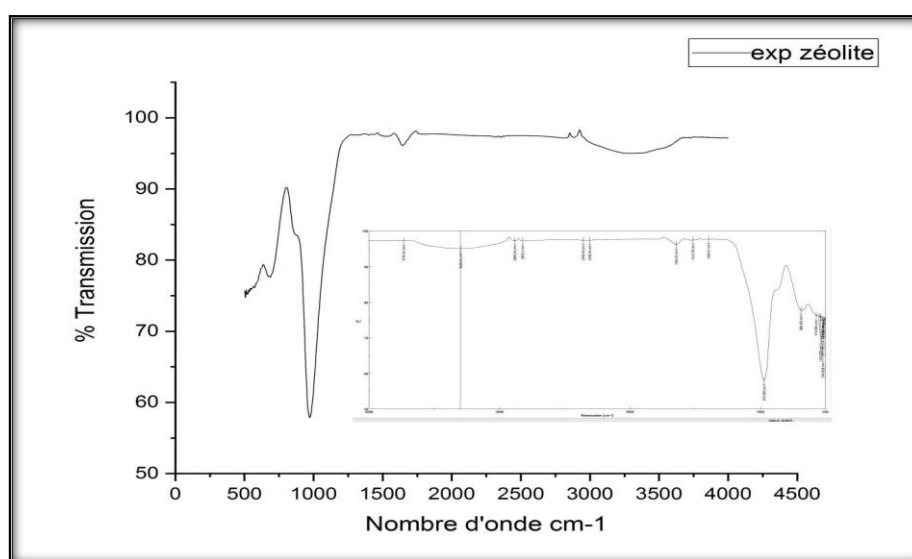


Figure III.4. Spectre FTIR-ATR de la zéolite.

b) Interprétation de spectre de la zéolite :

D'après la figure ci-dessus III.4, on cite les différentes bandes caractéristiques de la zéolite synthétisée :

- Les vibrations de valence et de déformation du groupement O-H apparaissent autour de la bande à $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 1644 \text{ cm}^{-1}$ alors qu'il existe des bandes caractéristiques des pics d'absorption de zéolite trouvés dans la région $500-1396 \text{ cm}^{-1}$, ce qui indique la présence des groupes SiO_4 et AlO_4 [96].
- On trouve des vibrations asymétriques du TO_4 tétraédrique étendu de la zéolite à $950 \sim 990 \text{ cm}^{-1}$. De plus, les spectres IR de ces zéolites montrent des bandes

d'absorption à $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$ qui sont typiques pour les vibrations à double anneau de zéolite 4A.

- Flexion asymétrique et rétrécissement des liaisons Si-O ou Al-O associés à l'oscillation à 543 cm^{-1} , tandis que l'oscillation à 688 cm^{-1} est attribuée au rétrécissement de double anneau à l'intérieur de la structure tétraédrique. Le spectre dans la région 682 cm^{-1} est due à l'étirement symétrique de la liaison à l'intérieur de tétraèdre (T-O-T) [97].

Par ailleurs, les résultats de l'étude de spectre FTIR-ATR sont également similaires et comparable à celles trouvés en littérature.

Les principales bandes d'absorption infrarouge de groupements fonctionnels de la zéolite sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.3. Position et attribution des bandes d'absorption infrarouge de zéolite [96, 97].

N°	Groupements fonctionnels	Nombre d'onde (cm^{-1})
1	groupement OH	3200-3700
2	liaison H-O-H	1650
3	liaisons T-O-T	905-1006
4	Liaisons T-O	500-800

III.1.3 Analyse par microscopie électronique à balayage MEB couplé avec EDX

L'analyse MEB est utilisée pour vérifier l'homogénéité du matériau élaboré ainsi que pour révéler sa morphologie interne.

Les images MEB présentées dans la Figure III.5, fournissent des informations concernant la forme et la taille de l'échantillon.

De façon générale, comme le montre la Figure III.5 (a), la morphologie de surface de la zéolite synthétisée à partir de kaolin kt₁ d'El-Milia présente une surface rugueuse et révèle de nombreux agrégats.

Les images de MEB ont montré que cet échantillon est majoritairement constitué de cristaux cubiques qui représentent la forme typique de la zéolite 4A (voir figure a). En effet, cette caractéristique de morphologie a été largement rapportée par Mgbemere et ces collaborateurs pour ce type de zéolite [91]. De plus, Il existe évidemment un écart dans les

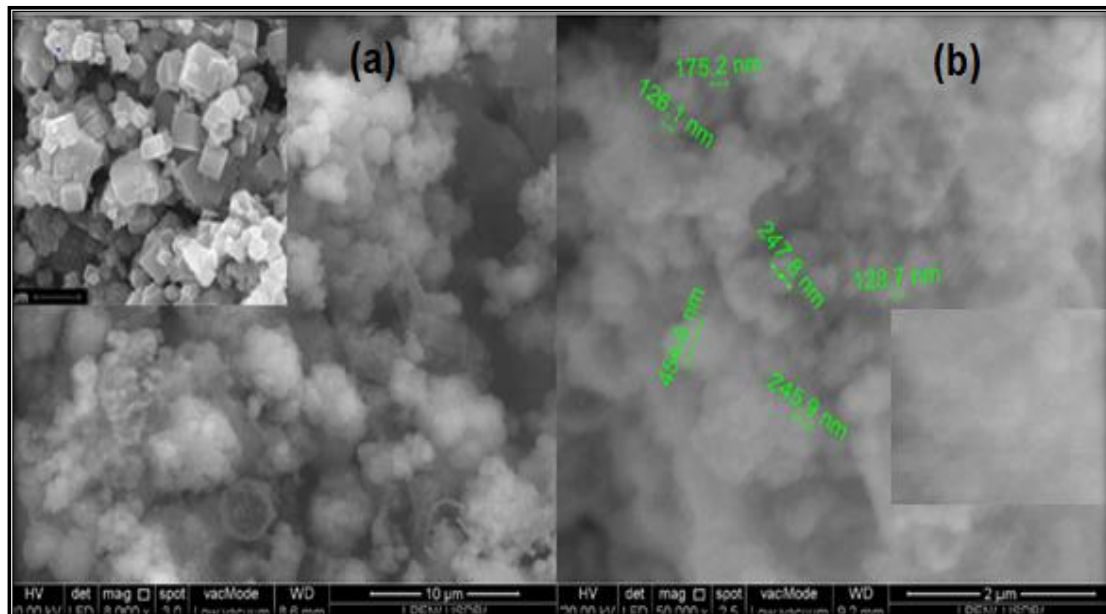


Figure III.5. Image MEB de la zéolite (a) avec agrandissement ($\times 8000$) ; (b) avec agrandissement ($\times 50000$).

distributions des tailles des cristaux résultent de la synthèse donnant naissance à de petites particules réparties de manière homogène, avec une forme irrégulière de taille nanométrique allant de 126 nm à 454 nm (voir figure b)

En complément, la microanalyse à dispersion d'énergie (EDX) a été réalisée pour obtenir une appréciation quantitative des éléments constitutifs de la zéolite.

En outre comme tout matériau zéolitique ces constituants principaux sont illustrés sur la Figure III.6 : le silicium, l'aluminium, et l'oxygène avec des pics importants et le reste des constituants sont des résidus de la synthèse.

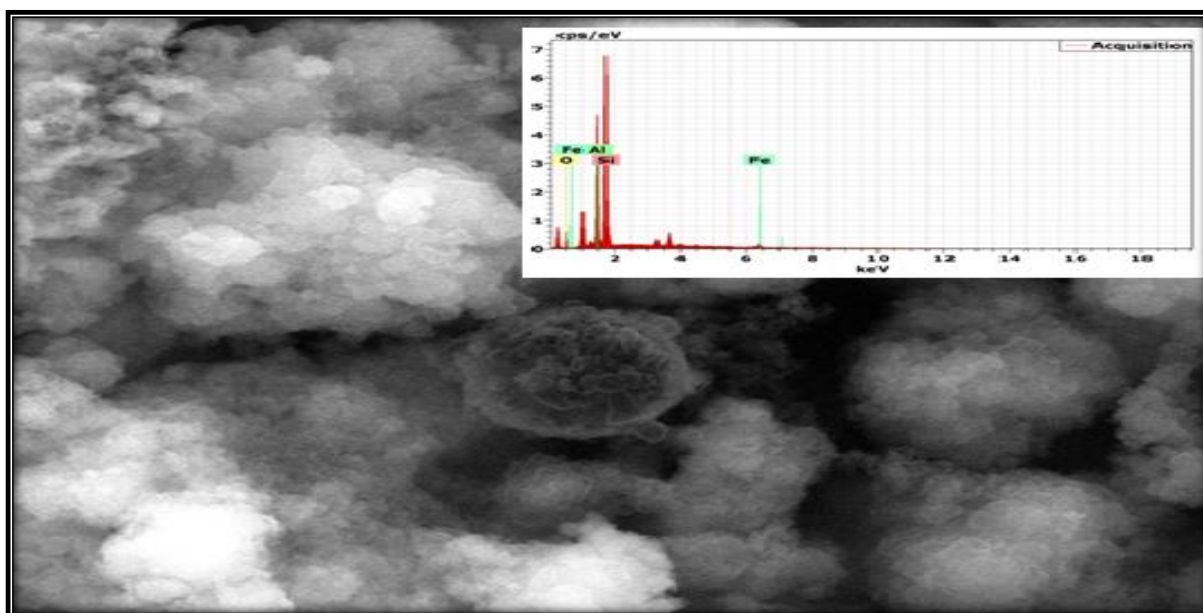


Figure III.6. Image MEB couplé avec EDX de la zéolite.

La composition élémentaire de la zéolite est regroupée dans le Tableau III.4 ; la zéolite synthétisée de type 4A à un rapport **Si/Al** de **1.75**.

Tableau III.4. Pourcentages atomiques estimés par EDX des éléments Al, Si, O et Fe dans la zéolite.

Eléments	Pourcentage atomique %
Silicium	46.35
Aluminium	26.37
Oxygène	20.6
Fer	2.21
Sodium	4.47

III.2 Détermination du pH du point de charge nulle (pH_{pcz}) :

L'importance de ce paramètre devient particulièrement cruciale dans les phénomènes de sorption, notamment lorsque les mécanismes d'adsorption sont influencés par des forces électrostatiques.

Le point de charge nulle fait référence au point spécifique où la surface d'un matériau atteint la neutralité électrique, indiquant un équilibre entre les charges positives et négatives.

Lorsque le pH de la solution est inférieur à pH_{pcz} , une abondance de protons H^+ entraîne la protonation des groupes fonctionnels de surface, les amenant à attirer des adsorbats chargés négativement.

À l'inverse, lorsque le pH dépasse pH_{pcz} , la présence d'ions OH^- provoque la déprotonation des groupes, conduisant à l'attraction d'adsorbats chargés positivement, comme le cas du colorant cationique du BM.

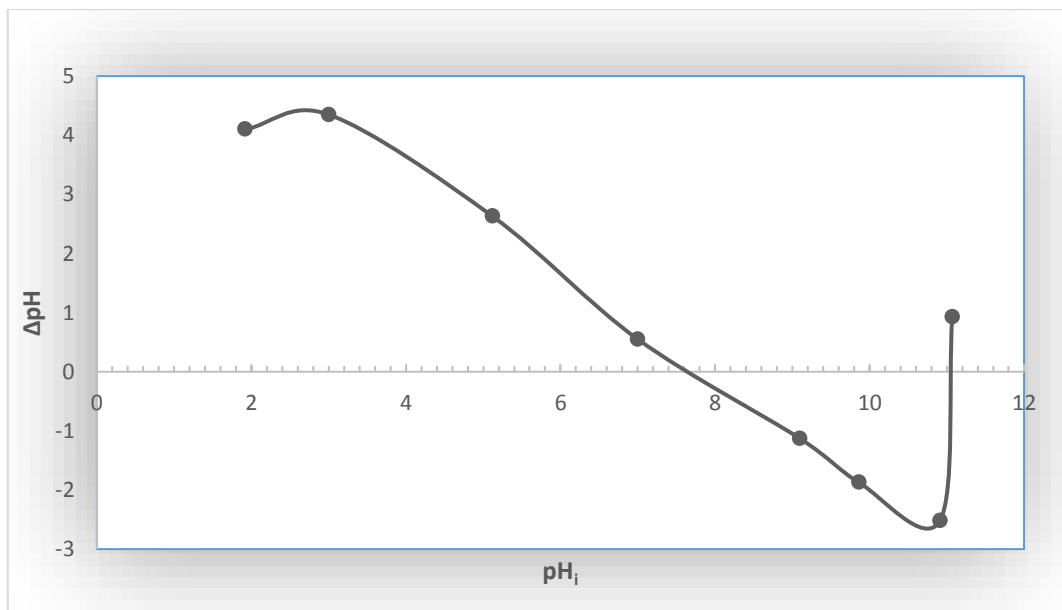


Figure III.7. Point isoélectrique de la zéolite ($m= 0.1$ g, $V= 20$ ml, $vit= 250$ tr/min, $[NaCl]= 0.1$ M, $T= 25$ °C, $t= 24$ h).

Le pH qui correspond au point d'intersection de la courbe $pH_f - pH_i = f(pH_i)$ avec l'axe des abscisses indique la valeur de pH_{pcz} de zéolite qui est égale à 7.6.

- Au-dessous de **PCZ**, la surface du matériau est chargée positivement favorisant l'adsorption des anions.
- Pour des valeurs supérieures au **PCZ**, la surface du matériau est chargée négativement favorisant l'adsorption des cations.

III.3 Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur la zéolite

III.3.1 Cinétique d'adsorption :

Des essais de cinétique d'adsorption ont été réalisés pour différents temps de contact (allant de 10 à 180 min) sous les conditions suivantes :

- V solutions : 50 ml, Vitesse d'agitation : 250 tr/min, $T= 25^\circ$, m adsorbant= 0.1 g,

$C_0= 50$ mg/L, pH naturel du milieu = 5.41

Les résultats de la cinétique d'adsorption sont présentés dans la Figure III.8 donnant l'évolution de Q (mg/g) en fonction du temps (min).

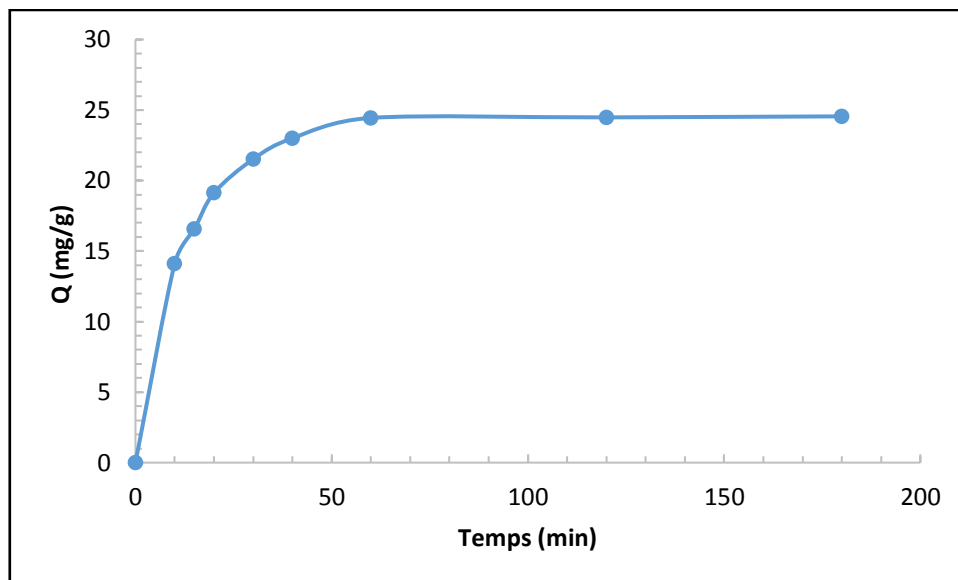


Figure III.8. Effet de temps de contact sur la quantité adsorbée du BM ($m = 0.1\text{g}$, $V_{\text{BM}} = 50\text{ml}$, $\text{vit} = 250\text{tr/min}$, $C_{\text{BM}} = 50\text{mg/L}$, $\text{pHi} = 5.41$, $T = 25^\circ\text{C}$).

Cette courbe montre globalement que la quantité adsorbée sur la poudre de zéolite utilisée décroît exponentiellement au fur et à mesure que la durée de contact augmente jusqu'à atteindre un état de pseudo-équilibre (obtention d'un plateau) entre adsorbant-adsorbé.

De façon générale, l'allure de cette courbe permet de mettre en évidence les deux zones suivantes :

- ✓ Une première zone rapide située entre 10 min et 1h

La rapidité de l'adsorption au cours de l'étape initiale peut être interprétée par le fait qu'en début du processus d'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est beaucoup plus important que le nombre des sites restants au-delà d'un certain temps.

- ✓ Une deuxième zone lente située entre 1 et 3h

Cette zone se présente sous forme d'un palier où l'adsorption du BM est maximale, la courbe de capacité d'adsorption était presque stable. A ce stade-là, le système peut être considéré comme étant dans un état de pseudo équilibre.

En conclusion, l'augmentation rapide du BM adsorbé au début de la première période peut s'expliquer par la disponibilité de grands sites d'adsorption frais sur la zéolite. Plus tard, lorsque les cavités furent remplies de molécules du BM, les sites actifs de zéolite ont été progressivement saturés et se rapprochent des états d'équilibre.

Cet équilibre est atteint au bout d'une heure (1h) pour une capacité d'adsorption de

$Q_e = 24.4\text{mg/g}$.

Selon la formule suivante : $R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$

On a trouvé un rendement ou un taux d'élimination de : $R = 97.77\%$.

III.3.2 Isotherme d'adsorption :

Les essais d'adsorption du BM sur la zéolite synthétisée ont été effectués à une température ambiante (25°C).

Nous avons préparé plusieurs solutions du BM de concentrations allant de 10 à 50 mg/L dans des flacons de capacité de 50 ml et contenant chacun une masse constante d'adsorbant de 0.1g.

Par conséquent, une période de 60 minutes a été choisie comme intervalle de temps requis pour l'étude complémentaire relative à l'isotherme d'adsorption.

La Figure III.9 représente la variation de la capacité d'adsorption en fonction de l'augmentation de la concentration résiduelle du BM.

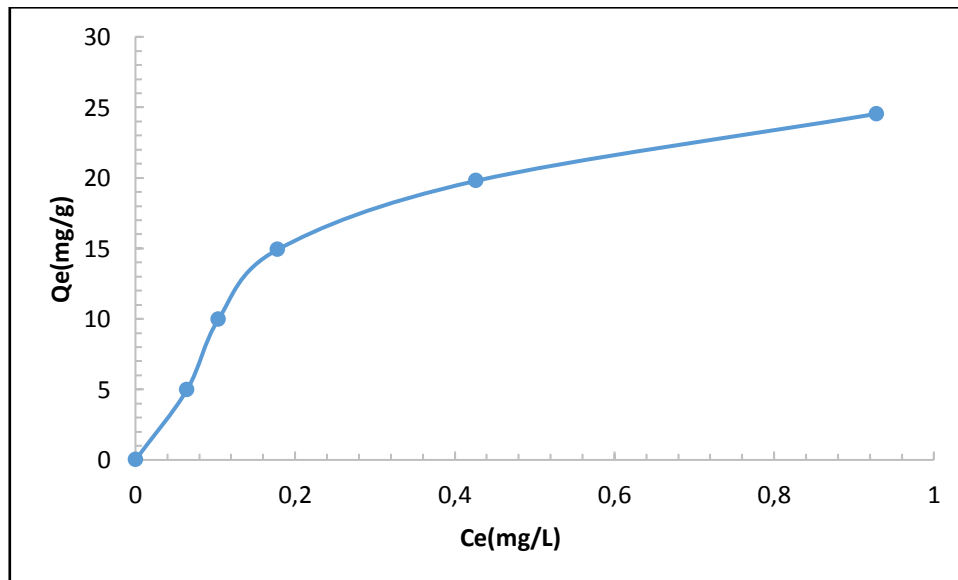


Figure III.9. Isotherme simple d'adsorption du BM sur la zéolite ($m = 0.1\text{ g}$, $V_{\text{BM}} = 50\text{ ml}$, $\text{vit} = 250\text{ tr/min}$, $\text{pH}_i = 5.41$, $T = 25\text{ °C}$ et $t = 60\text{ min}$).

D'après ce graphe, on remarque que la capacité d'adsorption de la zéolite augmente avec l'augmentation de la concentration résiduelle du colorant à l'équilibre sans atteindre un palier.

L'isotherme d'adsorption obtenue est caractérisée par une forte adsorption à faibles concentrations, suivie d'une adsorption de plus en plus difficile à mesure que les sites d'adsorption deviennent saturés.

En revanche, dans le domaine de concentration étudiée, le support adsorbant n'est pas encore saturé car il n'y a pas encore formation d'un palier indiquant la saturation complète des sites d'adsorption.

Selon la classification de Giles et al [98], pour l'adsorption liquide-solide, l'isotherme de cette étude montre une allure s'approche beaucoup plus du type L, cette forme suggère une forte affinité entre le matériau adsorbant et le BM et indique l'absence d'une forte compétition entre le solvant et l'adsorbat pour occuper les sites de sorption.

III.3.3 Modélisation des isothermes d'adsorption :

L'étude expérimentale de l'adsorption du BM sur La zéolite nous a permis de traiter les résultats d'adsorption à l'aide des modèles de Langmuir et de Freundlich.

a) Modèle de Langmuir :

En traçant $\frac{1}{q_e}$ en fonction $\frac{1}{C_e}$ on obtient une droite de pente $\frac{1}{K \cdot q_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_m}$ cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation q_m et K .

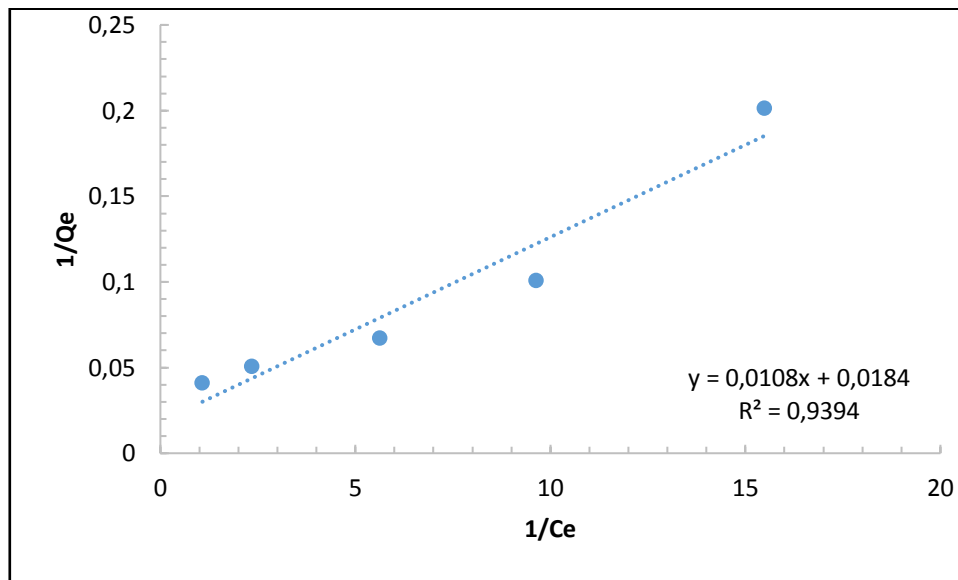


Figure III.10. Linéarisation de modèle de Langmuir.

b) Modèle de Freundlich :

En portant $\ln q$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $\frac{1}{n}$ d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$.

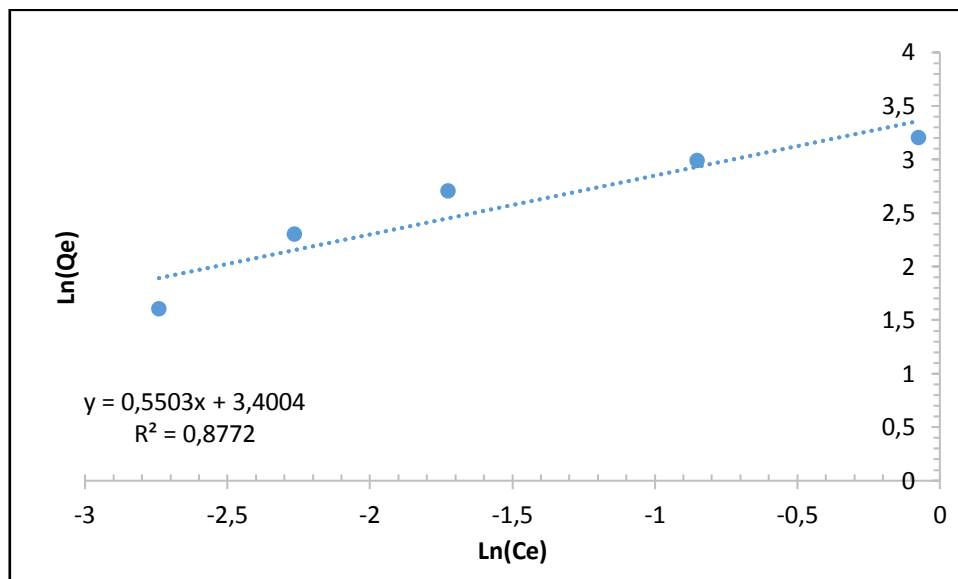


Figure III.11. Linéarisation de modèle de Freundlich

Le tableau ci-dessous présente les paramètres de Langmuir et Freundlich.

Tableau III.5. Constantes des modèles d'isothermes du BM sur la zéolite.

	Langmuir			Freundlich		
	R ²	Q _{max} (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	K _F	n
Zéolite	0.9394	54.348	1.7026	0.8772	29.977	1.817

Le coefficient le plus proche de 1 montre que la droite passe par un plus grand nombre des points expérimentaux et que l'adsorption semble donc convenir au modèle étudié.

En comparaisant les différents coefficients de corrélation obtenus, on trouve que c'est l'isotherme de Langmuir qui semble s'adapter le mieux aux résultats expérimentaux de l'adsorption du BM par la poudre de zéolite.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'objectif de cette étude vise à explorer la possibilité de préparer un matériau zéolitique à base de kaolin local de la région d'El Milia, en tant que matière première naturelle. La synthèse de la zéolite a commencé par la formation initiale d'un gel suivie d'une cristallisation (zéolitisation) faisant naissance à une nouvelle méthode de synthèse (fusion alcaline assistée par micro-ondes) toutes ces étapes sont détaillées dans le mémoire illustrent les processus essentiels pour la transformation du kaolin en zéolite, mettant en lumière sur les résultats expérimentaux obtenus dans cette étude :

- La caractérisation par DRX a donné naissance à une phase zéolitique de type 4A avec la présence de tous les pics caractéristiques à cette matrice élaborée et avec des tailles de cristallites infiniment fines de l'ordre de 26 nm avec une cristallinité 97%.
- L'analyse par spectroscopie infrarouge FTIR-ATR a confirmé la présence des bandes caractéristiques aux groupements fonctionnel OH, elle a montré aussi la présence des groupements fonctionnels importants qui certifier la présence de structure zéolitique tel que des groupements SiO_4 et AlO_4 et les vibrations asymétriques du TO_4 tétraédrique étendu. De plus, le spectre IR a montré des bandes d'absorption qui sont typiques pour les vibrations à double anneau de la zéolite 4A.
- L'identification par MEB/EDX a permis de donner un aperçu sur la morphologie interne de la zéolite synthétisée avec une surface irrégulière composé de particules sous forme de cube de taille nanométrique. D'après le diffractomètre EDX, tous les constituants principaux de la zéolite ont été identifié à savoir : le silicium, l'aluminium, et l'oxygène), avec un rapport **Si/Al** de **1.75**.
- Le point isoélectrique du matériau zéolitique (**pH_{peZ} = 7,6**) a été déterminé pour caractériser l'interface solide/solution.
- L'étude de la cinétique d'adsorption de la zéolite synthétisée sur le colorant du bleu de méthylène révèle un équilibre d'adsorption s'établit au bout d'une heure avec un taux d'élimination de 97%.
- Selon l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la zéolite, le modèle de Langmuir est préférable en raison de sa capacité à représenter efficacement l'adsorption mono-moléculaire. Ce modèle prédit la formation d'une monocouche à la surface de l'absorbant, offrant ainsi des résultats plus précis que les autres modèles d'isothermes.

En définitive, cette étude a enrichi nos connaissances sur le kaolin local et sa dérivée (la zéolite), ainsi que sur leurs propriétés respectives. En outre, elle a confirmé l'efficacité de la zéolite 4A

Conclusion Générale

dans l'adsorption du bleu de méthylène, et comme matériau prometteur pour de nombreuses applications.

En guise de perspectives et pour élargir le domaine d'application de ce type de zéolite, il est recommandé de compléter ce travail en s'ouvrant éventuellement sur les horizons suivants :

- ✓ Estimer la porosité de ce matériau ainsi que sa surface spécifique en effectuant l'analyse BET (dimension des pores, volume poreux, etc).
- ✓ Elaborer d'autres sources naturelles pour la synthèse.
- ✓ Réduire la taille des cristaux à l'échelle nanométrique et d'introduire des pores pour améliorer la diffusion dans ces matériaux et augmenter leur capacité de piégeage par d'autres voies de synthèse.

Références bibliographiques

1. Kabalan, I., et al., New Generation of Zeolite Materials for Environmental Applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016. **120**(5): p. 2688-2697.
2. Gherard, B., Organisation multi échelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argile organophile en milieu organique. 1998, Thèse Université d'Orléans.
3. Kabalan, B.L., M.-B. Fadlallah, J. Toufaily, T. Hamieh, J.P. Bellat, T.J. Daou Hierarchical Faujasite-Type Zeolite for Molecular Decontamination. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2016(16): p. 9318–9322.
4. D. Merabet, H.B., Caractérisation minéralogique et chimique du kaolin de Tamazert (Algérie). *Annales de Chimie Science des Matériaux* Vol. 28. 2003. 61-83.
5. Cousin, N., Argile. 2013. 22.
6. H.Schneider, Transition metal distribution in mullite. ceramic transformation, 1990. **6**: p. 135-158.
7. Rashad, A., Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition – A comprehensive overview. *Construction and Building Materials*, 2013. **41**: p. 303-318.
8. H.C.Helgeson, R.M.G., F.T.Mackenzie, *Acta*. 1969. **33**: p. 455-481
9. J.Konta, Deposits of ceramic rawmaterials monograph 1.1.3,Ceramic monographs- Hand book of Ceramics, 1979.
10. M.Kuzvart, J.K., *ActaUniv.Carol.Geologica*. 1968: p. 1-19
11. al, p.e., sampling and analysis of kga -1b well-cristallized kaolin source clay. clay & clay mineral. 1993. **41**: p. 514-519.
12. Li, B., Effect of Clay Fraction on Thermal-hydro-mechanical Responses of Soft Mudrocks. 2015.
13. Dr Zoltan Adamis, J.F., Dr Richard Bentonite kaolin and selected clay minirals. world health organisation, 2005. **231**: p. 12.
14. Prasad, M., Reid, K., & Murray, H, Kaolin: processing, properties and applications. *Applied Clay Science*, 1991(6): p. 87-119.
15. Kerstin , p.k., how does mineralogy contrôle the technical properties of paper kaolins and ceramic clays.2011: p. 4.
16. Rakić, V., Rajić, N., Daković, A., & Auroux, A, The adsorption of salicylic acid, acetylsalicylic acid and atenolol from aqueous solutions onto natural zeolites and clays:

- Clinoptilolite, bentonite and kaolin. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013. **166**: p. 185-194.
17. Sari, A., Tuzen, M., Çıtak, D., & Soylak, M, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. *Journal of hazardous materials*, 2007. **1492**: p. 283-91
 18. alaba, p., sani, y., & daud, w, kaolinite properties and advances for solid acid and basic catalyst synthesis. *rsc advances*, 2015. **5**: p. 101127-101147.
 19. Murray, H.H., Chapter 5 Kaolin Applications. . *Applied Clay Mineralogy - Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*, 2006: p. 85–109.
 20. Caldarone, M.A., Gruber, K.A., & Burg, R.G, High-reactivity Metakaolin: A New Generation Mineral Admixture. *Concrete International*. 1994. **16(11)**: p. 37-40.
 21. nawel, b., elaboration de la zéolite cancrinite à partir d'un gel amorphe : application à l'adsorption du cadmium. université de houari Boumediene Alger, 2016.
 22. T.W.Davies, Equipment for the study of flash heating of particules suspension. 1984. **3**: p. 141-147.
 23. J.P.Henin, A.P., FCB et la calcination flash. *Mines et Carriers Technologies*, 1986. **6**: p. 249-252.
 24. S.Salvador, Production de pouzzolanes de synthese par calcination flash de sols argileux : etude des produits et conception d'une installation. These INSA de Toulouse, 1992: p. 177.
 25. Frías, M., García, R., Vigil, R., & Ferreiro, S. , Calcination of art paper sludge waste for the use as a supplementary cementing material. *Applied Clay Science*, 2008. **42**: p. 189-193.
 26. Fabbri, B., Gualtieri, S., & Leonardi, C, Modifications induced by the thermal treatment of kaolin and determination of reactivity of metakaolin. *Applied Clay Science*, 2013. **73**: p. 2-10.
 27. A, M.M.B., Correlation entre lí...tat díAmorphisation et líHydraulicité du MÈtakaolin. *Bulletin de MinÈraologie*, 1982. **105**: p. 443-555.
 28. review, M.A.p.s.c.m.-A., Metakaolin: A potential supplementary cementitious material - A review. *Construction and Building Materials*, 2015. **109**.
 29. Metakaolin-based geopolymers: A review. *Construction and Building Materials*, 2013. **41**.

30. J, F.J., Solid State NMR Spectroscopy of Inorganic Materials. Edit Washington. ACS Symposium Series, 1998. **717**: p. 300.
31. Sabir, B.B., Wild, S., & Bai, J, Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review." Cement and Concrete Composites. 2001. **23(6)**: p. 441-454.
32. Vejmelková, E., Keppert, M., Rovnaníková, P., Ondráček, M., Keršner, Z., & Černý, R, Properties of high performance concrete containing fine-ground ceramics as supplementary cementitious material. Cement and Concrete Composites, 2010. **32(5)**: p. 340-348.
33. amin ur rahman, f.u.k., waheed ur rehman, sanum saleem, « synthesis and characterization of zeolite 4a using swat kaolin ». journal of chemecal technology and metallurgy, 2018. **53,5**: p. 825-289.
34. Moshoeshoe, M.N., A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites. 2017. **7**: p. 196-221.
35. Zeolite in catalysis : Properties and Applications. 1 ere ed, ed. U.U. Bert Klein Gebbink, The Netherlands and Jose Rodriguez, Brookhaven National Laboratory, USA. 1 Juin 2017: the Royal Society Of Chemistry. 547.
36. Borel, M.v., Synthèse de nanocristaux de zéolithe Y stabilisés en absence d'agent organique structurant. 2017.
37. Colella, C. and A. Gualtieri, Cronstedt's zeolite. Microporous and Mesoporous Materials - 2007. **105**: p. 213-221.
38. Vasconcelos, A., et al., Zeolites: A Theoretical and Practical Approach with Uses in (Bio)Chemical Processes. Applied Sciences, 2023. **13**: p. 1987.
39. Yu, J. and D. Zhao, Preface to special topic on new era of zeolite science. National Science Review, 2022. **9**.
40. BENZIDOUNI, A., Synthèse d'une zéolite et étude de l'échange ionique compétitif de métaux de transitions. 2010, université de Mosteghanem - Abdelhamid Ibn Badis: Mosteghanem, Algérie. p. 107.
41. Corma, A., *State of the Art and Future Challenges of Zeolites as Catalysts*. Journal of Catalysis, 2003. **216**: p. 298-312.
42. W.Holdercih, M.H., F.Naumann *Zeolites : Catalysts for organic syntheses*, ed. 27. 1998.
43. Derbe, T., S. Temesgen, and M. Bitew, A Short Review on Synthesis, Characterization, and Applications of Zeolites. Advances in Materials Science and Engineering, 2021. **2021**: p. 1-17.

44. Flanigen, E.M., Chapter 2 Zeolites and molecular sieves: An historical perspective, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, H. van Bekkum, et al., Editors. 2001, Elsevier. p. 11-35.
45. Król, M., *Natural vs. Synthetic Zeolites*. *Crystals*, 2020. **10**: p. 622.
46. Belova, T.P., *Adsorption of heavy metal ions (Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ and Fe²⁺) from aqueous solutions by natural zeolite*. *Heliyon*, 2019. **5**(9): p. e02320.
47. Harraz, H., *Zeolite and its uses*. 2017.
48. Dubravský, M. and J. Mandula, *Modified Asphalt Binder with Natural Zeolite for Warm Mix Asphalt*. *Selected Scientific Papers - Journal of Civil Engineering*. Vol. 10. 2015.
49. Salih, A.M., P. Khanaqa, and C. Williams, *Synthesis of Zeolite A from Iraqi Natural Kaolin Using a Conventional Hydrothermal Synthesis Technique*. *UKH Journal of Science and Engineering*, 2020. **4**.
50. Qian, H., et al., *Synthesis of zeolite a from natural ca-bentonite using a direct alkali hydrothermal approach*. 2014. **151**(1): p. 148-156.
51. Otieno, S., et al., *Hydrothermal synthesis of zeolites using silica extracted from tropical volcanic ash*. *Materials Advances*, 2023. **4**: p. 2292-2300.
52. Setiadji, S., et al., *Synthesis of zeolite NaX using elephant grass (pennisetum purpureum) as a silica source and its characterization*. *Journal of Physics: Conference Series*, 2019. **1402**: p. 1-7.
53. Ghasemi, Z., H. Younesi, and H. Kazemian, *Synthesis of nanozeolite sodalite from rice husk ash without organic additives*. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2011. **89**: p. 601-608.
54. Muis, L., E. Permana, and H. Anwar, *Aplikasi Zeolite dari Cangkang Kelapa Sawit Pada Penyerapan Logam Kromium Heksavalen (Cr⁶⁺) Heksavalen Pada Industri Elektroplating*. *Jurnal Daur Lingkungan*, 2019. **2**: p. 1.
55. Shin, S. and M.-J. Kim, *Hydrothermal synthesis of zeolites from residual waste generated via indirect carbonation of coal fly ash*. *Sustainable Environment Research*, 2024. **34**.
56. Mallapur, V.P., J.U.K.O. , and S.S.L. , *Synthesis Of Zeolite From Inorganic Wastes*. *International Journal of Research in Engineering and Technology*, 2013. **02**: p. 431-433.
57. Sayehi, M., G. Delahay, and H. Tounsi, *Synthesis and characterization of ecofriendly materials zeolite from waste glass and aluminum scraps using the hydrothermal technique*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022. **10**(6): p. 1.

58. cherif, R.F.e.G.B., *Zéolithization des argiles et leurs applications aux traitement des eaux*. 2020, Université de Blida 1.
59. Emily, P., et al., *Ionic Liquid and Eutectic Mixtures as Solvent and Template in Synthesis of Zeolite Analogues*. Nature, 2004. **430**: p. 1012-6.
60. Ayele, L., et al., *Conventional versus alkali fusion synthesis of zeolite A from low grade kaolin*. Applied Clay Science, 2016. **132**.
61. Khaleque, M.A., et al., *Zeolite synthesis from low-cost materials and environmental applications: A review*. Environmental Advances, 2020. **2**: p. 100019.
62. Le, T., et al., *Process regulation of microwave intensified synthesis of Y-type zeolite*. Microporous and Mesoporous Materials, 2019. **284**.
63. andaç, ö., et al., *effects of ultrasound on zeolite a synthesis*. microporous and mesoporous materials - microporous mesoporous mat, 2005. **79**: p. 225-233.
64. Harraz, H., *Zeolite and its uses*. 2017.
65. Lauridant, N., et al., *MFI/*BEA hybrid coating on aluminum alloys*. Microporous and Mesoporous Materials, 2013. **166**: p. 79-85.
66. Daou, T.J., et al., *Synthesis of MFI/EMT zeolite bi-layer films for molecular decontamination*. Chemical Engineering Journal, 2013: p. 66-73.
67. Said, A., et al., *Synthesis of mono- and bi-layer MFI zeolite films on macroporous alumina tubular supports: Application to nanofiltration*. Journal of Crystal Growth, 2015. **428**: p. 71-79.
68. K.Roula, Y.L.e., *Synthèse et caractérisation de la zéolite A de type LTA*. 2022 Université de jijel.
69. Le Minh, T., et al., *An innovative approach based on microwave radiation for synthesis of zeolite 4A and porosity enhancement*. Results in Engineering, 2023. **19**: p. 101235.
70. A.Mekki, *Synthèse et caractérisation des zéolites hiérarchisées application : en catalyse et environnement*. 2021, Université d'oran.
71. Ayari, F. and E. Mannei, *Gas-Phase Ion Exchange into Zeolites: A Proposed Set-Up Design (Fine Chemical Engineering 1 (2020) 47-57)*. 2020. **1**: p. 47-57.
72. R.Bougandoura, A.K.e., *La capacité d'adsorption de la zéolite natyrelle de type mordenite de tinebdar (Bejaia) d'un colorant basique (Bleu de méthylène)*. 2017, Université de Bouira.
73. Verdoliva, V., M. Saviano, and S. De Luca *Investigation of the Acid/Basic Sites of Zeolite Trough Some Catalysed Nucleophilic Reactions*. Foundations, 2023.

74. A.Khelfaoui, *Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels : application aux peaux d'orange et de banane*. 2012, Université de Constantine
75. S.Arris, *Etude Expérimentale de l'Élimination des polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales*. (2008), Frères Mentouri - Constantine 1.
76. N.Barka, *Etude comparative d'adsorption de quelques micro-polluants sur les phosphates naturels et le charbon actif* 2004, Université de Akadir, Maroc.
77. K.Dahamni, *Préparation des argiles modifiées par des liquides ioniques, Application à l'adsorption des polluants toxiques*. 2015, Université Ibn Khaldoun - Tiaret.
78. S.Arar, *Adsorption du colorant jaune d'alizarine sur différents biomatériaux*. 2016, Université Larbi Ben M'hidi Oum EL Bouaghi.
79. N.Bouchelkia, *Etude de l'élimination du Plomb, du ZINC et du Cadmium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube*. 2015, Université A.MIRA-BEJAIA.
80. S.Lakhache, *Adsorption de Bleu de méthylène sur des argiles brutes et sodées*. 2017, Université Dr Moulay Tahar - Saida.
81. *Adsorption de réactivered 141 par un déchet lignocellulosique : le marc de café*. 2021, Université de Bordj Bou Arreridj.
82. A.salhi, A.H.e., *Etude bibliographique sur l'adsorption de quelques colorants par des bio-adsorbant*. 2020, Université Kasdi - Merbah Ouargla.
83. M.Zamouche, *Etude et caractérisation de certains matériaux comme adsorbants*. 2016, Université de Constantine 3.
84. Naidja, L., *Élimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption*. 2010.
85. M.Bouaziz, *Etude de la rétention du cuivre en solutions aqueuses par une bentonite de Mostaganem modifiée*. 2023, Université Mohamed Khider - Biskra.
86. A.Benyaba, *Adsorption isotherme et thermodynamique du colorant organique (Rhodamine B)*. 2020, Ahmed Draia - Adrar.
87. L.Benfredj, *Modélisation des isothermes d'adsorption expérimentale du colorant jaune basique 28 (BYE 28) SUR TROIS photocatalyseurs (TiO₂, ZnO ET Fe₂O₃) par des modèles à deux, trois, quatre et cinq paramètres*. 2018, Université de Constantine 3.
88. Khal, H., *Relations frittage - microstructure - propriétés électriques des céramiques de type LAMOX*. 2017.

89. Mayeko, A., et al., *Adsorption de la quinine bichlorhydrate sur un charbon actif peu coûteux à base de la Bagasse de canne à sucre imprégnée de l'acide phosphorique*. International Journal of Biological and Chemical Sciences, 2012. **6**.
90. Utami, F., et al., *TiO₂ Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Using Simple Spray Method*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019. **599**: p. 012026.
91. Mgbemere, H., et al., *SCIENCE & TECHNOLOGY Preparation and Characterization of Zeolite type 4A using Kaolin from Ajebo, Nigeria*. Pertanika Journal of Science and Technology, 2019. **27**: p. 2427-2438.
92. Tan, Q., et al., *Synthesis, characterization, and catalytic properties of hydrothermally stable macro-meso-micro-porous composite materials synthesized via in situ assembly of preformed zeolite Y nanoclusters on kaolin*. 2007. **251**(1): p. 69-79.
93. Salem, A., and R. Akbari Sene, *Removal of lead from solution by combination of natural zeolite-kaolin-bentonite as a new low-cost adsorbent.*"Chemical engineering journal, 2011. **174**(2-3): p. 619-628.
94. A. Tironia, M.A.T., E. F. Irassara, A. N. Scianb, *hermal treatment of kaolin: effect on the pozzolanic activity*. Procedia Materials Science 2012. **1**: p. 343-350.
95. LOIOLA, A.R., ANDRADE, J. C. R. A., SASAKI, J. M, *Structural analysis of zeolite NaA synthesized by a cost-effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener*. Journal of colloid and interface science, 2012. **367**(1): p. 34-39.
96. A. Corma, M.J.D.-C., F. Rey.", *Characterization of zeolites by infrared spectroscopy*. Microporous Materials, March 1994. **2**(2): p. 117-132.
97. Tadesse, N.B. and H. Hinsene, *Preparation of Zeolite 4A for Adsorptive Removal of Methylene Blue: Optimization, Kinetics, Isotherm, and Mechanism Study*. Silicon, 2021. **14**.
98. Giles C.H., M.T.H., Smith D.,, *Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids,*. Journal of Chemical Society,: p. 3973-3993.

Annexe

Toutes les étapes de la synthèse sont récapitulées via la figure ci-dessous :

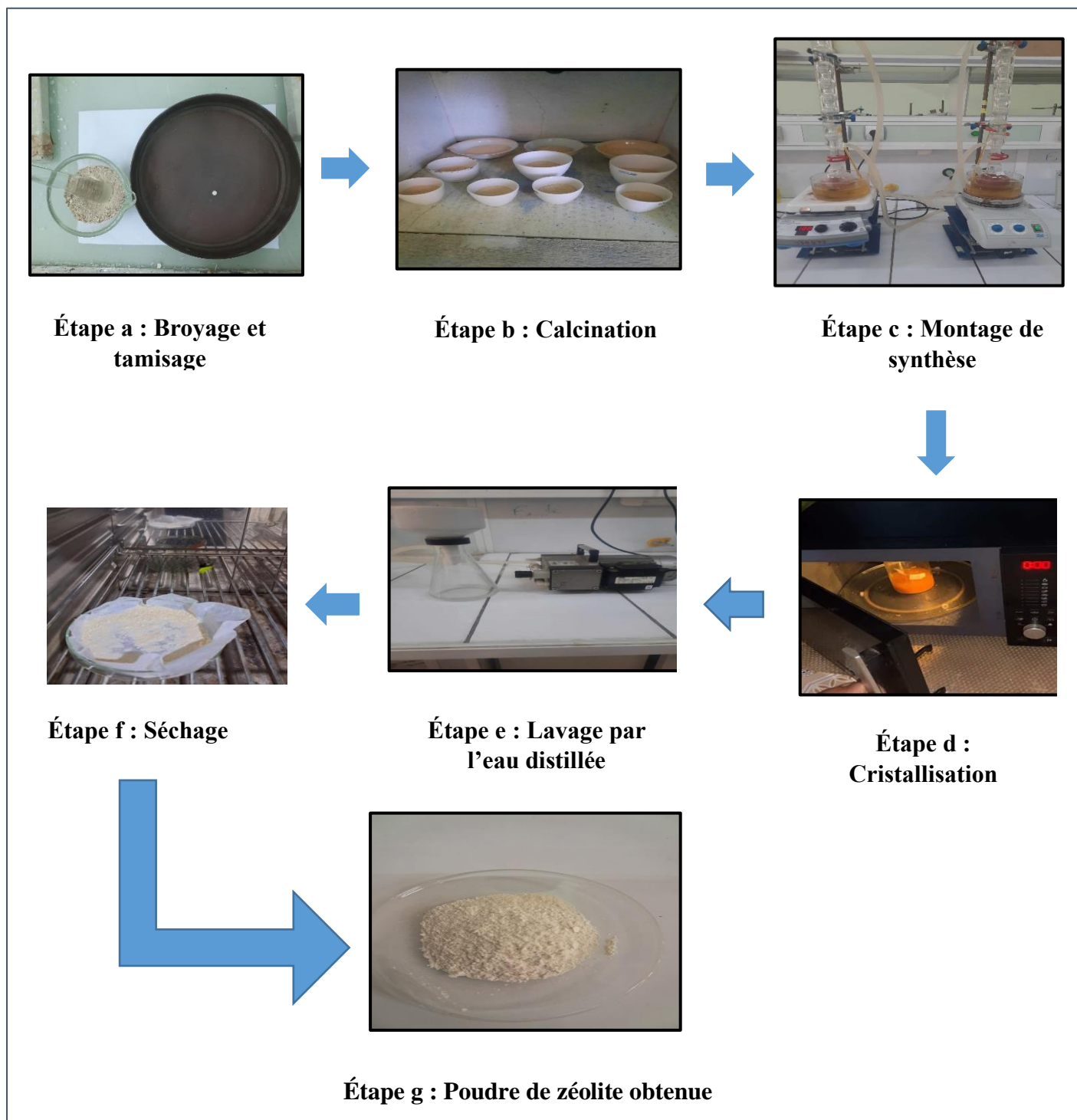


Figure 1. Schéma représentatif du protocole de la synthèse suivi.



Figure 2. Diffractomètre des rayons X



Figure 3. Appareil d'analyse FTIR-ATR



Figure 4. Appareil MEB couplé avec la spectroscopie EDX



Figure 5. Spectrophotomètre UV-Visible

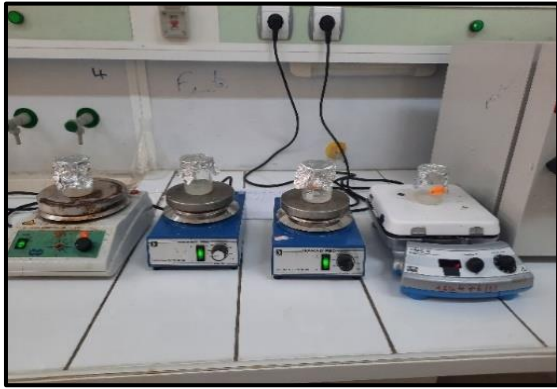


Figure 6. Mesure du point de charge nulle



Figure 7. Série de solution filles



Figure 8. Un secoueur