



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Appliquée

Par :

**Mlle
AMMOUR Djihane
Et Mlle
BORSLA Wissam**

Sur le thème

***Effet de la source de silice sur la structure d'une
zéolithe : application catalytique dans la
dégradation de polluant organique***

Soutenu publiquement le 08 juin 2023 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme KERMAD Amina
Mme BENDAOU
Karima

MRA
Professeure

Mme REKKAB Ilhem

Professeure

CRAPC
Université de Tlemcen

Université de Tlemcen

Présidente
Encadrante

Examinatrice

Dédicace

A ma chère mère, ma raison de vivre qui a joué le rôle de la maman et le papa et qui m'a toujours soutenu et supporté, l'exemple parfait de la femme battante, patiente qui a enduré les souffrances pour mon bonheur. Tes câlins et ton amour sont les plus précieux au monde. Je t'aime énormément.

A mon père, Merci de toujours m'encourager et me soutenir malgré les distances.

A mes sœurs Nawal et Chaimaa, merci pour vos encouragements qui m'accompagnent dans la réalisation de mes projets et l'accomplissement de mes rêves. Votre présence illumine ma vie et votre gentillesse m'inspire. Merci d'être mes confidentes, mes complices et mes amies.

A mes chers frères Rabie, Djelloul merci d'être avec moi dans tous les moments. je sais que je peux compter sur vous et je suis reconnaissante d'avoir la chance de vous avoir comme frères.

A ma nièce Raghad et mon neveu Mohammed El Habib je vous aime.

A ma meilleure amie Wissam et ses parents.

A tout le reste de mes amies que je n'ai pas cité et à tous ceux qui ont un lien avec moi de près ou de loin.

AMMOUR Djihane

Dédicace

Je dédie ce travail à mes parents

A mon cher père, le pilier de ma vie, tes mots d'encouragement m'ont toujours suivi, ta bienveillance et ta patience sans fin ont nourri mon âme et forgé mon destin.

Avec gratitude et amour, je te dis : merci, mon cher papa, tu es un trésor précieux dans ma vie.

A ma chère mère, ton soutien inconditionnel est une constante, tu as toujours été là dans les bons et les mauvais moments, ton amour infini est mon plus grand enchantement.

Je t'aime de tout mon cœur, maman pour toujours et éternellement.

A Mes frères adorés SALIM, WALID et CHARAF et ma belle-sœur AMINA qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance et de courage.

A tous mes amies A tous mes camarades de la promotion de chimie appliquée.

A ma chère copine DJIHANE et sa famille

A tous ceux que j'aime.

REMERCIEMENT

Grâce et Louange à DIEU tout puissant.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen.

Nous exprimons notre gratitude envers le directeur du laboratoire de recherche LCSCO, le

Pr. ZIANI CHERIF CHEWKI, pour nous avoir chaleureusement accueillis dans son laboratoire.

Nous aimerions exprimer notre plus profonde reconnaissance envers notre encadrante, Mme BENDAHOU Karima Professeur à l'université de Tlemcen. Nous sommes extrêmement reconnaissantes pour sa patience et son soutien inestimable tout au long de notre projet de recherche. Nous tenons à lui témoigner notre gratitude sincère pour sa disponibilité, sa bienveillance et ses conseils. Merci pour tout.

Nous tenons à adresser nos remerciements à Mme KERMAD Amina, maître de recherche A au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyse Physico-Chimique (CRAPC/LCSCO) pour avoir honoré notre jury en assumant la présidence, ainsi qu'à Mme REKKEB Ilhem Professeur à l'université de Tlemcen pour avoir accepté d'examiner notre travail.

Nous sommes véritablement reconnaissantes envers Mme MOKRI Fatima et Mlle CHOUKCHOU-BRAHAM Zineb, pour leur précieuse contribution lors des différentes caractérisations de nos catalyseurs, ainsi que pour leur patience.

Nous remercions aussi le laboratoire LASNBIO qui nous a accordé l'opportunité de réaliser l'analyse UV-Visible, sous la supervision de Mr. Boumediene.

Nos sincère appréciation envers les doctorants du LCSCO, et plus spécifiquement envers Zineb, Alaa, Chahrazed, Linda, Zahra et Naziha, pour leur précieuse aide et leurs conseil et pour nous à remonter le moral.

Nos vifs remerciements s'adressent aussi à l'ensemble de nos professeurs, qui ont démontré une grande générosité et une patience remarquable, en conciliant leurs charges académiques et professionnelles. Leur expertise et leur dévouement ont été des facteurs essentiels pour nous soutenir tout au long de nos études.

Enfin, nous souhaitons exprimer notre reconnaissance envers toutes les personnes qui nous ont apporté leur soutien moral et intellectuel.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Etude bibliographique

1	INTRODUCTION	2
2	APERCU GENERAL SUR LES ZEOLITHES	2
2.1	Histoire de la zéolithe	2
2.2	Définition de la zéolithe	2
2.3	Structure de la zéolithe	2
2.4	Différents types de zéolithes	3
2.4.1	Zéolithes naturelles	3
2.4.2	Zéolithes synthétiques	3
2.5	Classification des zéolithes	3
2.6	Application des zéolithes	4
2.6.1	Echange ionique	4
2.6.2	Adsorption et séparation	4
2.6.3	Activité catalytique	4
3	ZEOLITHE OMEGA	4
3.1	Histoire	4
3.2	Définition	4
3.3	Synthèse	5
3.4	Facteur influençant la synthèse de la zéolithe oméga	5
4	DOPAGE DE ZEOLITHE	6
5	TRAITEMENT DES EAUX USEES	6
5.1	Eaux usées	6
5.2	Types et sources de pollution des eaux	7
5.2.1	Pollution chimique	7
5.2.2	Pollution physique	7
5.2.3	Pollution thermique	7
5.2.4	Les colorants	7
5.3	Traitement par photocatalyse	7
5.3.1	Photocatalyse	7
5.3.2	Principe de la Photocatalyse par les zéolithes	7

1	INTRODUCTION	10
2	PREPARATION DES CATALYSEURS	10
2.1	Principe de la synthèse hydrothermal	10
3	PRODUIT UTILISEES	10
4	MODE OPERATOIRE	11
5	METHODES DE CHARACTERISATIONS	13
5.1	Diffraction des rayons X	13
5.1.1	Principe	13
5.2	Spectroscopie Infrarouge à Transformer de Fourier	15
5.2.1	Principe	15
5.3	Spectroscopie Raman	16
5.3.1	Principe	16
6	TEST CATALYTIQUE	18
6.1	Mode opératoire	19
6.1.1	Photolyse	19
6.1.2	Photocatalyse	19
1	INTRODUCTION	20
2	CARACTERISATION PAR DRX	20
3	CARACTERISATION PAR IR	.21
4	CARACTERISATION PAR RAMAN	.23
5	TEST CATALYTIQUE	24
	CONCLUSION GENERALE	27

LISTE DES FIGURES

Chapitre I : Etude bibliographique

FIGURE I- 1 : SCHEMA DE LA STRUCTURE DE ZEOLITHE	3
FIGURE I-2 :CLASSIFICATION DES ZEOLITHES	3
FIGURE I-3 : PRESENTATION DES CAGES DE GMELINITE	5
FIGURE I-4 : ECHANGE CATIONIQUE PAR LE CUIVRE D'UNE ZEOLITHE.....	6
FIGURE I-5 : ADSORPTION DE BLUE METHYLENE SUR UNE ZEOLITHE	8
FIGURE I-6 : PROCESSUS PHOTOCATALYTIQUE ADOPTE PAR LA LITTERATURE	9

Chapitre II : Partie expérimentale

FIGURE II- 1 : PROTOCOLE DE SYNTHESE HYDROTHERMALE DE LA ZEOLITHE OMEGA.....	11
FIGURE II- 2 : PROTOCOLE DE SYNTHESE DE MG-ZEOLITHE OMEGA.....	12
FIGURE II- 3 : MONTAGE DE L'EVAPORATEUR ROTATIF	13
FIGURE II- 4 : GENERATION DE RAYONS X ET COLLIMATION.	14
FIGURE II- 5 : DIFFRACTION DES PLANS CRISTALLINS SELON LA LOI DE BRAGG $n\lambda=2D\sin\theta$	14
FIGURE II- 6 : DIFFRACTOMETRE DE TYPE RIGAKU MINIFLEX600.....	15
FIGURE II- 7 : SPECTRE ELECTROMAGNETIQUE.....	16
FIGURE II- 8 : SPECTROPHOTOMETRE INFRAROUGE CARY 600 AGILENT TECHNOLOGIES	16
FIGURE II- 9 : DESCRIPTION DU PRINCIPE DE LA DIFFUSION RAMAN EN FONCTION DES NIVEAUX ENERGETIQUES.....	17
FIGURE II- 10 : SPECTROPHOTOMETRE RAMAN LABRAM HR EVOLUTION, HORIBA	18
FIGURE II- 11 : REACTEUR DE LA PHOTOCATALYSE	19

Chapitre III : Résultats et discussions

FIGURE III- 1 : DIFFRATOGRAMME DES RAYONS X DE LA ZEOLITHE Ω SYNTHETISEE (A) ET DE LA ZEOLITHE OMEGA SIMULE (B).....	20
FIGURE III- 2 : DIFFRATOGRAMME DES RAYONS X DE LA ZEOLITHE Ω SYNTHETISEE (A), Ω -NASIO ₃ H (B), Ω -(NH ₄) ₂ SIF ₆ (C) ET Ω -TEOS (D)	21
FIGURE III- 3 : SPECTRE FTIR DE LA ZEOLITHE Ω SYNTHETISEE.....	22
FIGURE III. 4 : SPECTRES FTIR DE LA ZEOLITHE Ω SYNTHETISEE (A), Ω -NASIO ₃ H (B), Ω -(NH ₄) ₂ SIF ₆ (C) ET Ω -TEOS (D)	23
FIGURE III- 5: SPECTRES RAMAN DE LA ZEOLITHE Ω SYNTHETISEE (A), Ω -NASIO ₃ H (B).....	24
FIGUREIII- 6 : TAUX DE DEGRADATION DU BLEU DE METHYLENE	25
FIGUREIII- 7 : TAUX DE DEGRADATION DU BM PAR LES DIFFERENTS CATALYSEURS PREPARES	26

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I : Etude bibliographique

TABLEAU I- 1 : EFFET DE LA SOURCE DE SILICE SUR LA STRUCTURE D'UNE ZEOLITHE MFI	6
--	---

Chapitre II : Partie expérimentale

TABLEAU II- 1 : PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES DES PRODUITS UTILISES.....	10
TABLEAU II- 2 : ZEOLITHE Ω A DIFFERENTES SOURCES DE SILICE.....	12
TABLEAU II- 3 : PROPRIETES CHIMIQUES ET PHYSIQUES DE BLEU DE METHYLENE.....	18

LISTE DES ABREVIATIONS

BC : bande de conduction

BM : bleu de méthylène

BV : bande de valence

DRX : la diffraction des rayons x

e⁻ : électron

E_g : énergie de gap

IRFT : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

h⁺ : trou

POA : procédé d'oxydation avancée

TEAOH : hydroxyde de tétraéthylammonium

TEOS : Tétraéthylorthosilicate

TEA⁺ : Tétraéthylammonium

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, la pollution de l'environnement fait l'objet de plus en plus de recherches. Cette dernière a une relation étroite à la fois avec l'environnement et la santé. En effet, les activités humaines génèrent diverses formes de pollution telle que la pollution des eaux usées qui peuvent avoir un impact négatif sur les écosystèmes naturels et la santé humaine et pour cela on a utilisé la zéolithe oméga grâce à ses avantages qui résident dans sa capacité à éliminer efficacement les polluants et les substances indésirables présentes dans les systèmes aquatiques. En raison de leurs pores de taille spécifique, les zéolithes peuvent piéger et adsorber une large gamme de composés organiques, tels que les hydrocarbures, les métaux lourds, les colorants et les produits chimiques toxiques. Leur capacité à sélectivement adsorber ces polluants contribue grandement à améliorer la qualité de l'eau traitée [1].

Plusieurs paramètres peuvent influencer lors de synthèse des zéolithes sur leur structure, leur cristallinité et leurs propriétés pour différentes applications catalytiques. Comprendre et maîtriser ces facteurs conduit à obtenir catalyseurs performants.

L'objectif principal de ce travail de fin d'étude est de synthétiser la zéolithe oméga par méthode hydrothermal puis refaire la synthèse avec différentes sources de silice pour voir leur effet sur la structure. Notre deuxième objectif a été établi pour tester leurs activités catalytique dans la dégradation d'un polluant organique, le bleu de méthylène par photocatalyse.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres, le premier comporte la synthèse bibliographique des zéolithes, leurs structures, leurs types, leurs classifications et leurs applications.

Le deuxième chapitre se concentre sur la préparation de ces catalyseurs, les techniques d'analyse utilisées pour les caractériser, ainsi qu'une description des tests catalytiques.

Le troisième chapitre présente les résultats obtenus des différentes méthodes d'analyses utilisées pour caractériser les zéolithes ainsi que l'impact de ces dernières sur la dégradation du bleu de méthylène sous irradiation ultraviolette.

À la clôture de ce mémoire, une conclusion globale est présentée.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

1 INTRODUCTION

Les zéolithes sont des minéraux microporeux utilisés pour le traitement des eaux usées en raison de leur efficacité élevée dans l'adsorption des contaminants. Elles peuvent adsorber efficacement une grande variété de polluants tels que les métaux lourds, les ammoniums, les phosphates, les nitrates et les hydrocarbures présents dans les eaux usées. De plus, la grande surface spécifique des zéolithes leur permet de capturer efficacement les polluants, tandis que leur durabilité et leur disponibilité les rendent économiquement viables pour une utilisation à grande échelle dans les systèmes de traitement des eaux usées. Les zéolithes sont donc considérées comme matériaux efficaces et pratiques pour la dépollution des eaux usées.

2 APERÇU GENERAL SUR LES ZEOLITHES

2.1 Histoire de la zéolithe

En 1756, l'histoire des zéolithes a commencé quand le premier minéral (la stilbite) a été découvert par le minéralogiste suédois CRONSTEDT et qui lui a donné le nom de zéolithe (pierre qui bouille) [2].

Concernant l'histoire industrielle des zéolithes, Barrer inspire Milton à la fin des années 1940 a entamé des études de synthèse zéolithique pour la recherche de nouveaux moyens pour la séparation et la purification de l'air[3].

De 1949 à 1954 D. W. Breck et R. M. Milton ont découvert plusieurs types de zéolithes A, X et Y d'intérêt majeur sur le plan commercial. Les premières utilisations ont consisté à sécher le gaz réfrigérant et le gaz naturel [3].

2.2 Définition de la zéolithe

Les zéolithes sont des aluminosilicates microporeux cristallisés avec une structure tridimensionnelle composée de tétraèdres TO_4 ($[SiO_4]^{4-}$ et $[AlO_4]^{5-}$) et dont chaque atome d'oxygène est commun à deux d'entre eux, leur formule chimique générale est :

$M_{2/n}Al_2O_3 \cdot x SiO_2 \cdot y H_2O$ où M représente le cation à équilibre de charge [4].

2.3 Structure de la zéolithe

Les zéolites sont un type de composés d'inclusion. Un excès de charge négative est entraîné par la substitution partielle de Si^{4+} par Al^{3+} qui est compensé par des cations alcalins et alcalino-terreux. Les molécules d'eau sont situées dans les cavités avec ces cations [5].

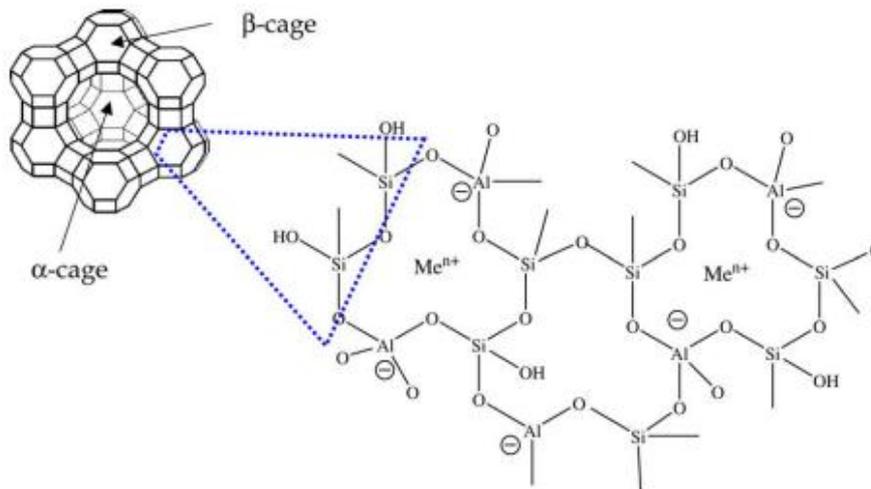


Figure I- 1 : schéma de la structure de zéolithe [4]

2.4 Différents types de zéolithes

Il existe deux types :

2.4.1 Zéolithes naturelles

Les zéolithes naturelles sont d'origine principalement volcanique et hydrothermale. Elles se trouvent largement dans les roches sédimentaires [6]. Elles ont été appliquées dans différents domaines tels que le traitement des eaux usées, purification des gaz et la construction : particulièrement comme additif pouzzolanique pour béton [7].

2.4.2 Zéolithes synthétiques

Au cours des années 1980, les zéolithes synthétiques ont graduellement remplacés les zéolithes naturelles. Bien que ces zéolithes soient principalement disponibles sous forme de poudre ou de grains, des efforts sont en cours pour développer d'autres formes telles que les fibres, afin de réduire les pertes de charge, augmenter la surface spécifique et de développer les réseaux macroporeux [8].

2.5 Classification des zéolithes

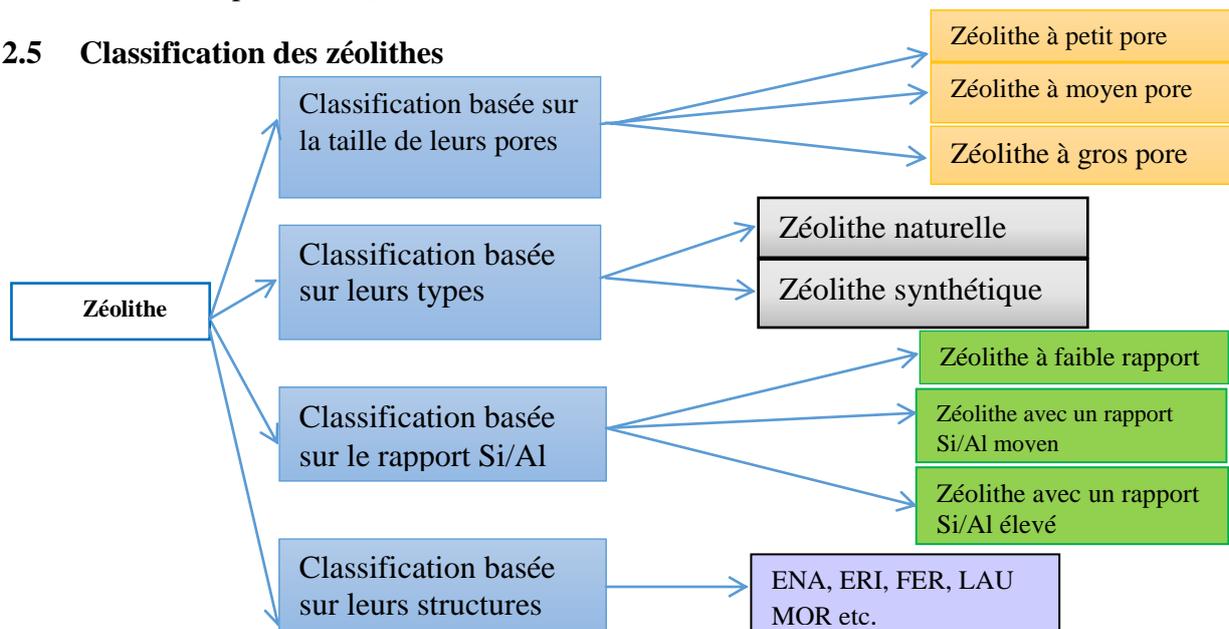


Figure I-2 :Classification des zéolithes [9]

2.6 Application des zéolithes

2.6.1 Echange ionique

Les zéolithes sont très utilisées en échange d'ions. L'aluminium trivalent dans la structure Produit une charge négative dans la charpente qui donne les propriétés d'échange ionique au matériau, ceci signifie qu'une mole d'Al produit une capacité d'échange de cations identique dans cette charpente [10].L'échange ionique est une technique utilisée pour l'élimination de certaines substances toxiques, dont les métaux lourds, les eaux usées industrielles [11].

2.6.2 Adsorption et séparation

Les zéolithes ont une grande capacité d'adsorption liées à leur acidité, au rapport Si /Al, à la structure des pores et au type des cations [12].En raison de leur capacité intrinsèque à adsorber les composés polaires, les zéolithes sont utilisées dans la séparation et la purification des gaz [13].

2.6.3 Activité catalytique

Les zéolithes ont une importance considérable en tant que catalyseur en raison de ces trois propriétés : une forte résistance à l'acide de Bronsted, une grande surface spécifique e tune bonne sélectivité de la forme[14].Elles sont utilisées dans certain nombre de procédés de conversion d'hydrocarbures, dans la production d'oléfines, d'aromatiques et d'essence à partir de méthanol et d'éthanol [10].

3 ZEOLITHE OMEGA

3.1 Histoire

Les premiers travaux portant sur la synthèse de la zéolithe oméga proviennent de brevets d'Union Carbide [15] et de Mobil Oil [16].

1970, Aiello et Barrer dévoilent leur synthèse d'une zéolithe qu'ils nomment oméga[17]. Elle a la même structure que le minéral mazzite, découvert en 1972 dans la lave basaltique du Mont Semiol "près de Montbrison, en Franc. Une première étude approfondie est entamée sur les conditions de synthèse. Plus tard, Fajula et al ont mené des études cinétiques sur la cristallisation et la formation de la zéolithe oméga pure [18].

3.2 Définition

La zéolite oméga l'analogie synthétique de la mazzite qui est une zéolithe à gros pore $7,5 \text{ \AA}^0$ avec le rapport silice /Alumine dans la gamme intermédiaire (3-5). Sa structure se compose de cages de gmelinite pontées par des atomes d'oxygène pour produire un anneau d'oxygène à 12 membres [19].

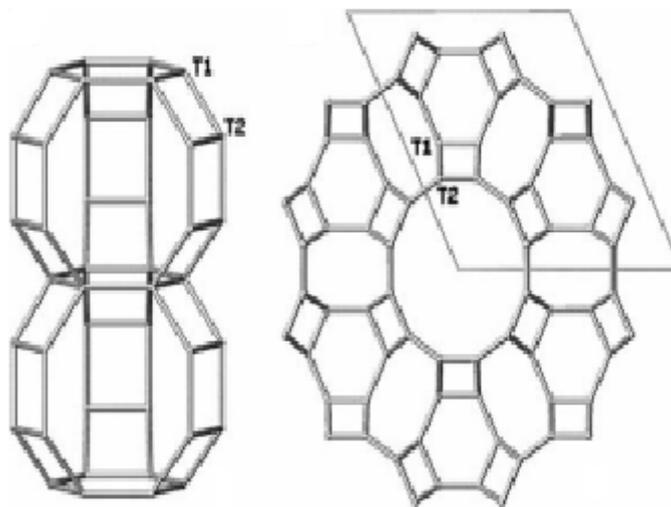


Figure I-3 : Présentation des cages de gmelinite

3.3 Synthèse

Les zéolithes sont généralement obtenues par cristallisation sous conditions hydrothermales, avec une température de séchage qui ne dépasse pas 200 °C et une durée de plusieurs heures à quelques jours. La préparation du mélange réactionnel, également connu sous le nom d'hydrogel ou gel, est essentielle pour la formation de ces matériaux. Il doit contenir les réactifs nécessaires pour fournir les éléments constitutifs de la charpente zéolithique tels que le silicium et l'aluminium.

Un agent structurant, tel qu'un cation alcalin ou alcalino-terreux entouré de sa sphère d'hydratation (tels que Na^+ , K^+ , Ca^{+2}) ou une molécule organique (cations alkyl, amines, alcools), est également nécessaire. De plus, un agent minéralisant tel que des ions OH^- ou et un solvant, souvent de l'eau, doivent également être ajoutés au mélange réactionnel pour assurer une cristallisation efficace des zéolithes [20].

3.4 Facteur influençant la synthèse de la zéolithe oméga

La structure zéolithique obtenue dépend de plusieurs paramètres tels que :

- ✓ La composition du milieu de synthèse
- ✓ La nature des sources de l'aluminium
- ✓ La température et la durée de synthèse
- ✓ Le pH du mélange réactionnel
- ✓ Le murissement du gel
- ✓ **La nature des sources de silicium :**

Lors de la synthèse de la mordenite, il a été montré que la nature de la source de silice a une grande influence sur la réaction et la nature des cristaux de la zéolithe. La nucléation et la cristallisation des zéolithes sont influées par la différence de réactivité et solubilité de différentes sources de silice. En effet, il a été indiqué que la surface spécifique des particules de silice peut affecter le taux de cristallisation, la taille et la distribution en taille des cristaux de zéolithe [21].

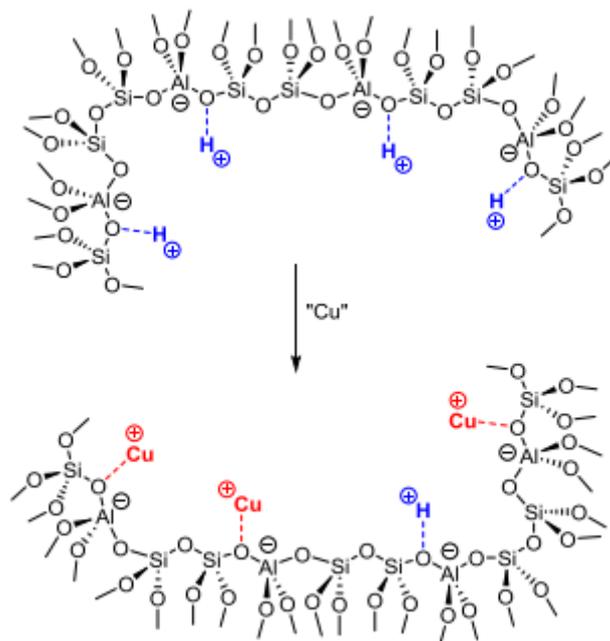
Sanhoob et ses collaborateurs ont montré l'effet de la source de silice sur la surface spécifique de la zéolithe MFI et son volume poreux comme c'est indiqué dans le tableau I.1[22].

Tableau I- 1 : Effet de la source de silice sur la structure d'une zéolithe MFI [22]

Type de modification	Température (°C)	Surface spécifique (m ² /g)	Volume totale (cm ³ /g)
Silice fumée	180	307	0,332
gel de silice	180	355	0,258
Acide silicique	180	300	0,566
TEOS	180	361	0,298

4 DOPAGE DE ZEOLITHE

Il existe plusieurs techniques de dopage utilisées, notamment l'échange cationique en solution aqueuse et l'échange cationique solide-solide. Lors de ces processus, des cations métalliques remplacent une partie des cations présents dans la zéolithe. La figure I.4 illustre un exemple d'échange partiel lors du dopage au cuivre d'une zéolithe, où des cations cuivre remplacent une partie des protons présents dans la structure [23].

**Figure I-4** : Echange cationique par le cuivre d'une zéolithe.

5 TRAITEMENT DES EAUX USEES

5.1 Eaux usées

La pollution de l'eau peut être définie comme la dégradation de cette dernière en changeant ses propriétés physiques, chimiques, biologiques à travers des déversements, rejets et dépôt

directes et indirectes de corps étranger ou matière non désirée comme les microorganismes , les produits toxiques et les déchets industriels.

5.2 Types et sources de pollution des eaux

5.2.1 Pollution chimique

C'est Les toxines chimiques, les métaux lourds, les substances inorganiques et les polluants organiques présents dans l'eau[24].

5.2.2 Pollution physique

Elle résulte de l'entraînement en suspension d'éléments minéraux menus : sable fin, argiles lors de pluies violentes ou de crues abondantes [25].

5.2.3 Pollution thermique

Historiquement, le terme pollution thermique a été utilisé comme un appel de sirène chaque fois que les conditions écologiques normales dans un cours d'eau ont été perturbées par des rejets thermiques artificiels. Cette connotation implique que les effluents relativement chauds ont un effet délétère sur la capacité de purification des cours d'eau[26].

Les eaux peuvent être contaminés par des matières qui les rendre nuisibles selon l'origine des déchets (industriel, agricole, urbain,...).

5.2.4 Les colorants

Les eaux peuvent être contaminés par des matières qui les rendre nuisibles selon l'origine des déchets (industriel, agricole, urbain,...).

Les colorants sont très appliqués dans les produits alimentaires, cosmétiques, les imprimeries mais surtout dans les industries textiles, en raison de leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse. En revanche, une fois ces colorants sont évacués dans l'environnement, ils provoquent la pollution [27] et ils sont classés comme composés toxiques, cancérigènes et mutagènes pour les organismes aquatiques et la santé [28].

Parmi ces colorants il existe le bleu méthylène (BM) qui est un colorant cationique soluble dans l'eau, il a été largement étudié depuis sa synthèse en 1876 [29].

5.3 Traitement par photocatalyse

5.3.1 Photocatalyse

En 1970, la Photocatalyse hétérogène est apparue comme un nouveau «procédé d'oxydation avancée » (POA) émergeant[30]. Elle est efficace en chimie verte et en chimie fine [31]. Cette dernière est influée par cinq principaux paramètres qui gouvernent la cinétique et qui sont : (1) la masse de catalyseur, (2) la longueur d'onde, (3) la concentration (ou pression) initiale du réactif, (4) le flux radiant, et (5) exceptionnellement la température dans des conditions extrêmes par rapport à la température ambiante ($T < -10\text{ °C}$ et $T > 80-100\text{ °C}$) [32].

5.3.2 Principe de la Photocatalyse par les zéolithes

- (1) Adsorption et diffusion des composés organiques à la surface du photocatalyseur base de zéolithe

L'adsorption de composés organiques sur une surface de photocatalyseur à semi-conducteurs est relativement faible en raison de sa surface inférieure et de sa faible affinité d'adsorption, tandis que la zéolithe à rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ élevé présente souvent une grande surface et une affinité avec les composés organiques (surtout les composés organiques hydrophobes). Par conséquent, le photocatalyseur à base de zéolithe peut adsorber ou condenser de grandes quantités de composés organiques de l'eau ou de l'air ambiant sur ses surfaces (figure I.5) [33]. De plus, lorsque le diamètre de la molécule de composé organique est plus petit que le diamètre des pores de la zéolithe, le contaminant moléculaire adsorbé peut se diffuser sur les sites actifs internes et externes du catalyseur, ce qui fait que plus de contaminants pourraient réagir avec le photocatalyseur à semi-conducteurs.

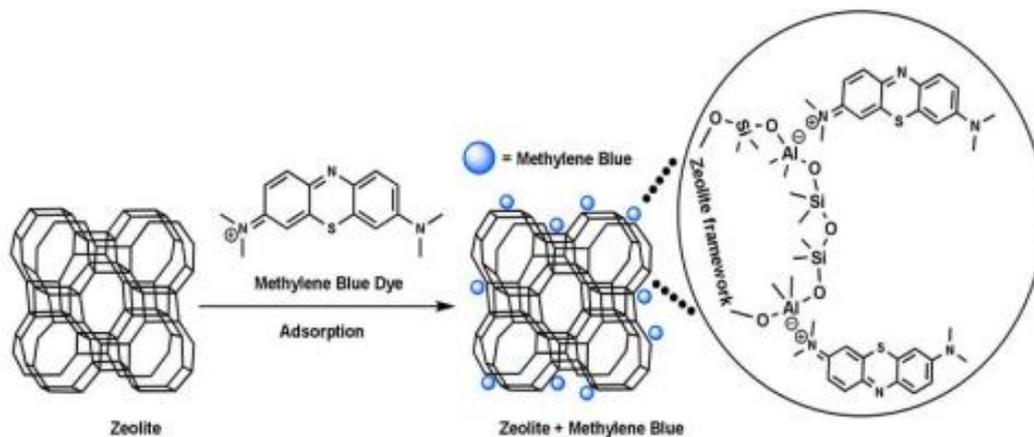
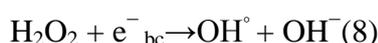
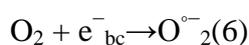
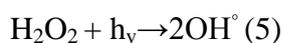
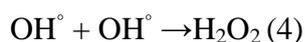
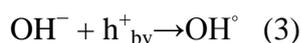
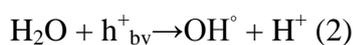
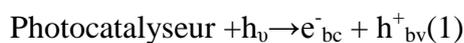


Figure I-5 : Adsorption de Blue méthylène sur une zéolithe [33]

(2) Dégradation photocatalytique des contaminants moléculaires adsorbés

Dans cette étape, lorsque le catalyseur est irradié avec une lumière dont l'énergie est supérieure à l'énergie de gap (E_g) du catalyseur, l'électron peut être excité de la bande de valence (BV) à la bande de conductance (BC), génère ainsi l'électron photo généré (e^-) et le pair de trou (h^+). Ensuite, ces supports de charge photo générés peuvent être transférés à la surface du catalyseur et réagissent avec du H_2O ou des molécules d'oxygène pour former des radicaux hydroxyles (OH^\bullet) ou des radicaux superoxydes ($\text{O}_2^{\bullet -}$) selon le mécanisme suivant [34] :



Ces espèces radicales à forte activité redox réagissent par la suite avec des contaminants moléculaires adsorbés et par la suite la dégradation des composés organiques. Dans le même temps, une partie des électrons photo générés et les paires de trous peuvent se recombiner à la surface ou dans la majeure partie du semi-conducteur, tandis que ce phénomène sera efficacement supprimé pendant le processus de transfert des porteurs de charge dans la présence de zéolithes. Comme il existe d'abondants sites acides/basiques de Lewis dans la structure de la zéolithe, qui produisent des propriétés supérieures d'acceptation des électrons, les vecteurs de charge photo générés pourraient être efficacement séparés.

(3) Décomposition/désorption des produits de dégradation et des produits intermédiaires.

Comme mentionné ci-dessus, les composés organiques adsorbés seraient dégradés en intermédiaires et ensuite minéralisés en CO_2 , H_2O et autres après réaction directe avec des espèces radicales. Pendant la période de Photocatalyse, le processus de minéralisation des composés organiques est presque impossible à mettre en œuvre complètement, il serait donc inévitablement générer certains sous-produits, même certains intermédiaires nuisibles. De plus, les intermédiaires partiels peuvent être adsorbés sur les catalyseurs et occuper leurs sites actifs, diminuant ainsi l'activité photocatalytique. En ce qui concerne le photocatalyseur à base de zéolithe, la zéolithe agit comme un support pour semi-conducteur, qui pourrait permettre de supprimer la concentration d'intermédiaires nocifs désorbés de la surface du photocatalyseur. Par conséquent, il s'agit de réduire le danger total et d'améliorer l'efficacité photocatalytique pendant le processus de dégradation photocatalytique[35].

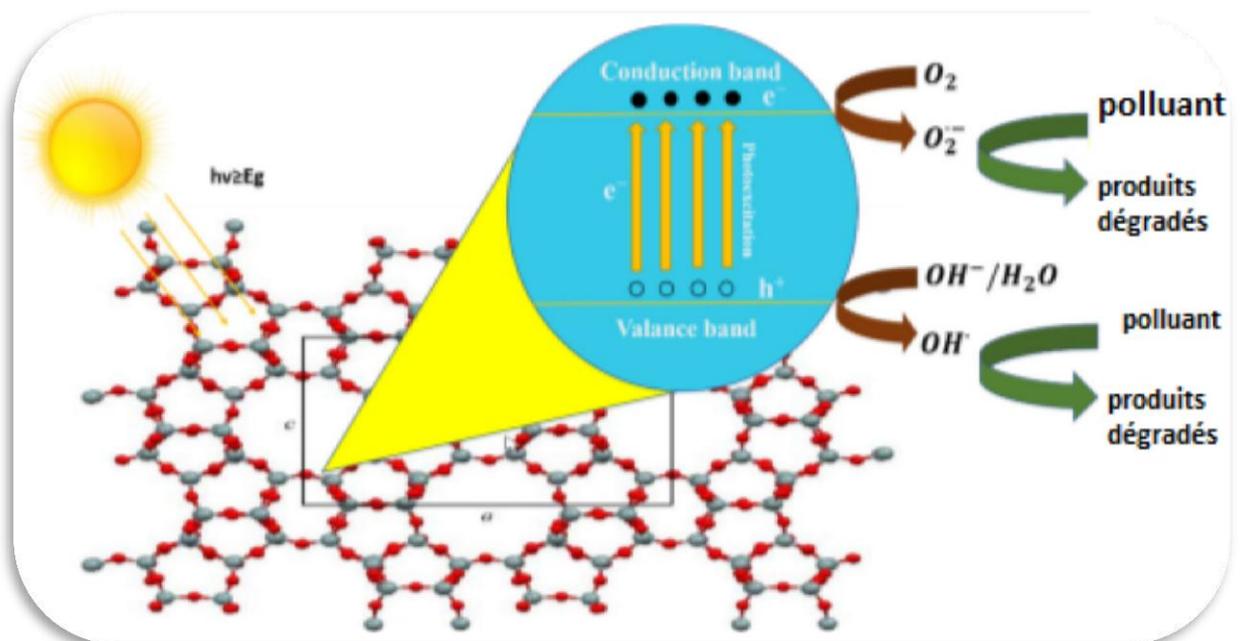


Figure I-6 : Processus photocatalytique adopté par la littérature [36]

Chapitre 2 : Partie expérimentale

1 INTRODUCTION

Après avoir introduit les propriétés principales des zéolithes et les multiples applications qui en découlent, notre attention est portée sur la méthode hydrothermale pour la synthèse de ce matériau. Par la suite, les techniques de caractérisation utilisées pour analyser les échantillons obtenus sont présentées. Plus précisément, la diffraction des rayons X, la spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier, ainsi que le RAMAN ont été utilisées pour cette étude.

2 PREPARATION DES CATALYSEURS

2.1 Principe de la synthèse hydrothermal

La synthèse hydrothermale est une méthode peu coûteuse et facile à mettre en œuvre, qui consiste en une réaction hétérogène réalisée dans un système fermé appelé autoclave. Les précurseurs solides, ainsi qu'un solvant tel que l'eau distillée, une solution aqueuse de soude sont ajoutés au système.

3 PRODUIT UTILISEES

Tableau II- 1: Propriétés physicochimiques des produits utilisés

Réactifs	Formule chimique	Rôle	Caractérisation
La soude	NaOH	Base	M=39,997g/mol $\rho=2,13\text{g/cm}^3$
Aluminate de sodium	NaAlO ₂	Source de sodium	M=81,97g/mol $\rho=1,5\text{g/cm}^3$
Hydroxyde de tétraéthylammonium (TEAOH)	C ₈ H ₂₁ NO	Agent structurant	M=147,26g/mol d=1,023g/mL
Eau distillé	H ₂ O	Solvant	M=18 g/mol d=1g/cm ³
Silicium	SiO ₂	Source de silice	M=60,08g/mol d=2,33g/cm ³
Tétraéthylorthosilicate (TEOS)	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si		M=208,33g/mol d=0,933g/mL pureté=98%
Silicate de sodium	NaSiO ₃ H		M=100,077g/mol d=1,390g/mL
Hexafluorosilicate d'ammonium	(NH ₄) ₂ SIF ₆		M=178,15g/mol Pureté=98%

4 MODE OPERATOIRE

1 .La synthèse d'une zéolithe oméga se fait selon le protocole adopté par la littérature [37].

Les différentes étapes de synthèse sont illustrées par la figure suivante :

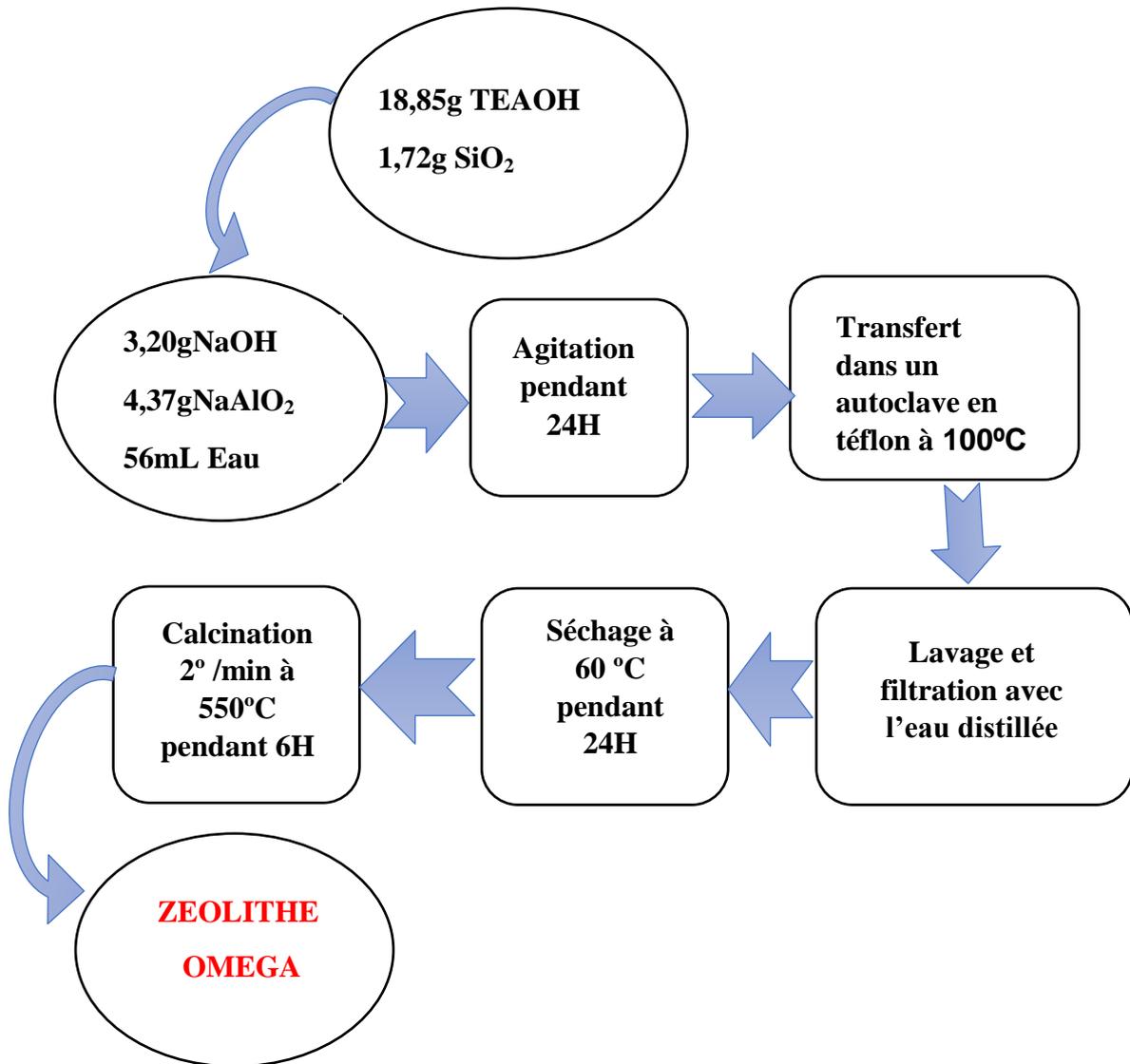


Figure II- 1 : Protocole de synthèse hydrothermale de la zéolithe oméga

2. La même synthèse est refaite en changeant la source de silice pour l'obtention des zéolithes indiquées dans le tableau II.2.

Tableau II- 2: Zéolithe Ω à différentes sources de silice

Source de silice	Zéolithe
Tétraéthylorthosilicate	Ω -TEOS
Silicate de sodium	Ω -SiO ₂ NaOH
Hexafluorosilicate d'ammonium	Ω -(NH ₄) ₂ SiF ₆

3. Les matériaux Mg-zéolithe oméga sont préparés par la méthode d'imprégnation à humidité naissante suivant le protocole représenté par la figure II.2 et dont le montage est donné par la figure II.3.

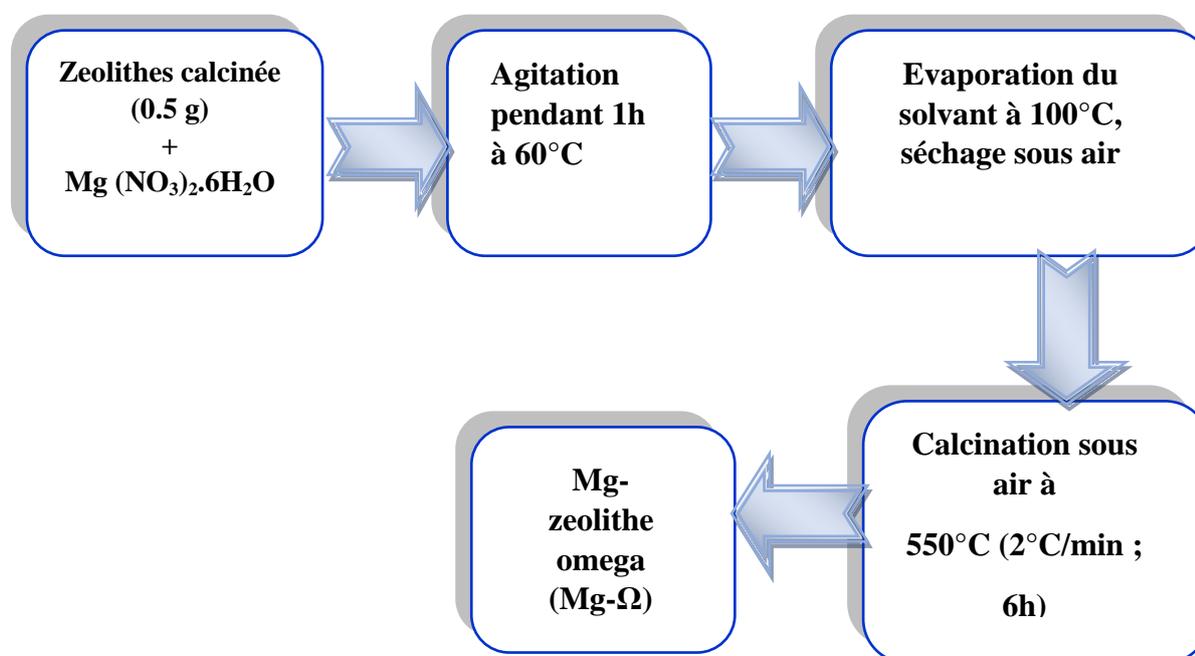
**Figure II- 2 :** Protocole de synthèse de Mg-zéolithe oméga



Figure II- 3 : Montage de l'évaporateur rotatif

5 METHODES DE CHARACTERISATIONS

La caractérisation structurale des zéolithes est essentielle, car les propriétés catalytiques et d'adsorption sont étroitement liées à la taille et à la configuration des canaux constituant les zéolithes. Ainsi, une première caractérisation a été effectuée par diffraction des rayons X

5.1 Diffraction des rayons X

La méthode de diffraction des rayons X peut fournir une vaste gamme d'informations sur la structure à échelle fine de la matière. La distribution des électrons dans les atomes, l'arrangement des atomes dans une structure cristalline, Les distances interatomiques, les angles de liaison et l'ampleur des vibrations thermiques sont des thèmes qui intéressent le plus les théories de la structure de la matière. L'identification des matériaux cristallins, la détermination de l'orientation préférée, la mesure de la taille des particules, l'étude de la souche, l'étude du caractère aléatoire dans la structure [38].

5.1.1 Principe

Quand un faisceau collimaté de rayons X monochromatiques de longueur d'onde λ , frappe un cristal, les rayons pénètrent et sont partiellement dispersés de beaucoup de succès plans réactifs dans le cristal. Pour un espacement interplanaire donné, d , il y aura un angle critique, θ , auquel les rayons dispersés des plans successifs seront en phase le long d'un front lorsqu'ils quitteront le cristal.

La diffraction peut se produire quand la loi de Bragg, $n\lambda=2d\sin\theta$, est vérifiée.

n : ordre de diffraction

λ (nm) : longueur d'onde ;

d_{hkl} (nm) : distance entre les plans ;

θ (°) : angle de Bragg

La longueur d'onde du rayonnement est caractéristique et constante pour le tube à rayons X utilisé. L'angle d'incidence, θ , du rayonnement primaire avec les plans cristallins peut toutefois varier.

Lorsque n est égal à **1**, la diffraction est de premier ordre. Sous d'autres angles, où n est égal à **2**, **3** ou un nombre supérieur, la diffraction est encore possible, donnant lieu à un second, un troisième et un degré de diffraction supérieur.

Bien qu'elles soient identiques, les valeurs d/n diffèrent selon la valeur de n [39].

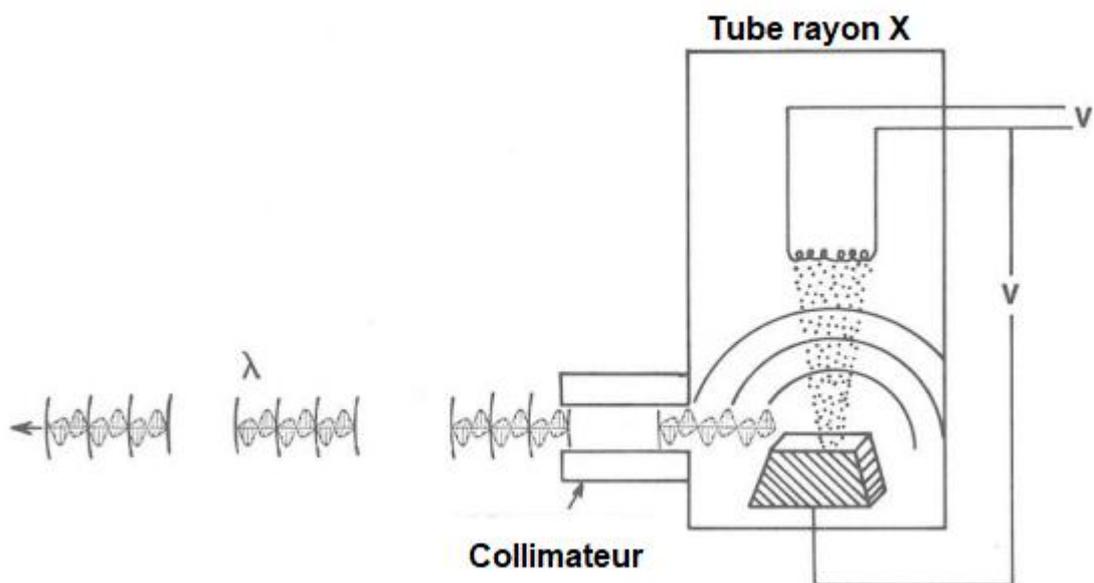


Figure II- 4 : Génération de rayons X et collimation.

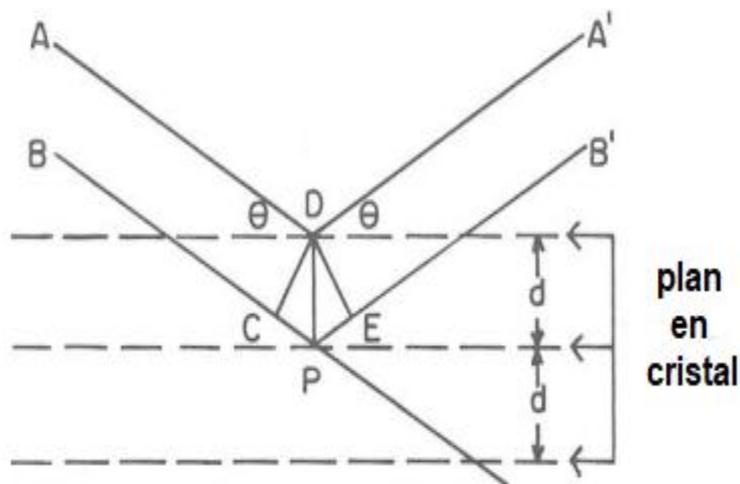


Figure II- 5 : Diffraction des plans cristallins selon la loi de Bragg $n\lambda=2d\sin\theta$

Dans le cadre de ce travail notre mesure DRX est réalisée à l'aide d'un diffractomètre Rigaku Miniflex600 (figure II-6). Les rayons X sont produits à partir d'une source de radiation $\text{CuK}\alpha$ de longueur d'onde de $1,5418 \text{ \AA}$ et d'une tension d'accélération de 40 KV avec un courant de 15 mA.

Logiciel pour l'acquisition des données : MiniFlex Guidance

Logiciel pour le traitement des données : PDXL2



Figure II- 6 : Diffractomètre de type Rigaku Miniflex600

5.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformer de Fourier

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique fondée sur les vibrations des atomes d'une molécule. On obtient un spectre IR en faisant passer le rayonnement IR dans un échantillon et en déterminant combien du rayonnement incident est absorbée à une énergie particulière. L'énergie à laquelle apparaît un pic dans un spectre d'absorption correspond à la fréquence d'une vibration d'une partie d'une molécule d'échantillon [40].

5.2.1 Principe

Trois régions principales sont distinguées dans le spectre IR : Infrarouge lointain (400 cm^{-1})
IR moyen ($4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$) IR proche ($13000\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$)

La région du proche infrarouge ($800\text{-}2500 \text{ nm}$ ou $12\ 500\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$) est la première région spectrale présentant des bandes d'absorption liées aux vibrations des molécules. Cette région est caractérisée par des harmoniques et des bandes combinées.

La région du moyen infrarouge ($2500\text{-}25\ 000 \text{ nm}$ ou $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$) est la région principale de la spectroscopie vibrationnelle. Cette région conserve l'information, permettant d'identifier les molécules organiques et de caractériser la structure et la conformation des molécules [41].

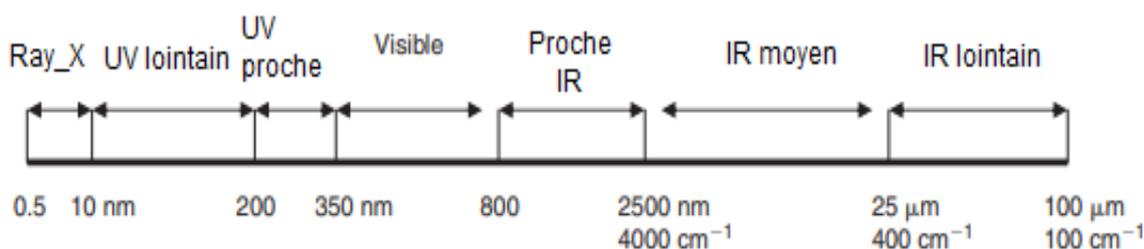


Figure II- 7 : Spectre électromagnétique

Les analyses ont été faites avec un spectrophotomètre infra rouge de type **Cary 600 Agilent Technologies**



Figure II- 8 : Spectrophotomètre infrarouge Cary 600 Agilent Technologies

5.3 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique de diffusion. Elle est basée sur l'effet Raman, c'est-à-dire que la fréquence d'une petite fraction du rayonnement diffusé est différente de la fréquence du rayonnement incident monochromatique. Il est basé sur la diffusion inélastique du rayonnement incident par son interaction avec des molécules vibrantes. Il sonde les vibrations moléculaires [42].

La spectroscopie Raman est très utilisée dans une grande variété de domaines scientifiques. Elle a été utilisée pour déterminer qualitativement et quantitativement les compositions moléculaires d'échantillons solides, liquides et gazeux.

5.3.1 Principe

La spectroscopie Raman utilise généralement un laser non ionisant comme source d'excitation. Les photons incidents peuvent être absorbés, diffusés et/ou traverser le matériau sans interaction. Si l'énergie du photon incident correspond à l'écart d'énergie entre l'état fondamental et un état excité d'une molécule, le photon sera très probablement absorbé et la

molécule est promue à l'état excité. La fluorescence se produit lorsque la molécule excitée se détend ensuite à l'état fondamental par émission [43].

La diffusion Rayleigh élastique : La désexcitation et l'excitation se fait à la même fréquence

La diffusion Raman inélastique Stokes : La fréquence de désexcitation est inférieure à celle de l'excitation

La diffusion Raman inélastique anti-Stokes : La fréquence de désexcitation est supérieure à celle de l'excitation [44].

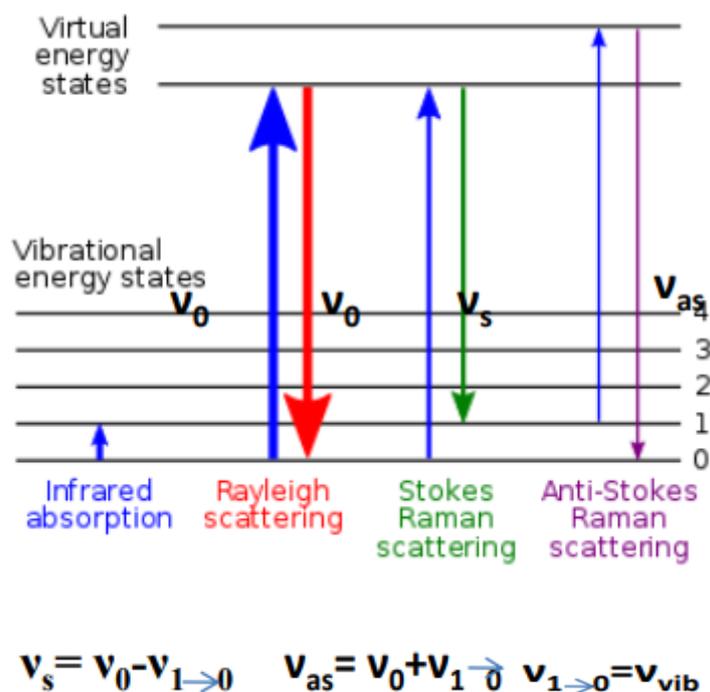


Figure II- 9 : Description du principe de la diffusion Raman en fonction des niveaux énergétiques [44]

Les échantillons ont été analysés à l'aide d'un spectrophotomètre Raman de marque **LABRAM HR EVOLUTION, HORIBA**

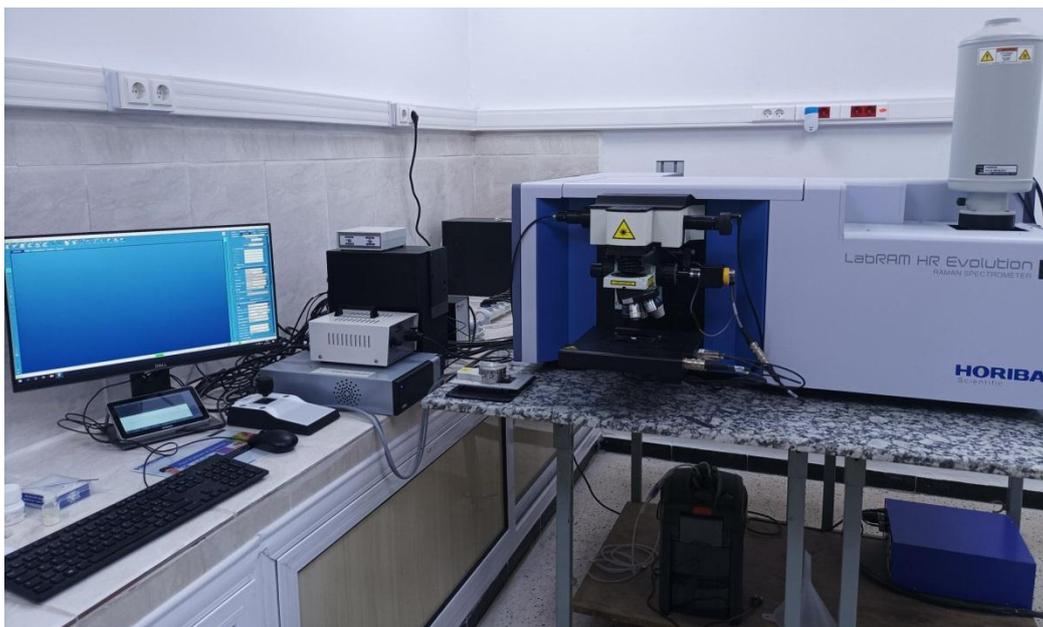


Figure II- 10 : Spectrophotomètre Raman LABRAM HR EVOLUTION, HORIBA

6 TEST CATALYTIQUE

La réaction de dégradation par photocatalyse sous UV du bleu méthylène, dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau suivant, été utilisée pour évaluer l'activité catalytique des matériaux préparés.

Tableau II- 3 : Propriétés chimiques et physiques de bleu de méthylène[45].

NOM	Bleu de méthylène (BM)
Famille	Colorants Basiques
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Appellation chimique	3,7-bis-(diméthylamino) phénazathionium
Masse molaire (g/mol)	320 g/mol
λ max	665 nm
Structure	

6.1 Mode opératoire

6.1.1 Photolyse

Une quantité de la solution du BM est exposée à des rayonnements UV à l'aide d'un réacteur photochimique mono-lampe, équipé d'une lampe UV d'une longueur d'onde de 254 nm et alimenté par un générateur de 100 W.

6.1.2 Photocatalyse

Dans un réacteur tricol, nous introduisons 24ppm du colorant BM dissout dans 150 mL d'eau distillée ainsi que 0,05g de catalyseur dont on veut tester l'activité (figureII.11).

Initialement, le mélange est placé dans l'obscurité et est agité à température ambiante pendant une période de trente minutes afin d'atteindre un équilibre entre l'adsorption et la désorption. Une prise d'essai (25mL) est faite à ce temps-là qui noté t_0 et on allume la lampe UV.



Figure II- 11 : Réacteur de la photocatalyse

La même quantité de solution est prise à différents temps en utilisant un filtre seringue de 0,45 μm pour suivre la réaction de photodégradation.

Les mesures sont faites par un spectrophotomètre UV-visible dont la longueur d'onde est de 665 nm.

Chapitre 3 : Résultats et discussions

1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous avons exposé les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations concernant le procédé de préparation des zéolithes, la caractérisation de ces dernières, et l'étude de la dégradation du colorant bleu de méthylène par photocatalyse

2 CARACTERISATION PAR DIFFRACTION DES RAYONS X(DRX)

La comparaison avec les données de la littérature montre que les positions et les intensités des raies de diffraction de la zéolithe synthétisée Ω (fig. III.1a) sont caractéristiques d'une zéolithe oméga purement cristallisée(fig. III.1b) [46].

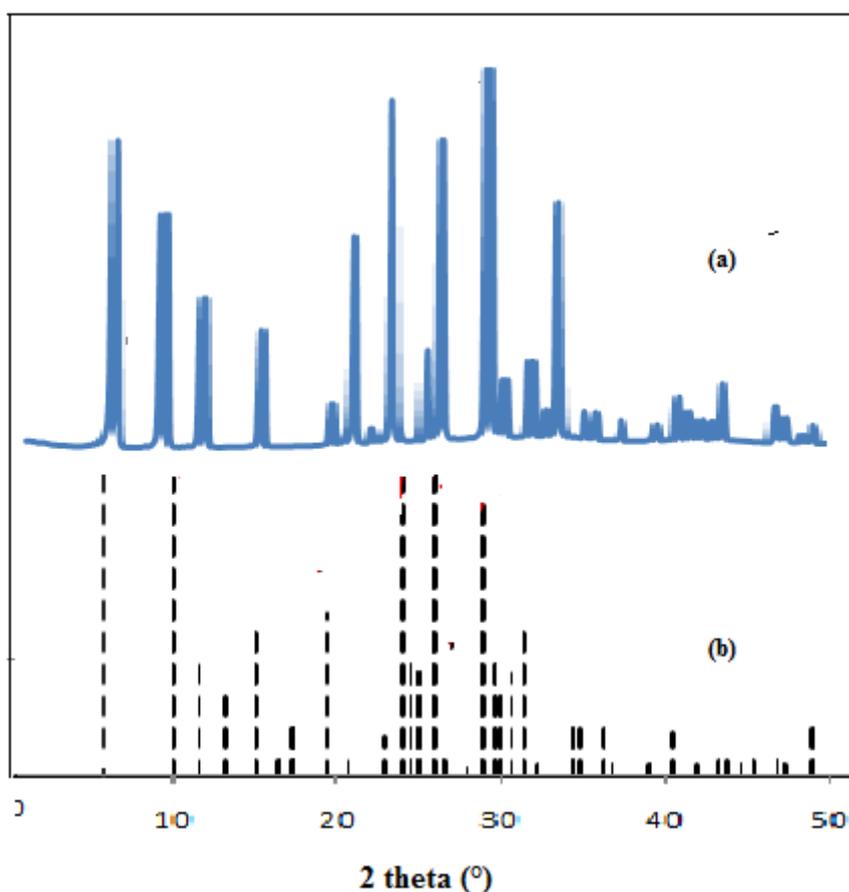
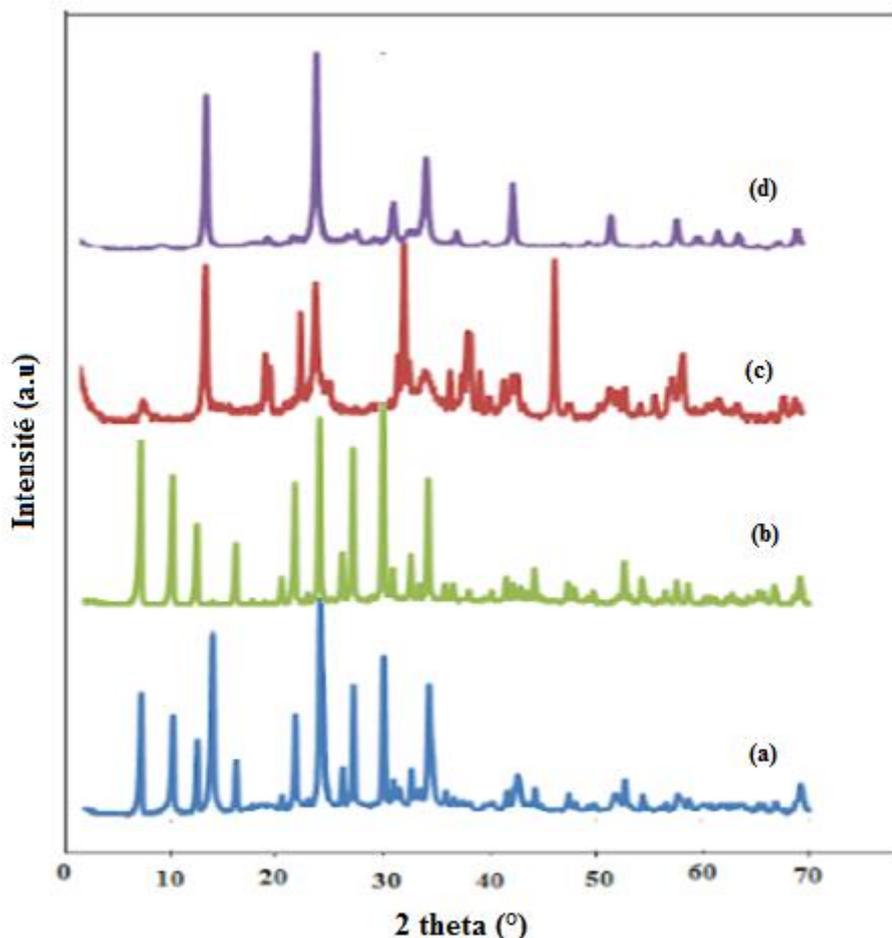


Figure III- 1 : Diffratogramme des rayons X de la zéolithe Ω synthétisée (a) et de la zéolithe oméga simulé (b)

La figure III.2 regroupe les diffractogrammes de la zéolithe oméga synthétisée Ω ainsi que ceux préparés avec différentes sources de silice.

La figure III.2b montre la conservation de la structure pour la zéolithe Ω - NaSiO_3H avec des raies plus intenses impliquant que cette dernière est plus cristallisée que la zéolithe Ω synthétisée. Une disparition des raies pour Ω - $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ peut être expliquée par la lixiviation de l'aluminium ce qui conduit à l'abaissement de cristallinité de même pour Ω -TEOS où l'intensité des raies a diminué. On remarque également (fig.III.2c, III.2d) l'apparition de nouvelles raies indiquant la présence d'impuretés ou d'autres phases.



FigureIII- 2 : Diffratogramme des rayons X de la zéolithe Ω synthétisée (a), Ω - NaSiO_3H (b), Ω - $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (c) et Ω -TEOS (d)

En effet, il a été indiqué que la surface spécifique des particules de silice peut affecter le taux de cristallisation, la taille et la distribution en taille des cristaux de zéolithe [21].

3 CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMÉE DE FOURRIER (FTIR)

Avec cette technique de caractérisation, il nous a été possible de caractériser quatre zéolithes qui présentent toutes les bandes relatives aux vibrations caractéristiques de la zéolithe oméga.

La zéolithe Ω synthétisée présente une bande très large située entre 3000 et 3800 cm^{-1} correspondante aux vibrations d'élongations de la liaison O-H des différents groupements hydroxyles [47].

Deux faibles bandes apparaissent à 1400 et 1460 cm^{-1} correspondantes à la vibration de déformation C-H des groupements CH_2/CH_3 indiquant que tétra éthyle réagit avec le réseau de la zéolithe [48].

Une bande faible à 1632 cm^{-1} correspond aussi à la vibration du groupement OH des molécules d'eau physisorbées.

La région située entre 500 et 1300 cm^{-1} caractérise les vibrations des groupements de l'aluminosilicate. Une bande intense apparaît à 1029 cm^{-1} caractéristique des vibrations d'élongation asymétrique de la liaison T-O (T = Si ou Al) [49]. Une bande faible est observée à 723 cm^{-1} et est attribuée aux élongations symétriques de liaison T-O et correspond également aux vibrations des liaisons Si-O-Al. Les bandes à 567 et 473 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des liaisons des groupes à quatre chaînons (4Rs) [47].

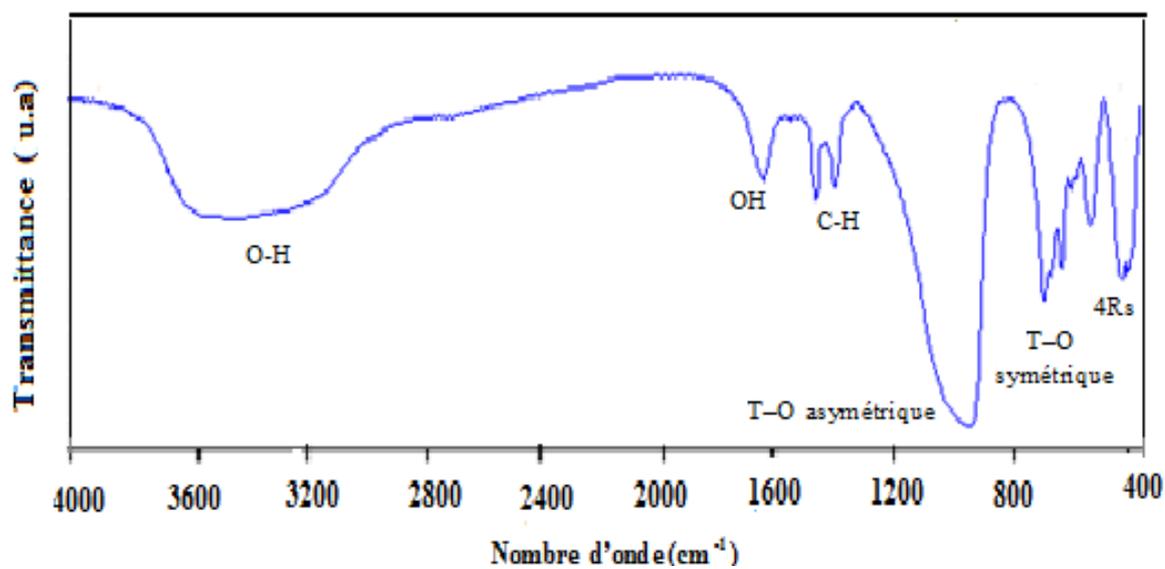


Figure III- 3 : Spectre FTIR de la zéolithe Ω synthétisée

Pour les zéolithes préparées avec différentes sources de silices les bandes caractéristiques de la zéolithe sont conservées.

Pour la zéolithe Ω - NaSiO_3H , il y'a une augmentation de l'intensité de la bande aux environs de 574 cm^{-1} attribuée aux vibrations des liaisons de 4R caractéristiques d'une zéolithe Oméga pure ce qui est en accord avec ce qui a été observé aux RXs. La disparition de la bande aux environs de 1400 cm^{-1} confirme la pureté de la zéolithe.

La zéolithe Ω - $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ présente une diminution de l'intensité des bandes à 1020 cm^{-1} et à 722 cm^{-1} en accord avec la DRX qui présente l'abaissement de la cristallinité et avec les résultats de la littérature [21].

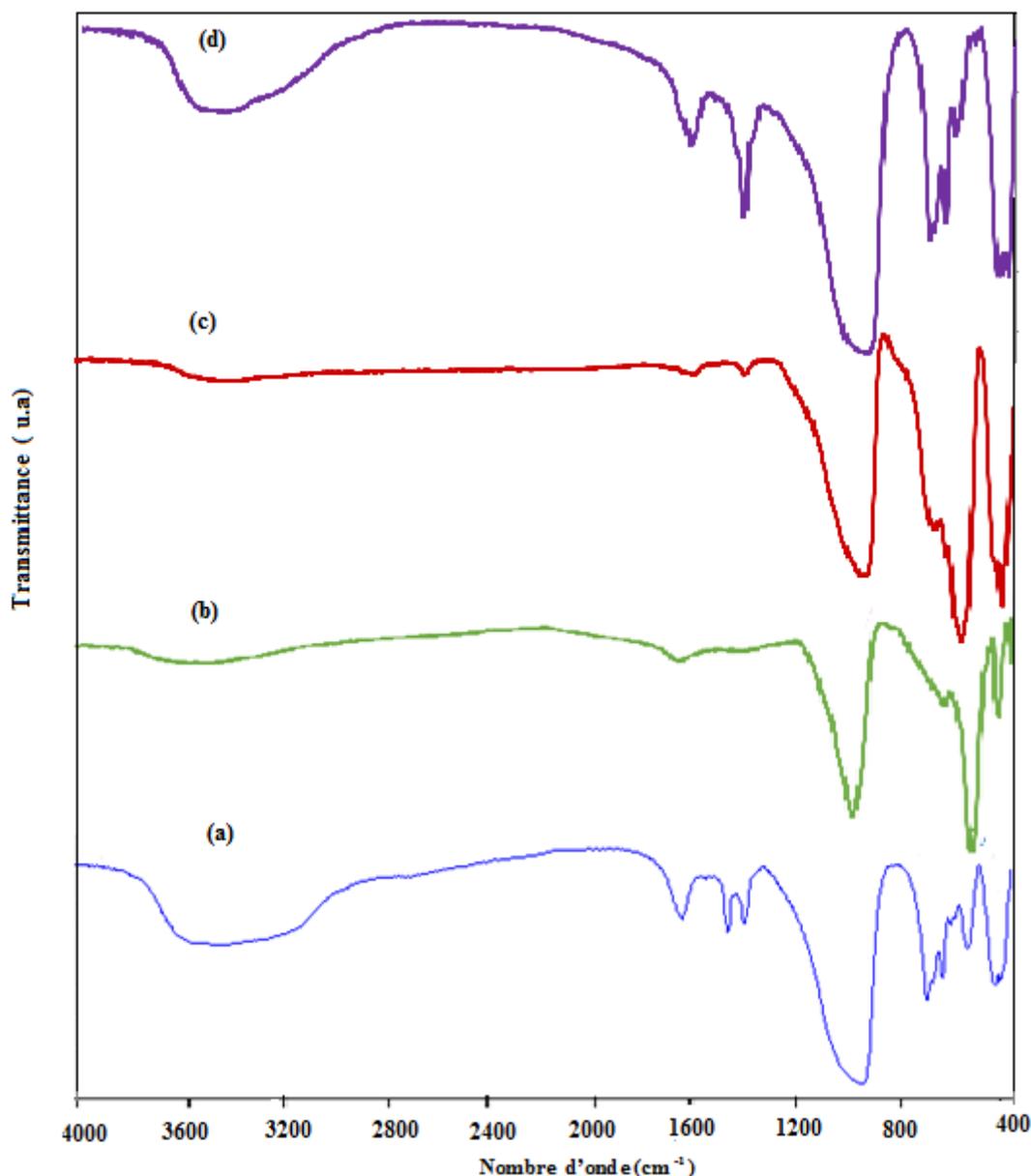


Figure III.4 : Spectres FTIR de la zéolithe Ω synthétisée (a), Ω - NaSiO_3H (b), Ω - $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (c) et Ω -TEOS (d)

La bande à 1460 devient plus intense pour Ω -TEOS d'où la contribution des groupements éthyle du TEOS dans la structure de la zéolithe. Une diminution de l'intensité de la bande à 737 cm^{-1} confirme les résultats des DRX.

4 CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

Une bande à 465 est observée dans les zéolithes Ω synthétisée et Ω -TEOS correspond à la vibration $\nu_s(\text{Si-O-Si})$, du couplage en phase avec le mouvement d'oxygène résultant dans le plan en coupant la liaison Si-O-Si [50].

Une bande à 496 cm^{-1} est apparue dans la zéolithe Ω - NaSiO_3H et est attribuée à la vibration du mode de 4Rs, qui n'existe que dans la zéolithe oméga pure[48] ceci confirme les résultats trouvé aux rayons X et en FTIR.

Les bandes en dessous de 400 cm^{-1} sont causées par les vibrations d'élongations et de la déformation du silicium-oxygène, à savoir δ (Si-O-Si) et δ (O-Si-O), ainsi que par les vibrations d'élongation provenant de Na-O [50].

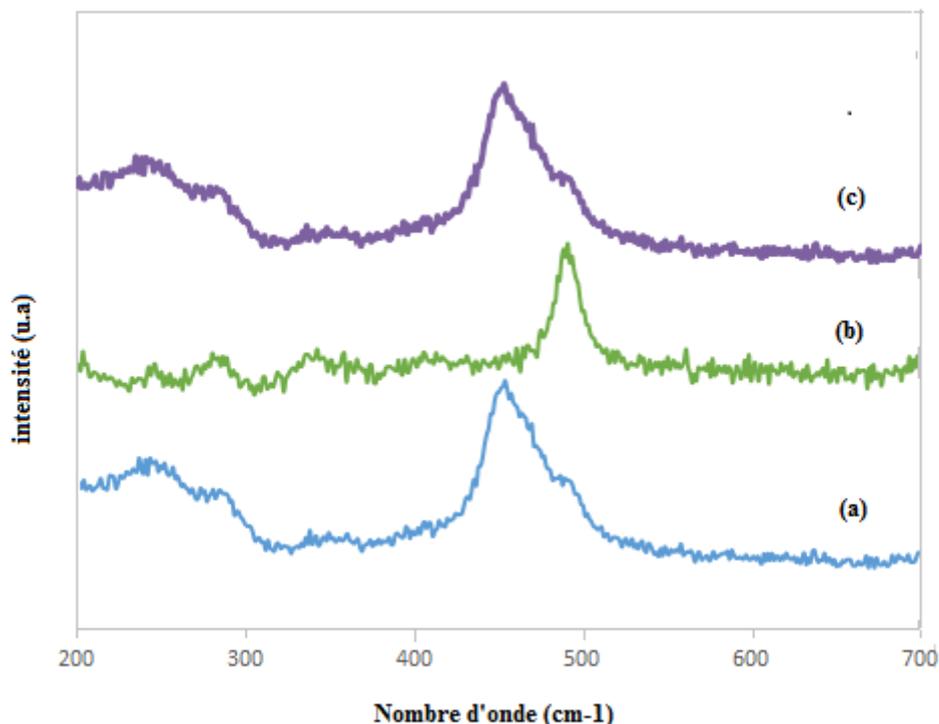


Figure III- 5: Spectres RAMAN de la zéolithe Ω synthétisée (a), Ω - NaSiO_3H (b) et Ω -TEOS (d)

5 TEST CATALYTIQUE

➤ Le suivi du taux de dégradation de bleu de méthylène :

Nous avons déterminé les valeurs d'absorbances à la longueur d'onde 655nm, ce qui nous a permis de connaître le taux de dégradation à différents intervalles de temps suivant l'équation :

$$\tau = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad \text{où} \quad \tau = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

Avec :

A_0 : Absorbance initiale

C_0 : concentration initiale

A_t : Absorbance à un instant t du traitement.

C_t : concentration à un instant t du traitement.

Le taux de dégradation du colorant seul sans catalyseur est 10%, et de 30% en utilisant la zéolithe synthétisée alors qu'avec le catalyseur Mg-zéolithe Ω synthétisée, le taux de dégradation du BM évolue jusqu' à atteindre 67,76%.

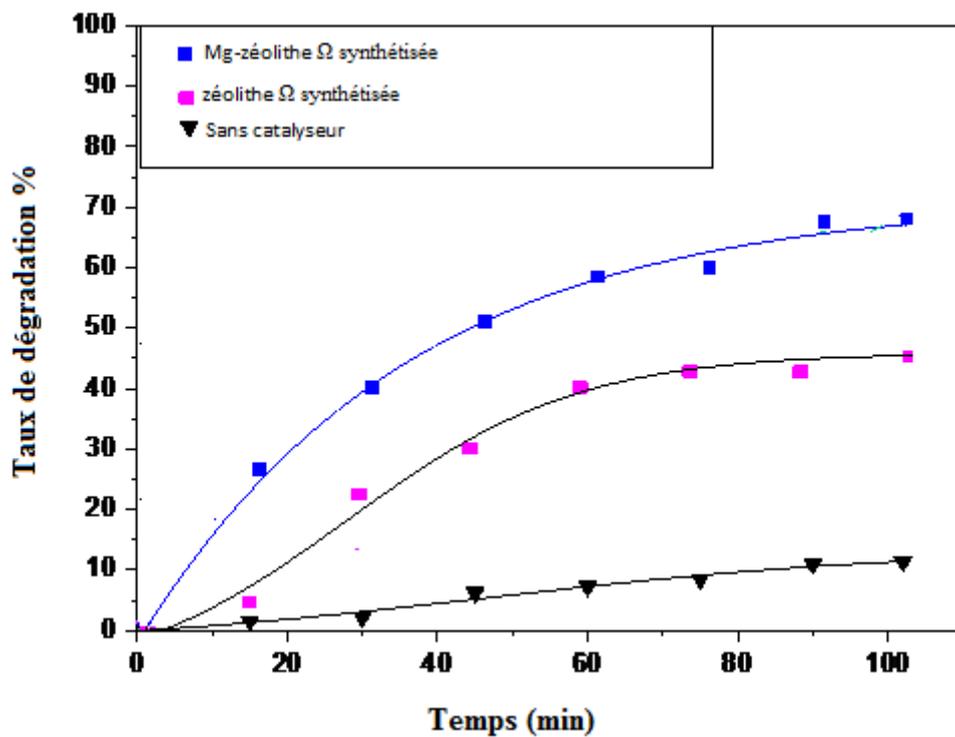


Figure III- 6 : Taux de dégradation du bleu de méthylène

La modification de la structure des pores et des propriétés des zéolithes par les alcalino-terreux et les métaux influe sur leur activité. Une augmentation de l'activité a été mentionnée par Li et al [51] en imprégnant MgO et CuO sur la zéolithe ZSM-5 pour l'élimination des chlorures du naphta. Le pourcentage d'élimination pour la ZSM-5 est de 6,93% alors que pour la zéolithe imprégnée de CuO, le taux est de 33,97% et MgO-zéolithe, il est de. 39,68% [51].

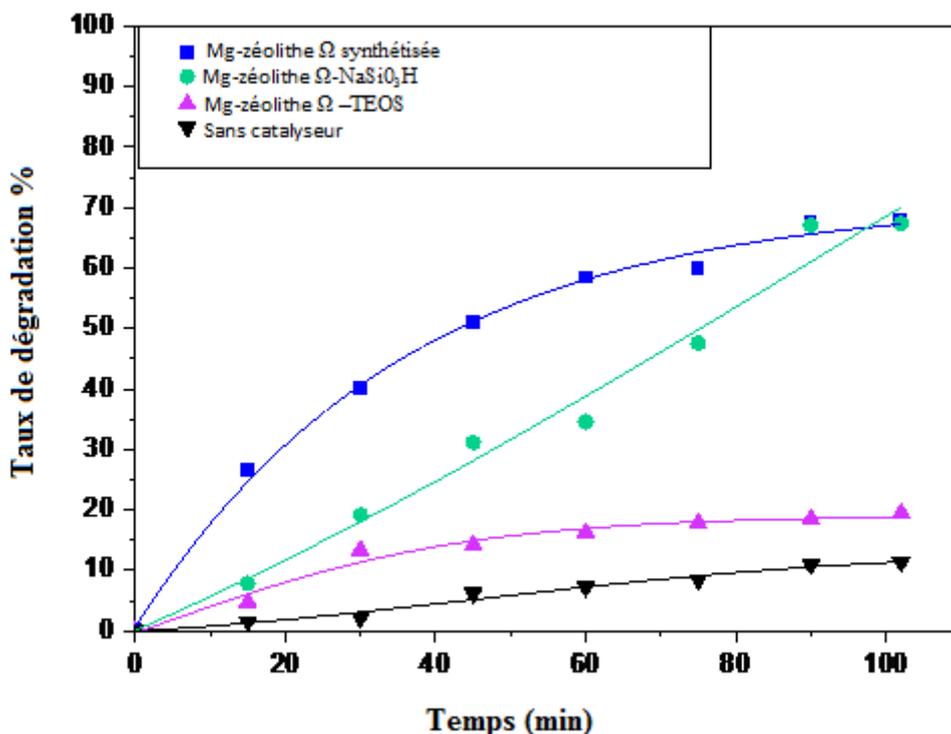


Figure III- 7 : Taux de dégradation du BM par les différents catalyseurs préparés

Pour le catalyseur Mg-zéolithe Ω -NaSi₃H synthétisée on a obtenu presque le même taux de dégradation 67,12% que Mg-Zéolithe Ω synthétisée. Rappelons qu'avec la source de silice NaSi₃H, la zéolithe est bien structurée.

L'activité catalytique des Mg-zéolithes oméga, induite par le rayonnement, peut être expliquée peut être par la grande surface spécifique des catalyseurs à confirmer par BET également par la bonne dispersion de Mg permettant la présence d'un grand nombre de sites de surface interactifs, favorisant ainsi l'adsorption et la dégradation du bleu de méthylène et améliorant la réaction photocatalytique.

Par contre pour le catalyseur Mg-zéolithe Ω -TEOS, on remarque une diminution dans le taux de dégradation (19%) par rapport aux autres catalyseurs cela peut dû à l'effondrement de la structure observée par DRXs.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail est la synthèse de la zeolithe omega et l'étude de l'influence de la source de silice sur sa structure et sur ses performances catalytiques.

Différentes techniques DRX, FTIR et spectroscopie Raman ont été utilisées pour mettre en évidence les caractéristiques des matériaux préparés.

Les diffractogrammes des rayons X ont montré les caractéristiques cristallographiques de la zéolithe oméga, confirmant une structure bien définie. La diminution de l'intensité des raies et l'apparition de nouvelles raies montrent que la variation de la source de silice modifie la structure de la zéolithe initialement synthétisée.

Les spectroscopies FTIR et Raman ont été utilisées pour examiner les vibrations moléculaires de la zéolithe oméga. Ces analyses nous ont fourni des informations sur les liaisons chimiques présentes dans la structure et nous ont permis de déterminer la présence de groupements fonctionnels spécifiques et de caractériser les interactions moléculaires au sein de la zéolithe oméga.

Les tests catalytiques de la dégradation du bleu de méthylène ont révélé que chaque catalyseur synthétisé présentait un taux de dégradation différent. Cela suggère que la composition de la zéolithe et sa structure cristalline jouent un rôle crucial dans son activité catalytique. Certains catalyseurs ont présenté une activité supérieure, montrant une plus grande efficacité de dégradation du bleu de méthylène.

REFERENCES

- [1] N. Djeflal and M. Benbouzid, Application de la zéolite préparée à partir de source naturelle pour l'élimination des polluants, 2017.
- [2] A.F. Cronstedt, Rön och beskrifning om en obekant bärg art, som kallas Zeolites, 1756.
- [3] E.M. Flanigen, Studies in surface science and catalysis, Vol. 58, Elsevier, 1991, p. 13.
- [4] J. Smith, Zeolites, 4 (1984) 309.
- [5] M. Rehakova, S. Čuvanová, M. Dzivak, J. Rimár and Z. Gaval'ová, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 8 (2004) 397.
- [6] M. Król, Crystals, 10 (2020) 622.
- [7] Y.T. Tran, J. Lee, P. Kumar, K.-H. Kim and S.S. Lee, Composites Part B: Engineering, 165 (2019) 354.
- [8] K. Kosuge, S. Kubo, N. Kikukawa and M. Takemori, Langmuir, 23 (2007) 3095.
- [9] E. Cataldo, L. Salvi, F. Paoli, M. Fucile, G. Masciandaro, D. Manzi, C.M. Masini and G.B. Mattii, Agronomy, 11 (2021) 1547.
- [10] A. Nilchi, B. Maalek, A. Khanchi, M.G. Maragheh, A. Bagheri and K. Savoji, Applied radiation and isotopes, 64 (2006) 138.
- [11] V.J. Inglezakis, Journal of Colloid and Interface Science, 281 (2005) 68.
- [12] K.-J. Kim and H.-G. Ahn, Microporous and Mesoporous Materials, 152 (2012) 78.
- [13] M.W. Ackley, S.U. Rege and H. Saxena, Microporous and Mesoporous Materials, 61 (2003) 25.
- [14] P.E. Hathaway and M.E. Davis, Journal of Catalysis, 116 (1989) 263.
- [15] R. Aiello and R. Barrer, Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical, (1970) 1470.
- [16] F. Park and N. Barrer.
- [17] A.J. Perrotta, C. Kibby, B.R. Mitchell and E.R. Tucci, Journal of Catalysis, 55 (1978) 240.
- [18] F. Fajula, M. Vera-Pacheco and F. Figueras, Zeolites, 7 (1987) 203.
- [19] M.P. Edmunds, S.J. Hill, K. Latham and C.D. Williams, Zeolites, 14 (1994) 529.
- [20] N. Bouchiba, N. Toumi and A. Bengueddach, Preparation of a new micro-mesoporous omega zeolite by hydrothermal route: Effect of crystallization time (2021).
- [21] W. Meise and F. Schwochow, ACS Publications, 1973.
- [22] M.A. Sanhoob, E.N. Shafei, A. Khan, G.A. Nasser, I. Bakare, O. Muraza, M.Z. Al-Bahar, A.N. Al-Jishi, H.H. Al-Badairy and A.C. Ummer, ACS omega, 7 (2022) 10317.
- [23] M. Iwamoto, H. Furukawa, Y. Mine, F. Uemura, S.-i. Mikuriya and S. Kagawa, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, (1986) 1272.
- [24] C. Wang and C. Yu, Reviews in Analytical Chemistry, 32 (2013) 1.
- [25] M. Chartier, Norois, 82 (1974) 183.
- [26] B. Davidson and R.W. Bradshaw, Environmental science & technology, 1 (1967) 618.
- [27] H.B. Mansour, O. Boughzala, d. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira and R. Mosrati, Revue des sciences de l'eau, 24 (2011) 209.
- [28] E. Brillas and C.A. Martínez-Huitle, Applied Catalysis B: Environmental, 166 (2015) 603.
- [29] S. Mowry and P.J. Ogren, Journal of chemical education, 76 (1999) 970.
- [30] M. Formenti, F. Juillet and S. Teichner, Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie C, 270 (1970).
- [31] J. Saïen and F. Shahrezaei, International Journal of photoenergy, 2012 (2012).
- [32] P. Pichat, J. Disdier, J.-M. Hermann and P. Vaudano, Nouveau journal de chimie (1977), 10 (1986) 545.
- [33] V. Sodha, S. Shahabuddin, R. Gaur, I. Ahmad, R. Bandyopadhyay and N. Sridewi, Nanomaterials, 12 (2022) 3199.
- [34] J.-M. Herrmann, C. Duchamp, M. Karkmaz, B.T. Hoai, H. Lachheb, E. Puzenat and C. Guillard, Journal of Hazardous Materials, 146 (2007) 624.

- [35] S.A. Mosavi, A. Ghadi, P. Gharbani and A. Mehrizad, *Materials Chemistry and Physics*, 267 (2021) 124696.
- [36] G. Hu, J. Yang, X. Duan, R. Farnood, C. Yang, J. Yang, W. Liu and Q. Liu, *Chemical Engineering Journal*, 417 (2021) 129209.
- [37] N. Bouchiba, N. Toumi and A. Bengueddach, (2021).
- [38] M.M.J. Treacy, J.B. Higgins and J.B. Higgins, in M.M.J. Treacy, J.B. Higgins and J.B. Higgins (Editors), *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2001, p. 108.
- [39] L. Whittig and W. Allardice, *Methods of Soil Analysis: Part 1 Physical and Mineralogical Methods*, 5 (1986) 331.
- [40] B. Stuart, *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*, (2000).
- [41] P. Larkin, in P. Larkin (Editor), *Infrared and Raman Spectroscopy*, Elsevier, Oxford, 2011, p. 7.
- [42] G.S. Bumbrah and R.M. Sharma, *Egyptian Journal of Forensic Sciences*, 6 (2016) 209.
- [43] Q. Tu and C. Chang, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 8 (2012) 545.
- [44] D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley and J.G. Grasselli, *The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules*, Elsevier, 1991.
- [45] H.E. Marr, J.M. Stewart and M. Chiu, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 29 (1973) 847.
- [46] A. Martucci, A. Alberti, M. de Lourdes Guzman-Castillo, F. Di Renzo and F. Fajula, *Microporous and Mesoporous Materials*, 63 (2003) 33.
- [47] K. Byrappa and B.S. Kumar, *Asian journal of chemistry*, 19 (2007) 4933.
- [48] T. Lv, Y. Wang, S. Zhang, Z. Feng, J. Zheng, J. Yang, X. Liu, X. Liu and C. Meng, *Dalton Transactions*, 48 (2019) 16974.
- [49] I.S. Medyankina and L.A. Pasechnik, *AIP Conference Proceedings* 2020.
- [50] Y. Huang, Z. Jiang and W. Schwieger, *Chemistry of Materials*, 11 (1999) 1210.
- [51] R. Li, P. Zhang and B. Lü, *Petrochem. Technol*, 44 (2015) 477.

ملخص:

الزيوليات يتم استخدامها كثيرًا في إزالة الملوثات العضوية. في هذه الأطروحة، قمنا بصنع زيوليت أوميجا باستخدام طريقة الهيدروثرمال وتغيير مصدر السليكا في كل مرة ب واسطة TEOS، $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ، SiO_2NaOH ، تم تحليل هذه المحفزات بواسطة تقنية الانعكاس السيني للأشعة السينية (DRX)، وطيف الأشعة تحت الحمراء (IR)، وطيف الرامان (RAMAN)

تم تغذية هذه المحفزات بالمغنيزيوم (Mg) ثم تم اختبارها في تحلل أزرق ميثيلين (BM) بواسطة التفاعل الضوئي. أظهرت محفزات $\text{Mg}-\Omega$ و $\text{Mg}-\Omega-\text{SiO}_2\text{NaOH}$ نشاطًا محفزًا جيدًا حيث تبلغ نسبة التحلل 67٪، بينما ليس الحال كذلك مع محفز $\text{Mg}-\Omega-\text{TEOS}$ حيث يكون التحلل ضعيفًا بنسبة 19٪. تم إجراء عملية التحلل لجميع اختبارات التفاعل الحفزي هذه لمحلول أزرق ميثيلين بتركيز 24 جزء في المليون و50 جرامًا من المحفز عند درجة حرارة الغرفة لمدة 1 ساعة و30 دقيقة ومصباح فوق بنفسجي بطول موجة $\lambda = 254$ نانومتر.

Résumé :

Les zéolithes sont souvent utilisées pour l'élimination des polluants organique. Dans ce mémoire nous avons synthétisé la zéolithe omega par la méthode hydrothermale en changeant à chaque fois la source de silice par TEOS, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, $\text{SiO}_2 \text{NaOH}$. Ces catalyseurs ont été caractérisés par Diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie Infra Rouge (IR), spectroscopie RAMAN. Ces derniers sont dopés par le Magnésium (Mg) puis testés dans la dégradation de bleu de méthylène (BM) par photocatalyse. Les catalyseurs $\text{Mg}-\Omega$ et $\text{Mg}-\Omega-\text{SiO}_2\text{NaOH}$ ont montré une bonne activité catalytique où la dégradation est 67% alors que ce n'est pas le cas avec le catalyseur $\text{Mg}-\Omega-\text{TEOS}$ où la dégradation est faible 19%. La dégradation pour tous ces tests catalytique a été réalisée pour une solution en bleu de méthylène de concentration 24ppm et 50g de catalyseur à une température ambiante pendant 1h30min et une lampe UV de longueur d'onde $\lambda=254$ nm.

Abstract

Zéolithes are often used for the removal of organic pollutants. In this memoir, we synthesized omega zeolite using the hydrothermal method, varying the silica source each time with TEOS, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, $\text{SiO}_2 \text{NaOH}$. These catalysts were characterized using X-ray Diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy (IR), and Raman Spectroscopy. They were doped with Magnesium (Mg) and then tested for the photocatalytic degradation of methylene blue (MB). The $\text{Mg}-\Omega$ and $\text{Mg}-\Omega-\text{SiO}_2\text{NaOH}$ catalysts exhibited good catalytic activity, with a degradation rate of 67%, whereas the $\text{Mg}-\Omega-\text{TEOS}$ catalysts showed low degradation at 19%. The degradation tests for all catalysts were conducted using a 24 ppm methylene blue solution, 50 g of catalyst, at room temperature for 1 hour and 30 minutes, under a UV lamp with a wavelength of $\lambda=254$ nm.