

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Dr. Tahar Moulay SAIDA
Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés



جامعة د الطاهر مولاي سعيدة
كلية التكنولوجيا
قسم : هندسة الطرائق

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE
Pour l'obtention du diplôme Master
En Génie des procédés
Option : Génie des Procédés des Matériaux

Présenté par :

DJEMIL ROFAIDA et BENKADDOUR CHAHINEZ

**synthèse et application d'un nanomateriau à partir d'une
argile saidite**

Soutenu le 14/07/2019

Devant le jury :

Mr. Mehdi.ADJDIR	Maître de Conférences A	Université de Saida	Président
Mr. Nouredine. GHALI	Maître de Conférences A	Université de Saida	Examineur
Mr. Sofiane DAOUIDI	Maître de Conférences B	Université de Saida	Examineur
Mr. Med.BOUDINAR	Maître de Conférences B	Université de Saida	Rapporteur

Promotion : 2018-2019

Dédicace

*Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut...
Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude,
L'amour, le respect, la reconnaissance...*

Je dédie ce modeste travail

À mes chers parents

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour
éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction
et mon bien être.*

*Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez
depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.
Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos
innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitterai jamais assez.*

À ma grand-mère chérie

*Qui m'a accompagné par ses prières, sa douceur, puisse Dieu lui prêter longue vie et
beaucoup de santé et de bonheur dans les deux vies.*

À la mémoire de mon grand père et ma grand mère

*J'aurais tant aimé que vous soyez présents.
Que Dieu ait vos âmes dans sa sainte miséricorde*

À mes chers et adorables frère et sœurs

*Sana , la prunelle de mes yeux, maroua, la douce au coeur
, nawal l'aimable, Sohaib mon petit frère que j'adore, En témoignage de mon affection
fraternelle, de ma profonde
tendresse et reconnaissance, je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès et que
Dieu, le tout puissant, vous protège et vous garde.*

À mes chers oncles et tantes et mes cousins et cousines

*Veillez trouver dans ce travail l'expression de mon respect le plus profond et mon affection
la plus sincère.*

Djemil rofaïda

Dédicace

*Je dédie cette mémoire **A mes chères parentes***

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.

Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitterai jamais assez.

Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne vous déçoive.

A ma chère sœur Nabila

Ça ne me suffit pas de dire simplement ma sœur, vous êtes plus qu'une sœur. Avec votre tendresse, votre amour et votre occupation vous être bien ma mère. Vous m'avez soutenu pendant mes moments de faiblesse, de peur et de stress

A mon chère frère Djamel et sa femme imen

En souvenir des meilleurs moments que nous avons partagés pour toute la complicité et l'entente qui nous unis ce travail est un témoignage de mon attachement et de mon amour je vous souhaite plein de bonheur et de réussite

A mes chères grand père et mère

Qui m'a accompagné par leur prière, leur douceur, puisse Dieu lui prêter longue vie et bcp de santé et de bonheur dans les deux vies

A mes chères oncles et tantes et leurs épouses et époux A mes chers cousines et cousins

Veillez trouver dans ce travail l'expression de mon respect le plus profond et mon affection la plus sincère.

Benkaddour chahinez

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au sein de laboratoire de la technologie département génie des procédés de l'université Dr moulay tahar saida Algérie, sous la responsabilité de monsieur **Mohammed BOUDINAR** maître de conférence B .

Qu'il me soit permis de lui exprimer mes sincères remerciements pour ses conseils et ses encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de la préparation de ce travail.

Je tiens à exprimer ma gratitude au **Dr.Mehdi ADJDIR**, maître de conférence A à l'université de saida pour l'attention et l'écoute dont il a su faire malgré ses occupations. Je le remercie très sincèrement pour ses conseils et ses remarques pertinents et constructifs.

Je suis très honoré de la présence de monsieur **Dr.Mehdi ADJDIR**, et je le remercie d'avoir bien voulu accepter de présider ce jury.

Je suis très heureux par la présence dans le jury des messieurs **Dr.GHALI.Noureddine** maître de conférence A à l'université de Saida et **DAOUDI SOFIANE** maître de conférence B à l'université de saida qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'examiner et d'évaluer mon travail.

Enfin, je remercie tous mes amis en particulier **BOUCHIKHI NOURIA**, et **SAHEMI ABDELGHANI** pour l'aide amicale et permanente qu'ils m'ont apportée, je les rassure d'une reconnaissance durable.

Ma reconnaissance va également à l'ensemble des enseignants qui ont contribué à ma formation.

Table des matières

Introduction Générale	
Chapitre I	
Etude bibliographique	
I- 1Généralités sur les argiles	04
I.1.1 Introduction	04
I.1.2 Définition	04
I.1.3 Formation des argiles	05
I.1.4 Structure des argiles	05
I.1.4.1 Couche tétraédrique	05
I.1.4.2 Couche Octaédrique	05
I.1.5 Classification des argiles	07
I.1.6 Propriétés des minéraux argileux	08
I.1.6.1. La surface spécifique	08
I.1.6.2. La capacité d'adsorption d'eau et de gonflement	08
I.1.6.3 La capacité d'échange cationique	09
I.1.6.4 la charge des argiles	09
I.1.7 Les propriétés physico – chimiques des argiles	10
I.1.7 Principaux types d'argiles	11
I.1.7.1 Kaolinite	11
I.1.7.2 Les montmorillonites	12
I.1.7.3 L'illite	13
I.1.7.4 Les smectites (argiles gonflantes)	15
I.1.8 Domaine d'utilisation	15
I.1.9 Application des argile	15
I.2 Généralités sur les matériaux poreux	17
I.2.1 Introduction	17
I.2.4 Généralité sur le MCM-41	19
I.2.5 Les principauxmatériauxmésoporeux	20
I.2.6 Mécanisme De formation	21
I.2.7 Synthèse des matériauxmésoporeux[43	22
I.2.8 Procédure de Synthèse	23
I.2.9 L'architecturestructurelle interne du vide	24
I.2.10 Les tensioactifs	25
I.2.11 Chimie de surface	26
I.2.12 Groupements chimiques présents en surface	26
I.2.13 Fonctionnalisation	27
I.2.14 Application	29
Chapitre II	
Techniques d'analyses	
II Les techniques de caractérisation	31
II.1 Introduction	31
II.2 Diffraction rayons x (DRX)	31
II.3 Spectrométrie de fluorescence X	34
II.4 Spectrometrie infra rouge	35
II.5 Spectrophotométrie UV-Visible	36
Chapitre III	
Etude expérimentale	
III.1 Introduction	39
III-2-Extraction de silice et d'aluminium	39
III.3 Synthèse de MCM-41	39
III.4 Fonctionnalisation de nanomatériau par un groupement organique	40
III.4.1 Introduction	40
III.4.2 fonctionnalisation post-syntheses	40
III.4.3 Fonctionnalisation par co-condensation	40
III.4.4 l'absinthe	41

Table des matières

III.4.4.1 Définition	41
III.4.4.2 Description	41
III.4.4.3 Nomenclature et Taxonomie	41
III.4.4.4 Composition chimique	42
III.4.5 Mode opératoire du griffage	43
III.5 Application de MCM-41	44
III.5.1 Introduction	44
III.5.2 Préparation de la phase liquide	44
III.5.3 paramètres de l'adsorption de fer	44
III.5.3.1 Effet de pH	44
III.5.3.2 Effet de temps d'agitation	45
III.5.3.3 Effet de la masse de nanomatériaux	45
III.5.3.4 Choix de la température	47
Chapitre IV Résultats et discussion	
IV.1 Introduction	49
IV.2 Diffraction des rayons x des nanomatériaux	49
IV.3 Spectroscopie infra rouge par transformée de Fourier	51
Conclusion	54
Chapitre V Adsorption de fer sur le matériau mésoporeux	
V-1 Optimisation des conditions d'adsorption du Fer	57
Conclusion	
CONCLUSION	64

Liste des figures

Figure	Titre	page
I-1	Couches tétraédriques et octaédriques	6
I-2	Schéma d'un feuillet élémentaire d'un phyllosilicates	7
I-3	Modèle structural de kaolinite	11
I-4	Structure de la montmorillonite	12
I-5	Structure de l'illite	13
I.6	Distributions des pores des trois classes de matériaux selon l'IUPAC	17
I.7	Principales familles de solides poreux et leur distribution en taille de pore	18
I.8	Représentation schématique de MCM-41	19
I.9	Schématisme du mécanisme de formation selon	22
I.10	structure des matériaux méso poreux	23
I.11	Diagramme de phase du CTAB dans l'eau	25
I.12	Différents groupements en surface de la silice	27
I.13	Modification de la surface de la silice par greffage à partir d'alkoxysilanes	28
I.14	Quelques exemples sur la fonctionnalisation des matériaux méso poreux par des groupements organiques	28
II.1	Principe de la loi de Bragg	32
II.2	Représentation schématique de l'arrangement hexagonal des canaux de MCM-41.	33
II.3	Schéma simplifié d'un diffractomètre à rayons X	34
II.4	Représentation schématique de principe de XRF	34
II.5	Appareil d'analyse XRF	35
II.6	schéma des transitions électroniques en fonction de l'énergie	36
II.7	principe du spectrophotomètre UV-Visible	37
II.8	spectrophotometer UV-Visible	37
III-1	structure chimique de la molécule organique griffée (absinthe)	43

Liste des figures

III.2	Spectre IR de la molécule organique griffé (absinthe)	43
IV-1	Spectre DRX d'une argile saidite	50
IV-2	Spectre DRX de MCM-41	51
IV-3	Spectre IR d'un nanomatériau non calciné	52
IV-4	Spectre IR d'un nanomatériau calciné	53
IV-5	Spectre IR d'un nanomatériau non calciné griffé HNC	54
IV-6	Spectre IR d'un nanomatériau calciné griffé HC	55
V-1	effet du pH sur le rendement de l'adsorption	59
V-2	effet du temps d'agitation sur le rendement de l'adsorption	60
V-3	Effet de la masse sur le rendement de l'adsorption	61

Liste des Tableaux

Tableau	Titre	page
I-1	Caractéristiques des argiles	11
I-2	Propriétés physico-chimiques de kaolinite	12
I-3	Propriétés physico-chimiques de montmorillonite	13
I-4	Propriétés physico-chimiques de l'illite	14
I-5	.Les principaux matériaux mésoporeux	21
III-1	composition chimique d'huile essentielle d'A. absinthium	42
III-2	Les conditions opératoires du processus d'adsorption	46
IV-1	composition chimique de l'argile de saida usée par XRF	49
V-1	effet du pH sur le rendement de l'adsorption du fer	58
V-2	Effet de temps d'agitation à 26°C	59
V-3	effet de la masse sur le rendement de l'adsorption	61
V-4	Les conditions opératoires du processus d'adsorption	62

Abréviation

UIPAC :Union International de Chimie Pure et Appliquée

MCM :Mobil Composition of Matter

Fig : Figure

Tab: tableau

CTAB :CetylTrimethyl Ammonium Bromid

H : molécule organique d'absinthe

R :Rendement

% : Pourcentage

nm : Nanomètre

pH : Potentiel hydrogène

DRX : diffractogramme de rayons X

IR : Infra Rouge

XRF :Fluorescence des rayons X

ppm : Partie par million

M41S: Famille des MCM

HMS: Hexagonal Mesoporous Silica.

SBA: Santa Barbara Amorphous.

Wt: weight net

A : absorbance

λ : longueur d'onde

Introduction

Générale

Introduction générale

Introduction Générale

Dans le cadre de la protection de l'environnement, la fin de ce siècle a été marquée sur le plan politique par l'apparition de mouvements écologiques dans tous les pays industriels. L'influence grandissante de ces mouvements a poussé les gouvernements à se préoccuper de l'environnement en mettant des lois et des décrets qui obligent les industries à traiter leurs déchets. Par ailleurs, le traitement des déchets peut être couplé parfois à un problème de récupération de certains composés tels que les métaux lourds, qui peuvent faire l'objet d'une revalorisation afin de les obtenir à des degrés de pureté élevée, vu que la richesse des sols tend à s'appauvrir.

Les métaux lourds sont, en effet, des espèces hautement toxiques au-delà d'une certaine concentration. Ils possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer totalement les ions des métaux lourds présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes.

Divers chercheurs ont montré qu'une variété de matériaux d'origine naturelle ou biologique avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en métaux lourds et en composés organiques à partir des solutions.

Parmi ces matériaux naturels, les plus utilisés sont les argiles qui sont caractérisées par leur abondance et leur capacité de rétention de polluants qui font d'eux des objectifs de plusieurs études.

Durant ces deux dernière décennies, des nouvelles classes de matériaux solides poreux ont vue naissance. Parmi ces matériaux, la famille des M41S qui a été découvert dans le début des années 1990 par des chercheurs de Mobil [1, 2]. Cette famille est composé de trois matériaux MCM-41, MCM-48 et MCM-50 (Mobil Composition de la Matière). Cette classe de matériaux présente une distribution de taille de pores uniforme dans la région des mésopores, qui est ajustable entre 2 nm et 10 nm, une surface spécifique élevée allant jusqu'à $1500 \text{ m}^2/\text{g}$, et un volume poreux qui peut atteindre $(1 \text{ cm}^3/\text{g})$. Grâce à ces propriétés intéressantes, cette famille M41S est utilisée dans la catalyse [3] et dans l'adsorption [4,5]. Leur utilisation à grande échelle est limitée à cause de leur coût de production prohibitifs (sigma Aldrich).

Introduction générale

L'objectif de ce travail est de résoudre ce problème de coût en remplaçant les réactifs de laboratoire par des produits moins coûteux. Le choix est basé sur l'argile de Saida.. En se référant à la littérature, des travaux très limités se concentrent sur l'utilisation des minerais naturels en tant que précurseurs de silicium et d'aluminium pour la synthèse de mésoporeux. [6] ont été les premiers qui ont étudié la combinaison entre les argiles à piliers et le bromure d'ammonium quaternaire. Récemment,[7] ont synthèse AI-MCM-41 en utilisant silicate de sodium comme source de Silicium et de métakaolin comme sources Aluminium.[8] ont utilisé volclay (une bentonite) comme source de silicium et aluminium. Dans ce travail, nous avons utilisé une nouvelle argile "Saïdite" à faible coût comme source de silicium et d'aluminium pour la synthèse d'un matériau poreux de type MCM-41 et de l'utiliser comme piège des métaux lourds.

Notre étude est répartie en quatre volets principaux:

- Le premier volet est composé des parties suivants:

La première partie est une synthèse bibliographique qui englobe une approche de connaissances sur les matériaux poreux et leurs domaines application et une généralités sur les matières premières comme l'argile .

Le deuxième volet sur les différentes méthodes d'analyse appropriées pour l'identification de nos matériaux.

- Le troisième volet est consacré pour l'expérimental, et engendre :

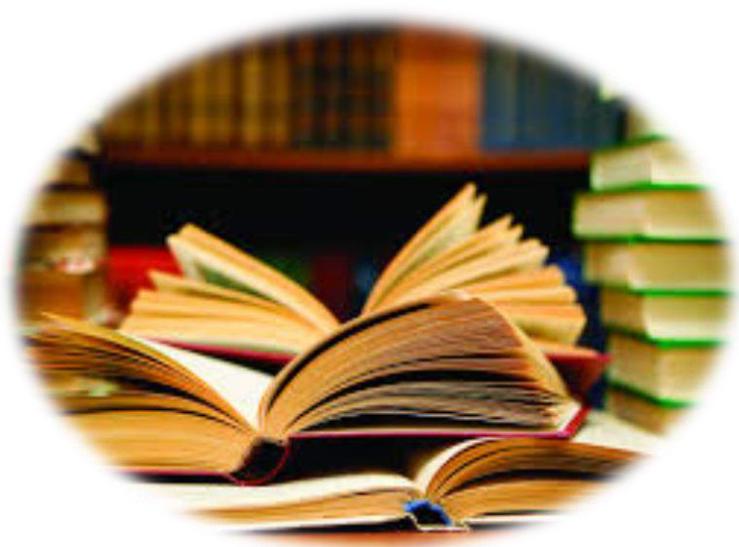
1-L'exploitation de l'argile dans la synthèse des nanomatériaux.

2-L'activation des nanomatériaux par les métaux lourds issu de la solution $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

- a. En les piégeants dans la charpente des matériaux poreux.
 - b. En les fixant par adsorption dans les matériaux poreux imprégner par l'absinthe.
- Le troisième volet est destiné pour la discussion des résultats qui permettront de dégager des perspectives de prolongement du travail.
 - Enfin, une conclusion générale sera donnée ou tous les résultats significatifs seront présentés.

Chapitre I

Etude bibliographique



I- 1 Généralités sur les argiles

I.1.1 Introduction

Les argiles sont des minéraux naturels utilisés par l'homme depuis des millénaires du fait de leur abondance et de leurs propriétés remarquables qui les destinent à de multiples applications tel que les matériaux de construction, les céramiques, les moules pour la métallurgie, l'extraction pétrolière, la fabrication des ciments, l'agriculture, l'alimentation animale et humaine, la santé, le cosmétique, la papeterie, le textile et les matières plastiques.

L'utilisation des argiles et des matériaux à base d'argiles, s'est développée dans de nombreux secteurs d'activités. L'apparition, au XX^{ème} siècle, de nouveaux outils d'observation (rayons X et microscopie électronique à balayage en particulier) a permis le développement de travaux méthodiques de caractérisation, de classification et de compréhension des propriétés de ces minéraux de très petite taille.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeable des cations inter-foliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité. Ils confèrent ainsi aux argiles des propriétés hydrophiles [9].

I.1.2 Définition :

Le terme **argile** trouve son origine dans le mot grec **argilos** dérivé de **argos** qui signifie blanc, puis sa traduction en latin : **argilla**. Cette nomination par les anciens est semblable-t-elle due à la couleur des matériaux utilisés en céramique. [10]

Le terme « argile » est ainsi défini comme : « matériau naturel qui est composé essentiellement de minéraux finement divisés, plastique après hydratation avec une quantité d'eau appropriée, et qui durcit au séchage ou à la cuisson. [11]

Les minéraux argileux sont surtout des silicates d'alumine, dont la forme cristallographique traduit par l'existence d'empilements de feuillets ou agrégats fibreux, dont l'adimensionnée moyenne est de 2µm environ [12]. Ils possèdent certaines caractéristiques qui les distinguent

en tant que groupe. L'analyse chimique montre que l'argile est composée essentiellement de silice, d'alumine, d'eau et souvent de quantités non négligeables de fer (Fe), magnésium (Mg), et de faibles quantités de sodium (Na), et de potassium (K). D'autres caractéristiques peuvent être citées comme: la grande superficie et la réactivité chimique à la surface [13].

I.1.3 Formation des argiles :

Les argiles proviennent de l'altération et de la dégradation des roches : altération physique sous l'effet des variations de température, et surtout altération chimique au contact de l'eau qui permet la dégradation en particules très fine. Les conditions dans lesquelles cette dégradation a eu lieu, ainsi que l'état d'avancement de cette dégradation peuvent expliquer la grande diversité des argiles [14]

I.1.4 Structure des argiles :

Les argiles sont des minéraux alumino-silicatés, le plus souvent de la famille des phyllosilicates qui sont formés par l'empilement de feuillets élémentaires de très faible épaisseur (de 7 à 14 nm) [15] Les feuillets sont constitués par l'association de deux à trois unités de base : [16]

I.1.4.1 Couche tétraédrique :

Cette couche est formée par l'enchaînement de tétraèdres dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène et le centre par un atome de silicium, comme il peut être aussi occupé par un atome trivalent Al^{3+} .

I.1.4.2 Couche Octaédrique :

Elle est constituée par un enchaînement de plusieurs octaèdres dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes et des groupements hydroxyles, conférant ainsi, une structure hexagonale compacte. Les centres peuvent être occupés par des atomes variés de valence trois (Al, Fe) ou deux (Fe, Mg)

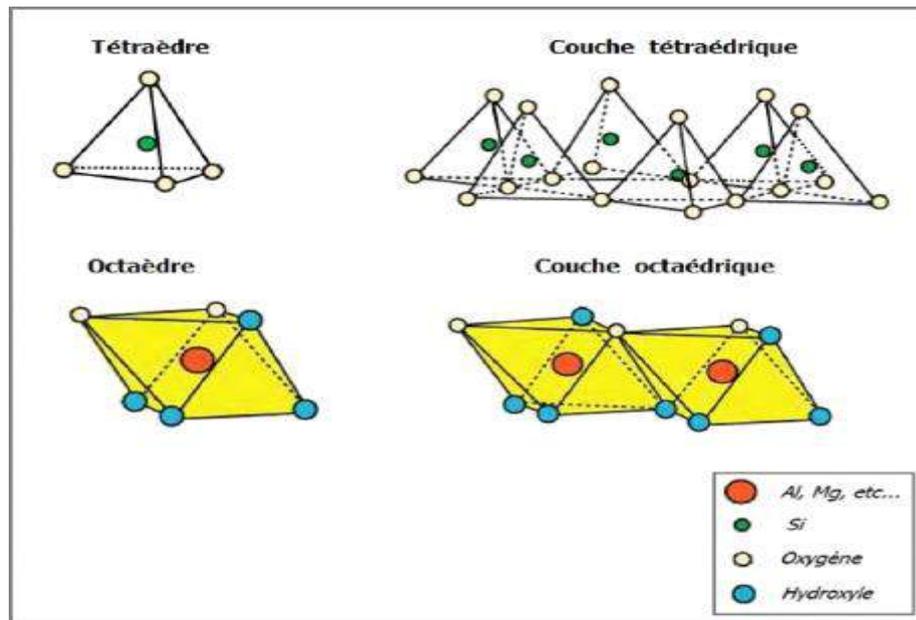


Figure 1.1: Couches tétraédriques et octaédriques

Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de SiO_4 forment des feuillets infinis bidimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires, Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représentées sur la **figure I.1.2**

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{-2} et OH^- . Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{-2} et OH^-) et tétraédriques O^{-2} . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) en position tétraédrique ou octaédrique. [17]

Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaires. Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique. Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques

(Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) et /ou octaédrique (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , ou Mg^{2+} , Li^+). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs.

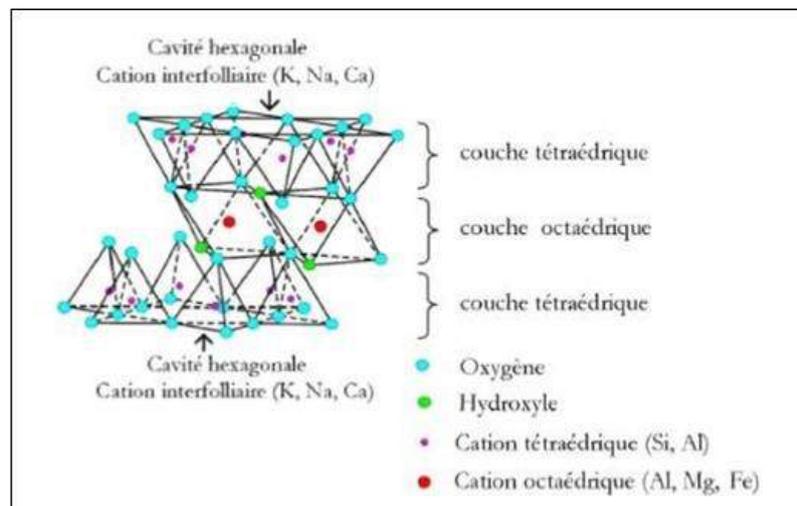


Figure I.2 Schéma d'un feuillet élémentaire d'un phyllosilicates [17]

1.1.5 Classification des argiles

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes [18]:

• Minéraux à 7 Å

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.

• Minéraux à 10 Å

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

• Minéraux à 14 Å

Le feuillet est constitué par l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires. Son épaisseur est d'environ 14 Å.

• Minéraux Interstratifiés

L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

I.1.6 Propriétés des minéraux argileux :

Les minéraux argileux se caractérisent par plusieurs propriétés physico-chimiques dont les principales sont:

I.1.6.1. La surface spécifique :

Malgré leur taille fine, les argiles possèdent une grande surface spécifique qui dépend de la nature du minéral argileux. La surface totale des argiles comprend une surface externe facilement accessible et une surface interne qui correspond à celle développée par l'espace interfoliaire durant son expansion [19]

I.1.6.2. La capacité d'adsorption d'eau et de gonflement :

Le matériau argileux présente la particularité de voir sa consistance se modifier en fonction de sa teneur en eau. Dur et cassant lorsqu'il est asséché, un certain degré d'humidité le fait se transformer en un matériau plastique et malléable. Ces modifications de consistance peuvent s'accompagner, en fonction de la structure particulière de certains minéraux argileux, de variations de volume plus ou moins conséquentes : fortes augmentations de volume (phénomène de gonflement) lorsque la teneur en eau augmente, et inversement, rétractation (phénomène de retrait) en période de déficit pluviométrique marqué. [20]

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la structure en feuillets et la charge négative des particules. Elles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surface des particules sont neutralisées par des ions. Ce phénomène est réversible: les particules retrouvent l'état dispersé lorsque les ions sont éliminés par rinçage. Les argiles fixent l'eau par adsorption à leur surface et augmentent de volume par gonflement. Elles constituent ainsi une réserve d'eau. [21]

I.1.6.3 La capacité d'échange cationique :

La propriété essentielle des argiles est de se disperser au contact de l'eau pour former des suspensions plus ou moins stables. Les cations interfoliaires sont en général échangeables par des cations organiques ou minéraux, se trouvant dans des solutions mises au contact du phyllosilicate.[22]

Les argiles ont la propriété de fixer de façon réversible (échangeable) des cations contenus dans les solutions environnantes, La capacité d'échange cationique (CEC) est une caractéristique très importante, elle est définie comme la quantité de cations monovalents et divalents (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , ou Mg^{2+}) susceptibles d'être substitués par des cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argiles. Elle est conventionnellement exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100g) Cette capacité d'échange cationique est considérée de manière globale et concerne à la fois les cations de l'espace interfoliaire, les cations de surface et de bordure de feuillets.[23]

Les capacités d'échange cationique de la montmorillonite sont les plus importantes (**Tableau 1**) (dans la gamme de 80-150 meq /100g) parmi tous les minéraux argileux en raison de leur substitution isomorphe élevé dans les couches octaédriques et tétraédrique, respectivement, qui a comme conséquence une grande insuffisance ionique.

I.1.6.4 la charge des argiles :

La charge permanente :

La charge permanente est principalement négative et située à la surface. Elle provient des substitutions isomorphiques au sein du feuillet, résultant du remplacement des cations métalliques par ceux d'un autre métal, de valence plus faible. Il conduit donc à un déficit de charge en surface des feuillets, compensé par la présence des cations compensateurs tels que Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+} .

La charge variable :

Elle peut être positive ou négative est située aux bords des feuillets. Elle n'apparaît qu'en suspension. Il s'agit donc ici d'une charge dépendante du pH de la solution. En milieu acide, l'espèce positivement chargée est prédominante, alors qu'en milieu basique, c'est l'espèce négativement chargée qui est majoritaire. [14]

I.1.7 Les propriétés physico – chimiques des argiles

Les roches argileuses ont les propriétés physiques suivantes : Elles sont fragiles, elles cassent et se raient facilement. Elles sont colorées, leur couleur varie selon les minéraux dont elles sont constituées. Elles sont transformables, on peut les cuire pour obtenir des céramiques. Elles sont miscibles à l'eau, elles ne se dissolvent pas mais gonflent pour former une pâte. Les argiles se différencient par leurs propriétés absorbantes .

Les argiles à structure fibreuse ont un pouvoir absorbant élevé. Elles peuvent absorber jusqu'à 40 % de leur poids en liquide. Elles ont donc des vertus nettoyantes qui leur permettent d'absorber les impuretés ou d'éliminer les mauvaises odeurs. Les argiles à structure en feuillets ont un pouvoir adsorbant élevé (ce qui ne les dispense pas dans certains cas d'un pouvoir absorbant efficace). Elles ont un intérêt important pour traiter les problèmes intestinaux. Grâce à ce pouvoir d'adsorption, elles désintoxiquent en captant les virus, les bactéries et les pesticides et autres molécules indésirables. Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la structure en feuillets et la charge négative des particules. Elles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surface des particules sont neutralisées par des ions. Ce phénomène est réversible : les particules retrouvent l'état dispersé lorsque les ions sont éliminés par rinçage. Les argiles fixent l'eau par adsorption à leur surface et augmentent de volume par gonflement. Elles constituent ainsi une réserve d'eau. L'argile sèche développe une tension de succion importante pour l'eau qui peut s'opposer à celle des racines des plantes. Avec adjonction croissante d'eau, la tension de succion diminue, l'ensemble eau-argile devient plastique, puis visqueux et finalement les particules d'argile se dispersent dans l'eau en formant une solution colloïdale. L'argile imprégnée d'eau qui se dessèche se rétracte et se casse par des fentes de retrait.[17]

Tableau I.1 Caractéristiques des argiles [20].

<i>Nom</i>	<i>Type</i>	<i>Nombre de feuillets par particule</i>	<i>Diamètre d'une particule (μm)</i>	<i>Epaisseur d'une particule (μm)</i>	<i>Surface spécifique en m^2/g</i>	<i>C.E.C en meq/100g</i>
<i>Kaolinite</i>	<i>1 : 1</i>	<i>100-200</i>	<i>0.1-4</i>	<i>1-10</i>	<i>10-20</i>	<i>3-15</i>
<i>Illite</i>	<i>2 : 1</i>	<i>1-10</i>	<i>0.1-1</i>	<i>0.003-0.01</i>	<i>65-100</i>	<i>10-40</i>
<i>Montmorillonite (smectite)</i>	<i>2 : 1</i>	<i>1</i>	<i>0.1</i>	<i>0.001</i>	<i>700-840</i>	<i>80-150</i>
<i>Chlorite</i>	<i>2 : 1 : 1</i>	<i>1</i>	<i>0.1</i>	<i>0.005</i>	<i>800</i>	<i>10-40</i>

I.1.7 Principaux types d'argiles :

I.1.7.1 Kaolinite :

C'est le minéral le plus abondant de la famille 1:1, souvent associée à d'autres minéraux. La présence de quartz est quasi systématique, provenant des processus géologiques de formation des argiles. Pour les mêmes raisons, on rencontre souvent des impuretés sous forme d'oxydes, de micas et / ou de feldspaths. Les argiles kaolinitiques sont constituées pour l'essentiel, de kaolinite dont le feuillet est toujours neutre, d'une épaisseur de 7,15 Å.

Dans les particules de la kaolinite les feuillets sont empilés de telle sorte que le plan d'oxygène se trouve en face d'hydroxyles du feuillet voisin. Il en résulte l'apparition des liaisons d'hydrogènes, se qui donne une certaine rigidité aux particules de kaolinite.

La composition chimique d'une kaolinite correspondant à la formule structurale théorique $\text{SiO}_2 \text{Al}_2 \text{O}_5 (\text{OH})_4$ est la suivante: SiO_2 : 46,5%; Al_2O_3 : 39,5%; H_2O : 14,0% [9].[24]

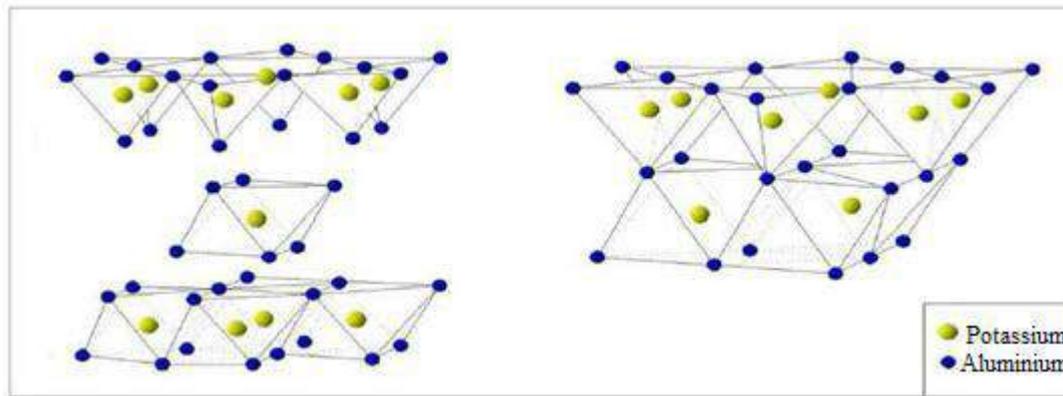


Figure I.3 Modèle structural de kaolinite

Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques de kaolinite. [25]

<i>Densité</i>	<i>Dureté</i>	<i>Masse molaire</i> (g/mol)	<i>Surface</i> <i>spécifique</i> (m ² /g)
2.4 - 2.65	2 - 2.5	258	10-22

I.1.7.2 Les montmorillonites

Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux d'organisation, nous présentons dans cette partie les différentes caractéristiques de cette multi échelle.

Le feuillet :

C'est la répartition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Il est assimilable à un disque ou une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur. Ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables. L'anisotropie des feuillets est très importante. [25]

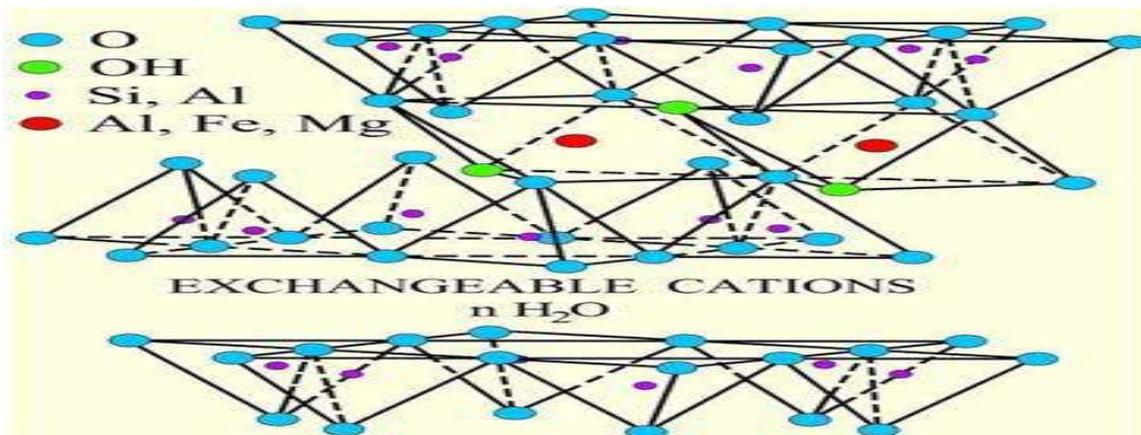


Figure I.4 Structure de la montmorillonite

Tableau I.3 : Propriétés physico-chimiques de montmorillonite [25]

Densité	Dureté	Masse molaire (g/mol)	Surface spécifique (m ² /g)
2-2,7	minéral très tendre se laisse coupé comme un savon	814	800

I.1.7.3 L'illite

C'est un hydro mica, il s'agit donc d'un minérale à trois couches. La structure des illites est semblable à celle de la montmorillonite, il y a remplacement de la silice par l'alumine, le sodium,.....dans les couches tétraédriques qui donne une très grande variété, Les argiles de la famille de l'illite sont parmi les minéraux les plus réponsus à la surface de la terre.

Les illites sont des minéraux argileux abondants dans les régions nord du globe Leur structure est proche de celle des montmorillonites. Les cristaux peuvent être de grande taille et le motif d'une maille élémentaire est formé d'un feuillet de 10 Å. Les feuillets sont de type T/O/T et la composition chimique approchée d'une illite est: $[Si_{3,4}Al_{0,6}][Al_2]O_{10}(OH_2)K_{0,6}$

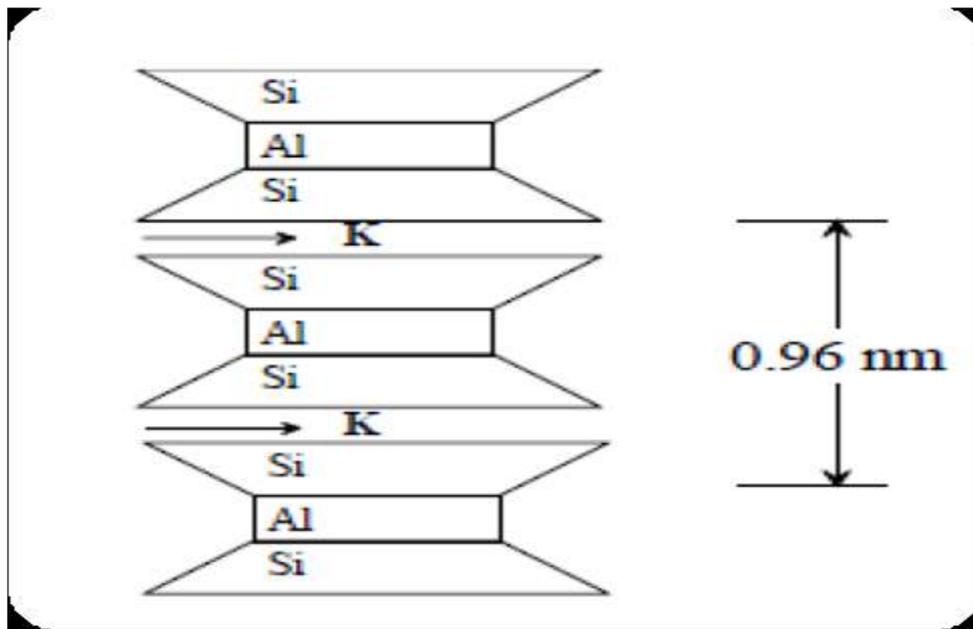


Figure I.5 Structure de l'Illite

Tableau I.4 : Propriétés physico-chimiques de l'illite [25]

Densité	Dureté	Masse molaire (g/mol)	Surface spécifique (m ² /g)
2,79-2,8	2	814	100

I.1.7.4 Les smectites (argiles gonflantes) :

Les smectites sont souvent considérées comme des intermédiaires entre le cristal et l'amorphe. Du fait de leur hydratation, et dépendant du cation interfoliaire, les feuillets peuvent être très éloignés les uns des autres. Les cations interfoliaires que l'on retrouve le plus souvent à l'état naturel principalement Na^+ , Ca^{2+} , K^+ et Mg^{2+} sont échangeables et plus ou moins hydratés. Ils se localisent en général au-dessus du centre de la cavité hexagonale (ou di-trigonale) de la couche tétraédrique, à des cotes variables en fonction de leur taille, de leur sphère d'hydratation et du déficit de charges du feuillet. Cette sphère d'hydratation peut résulter en la présence de zéro, une ou deux couches d'eau entre les feuillets. La distance basale est ainsi de 10Å pour K^+ (caractéristique de sa faible hydratation), de 12.5Å environ pour le Na^+ (une couche d'eau) et de 15Å environ pour Ca^{2+} (deux couches d'eau). Les smectites tri-octaédriques sont appelées saponites avec Mg^{2+} en couche octaédrique, les

substitutions sont alors majoritairement tétraédriques : Si^{4+} remplacé par Al^{3+} ou Fe^{3+} . Les smectites di-octaédriques sont les beidellites, les nontronites et les montmorillonites. Dans l'idéal, les beidellites et les nontronites ont un déficit de charge tétraédrique comme les saponites (Si^{4+} par Al^{3+}), alors que les montmorillonites ont un déficit de charge octaédrique (Al^{3+} par Mg^{2+} essentiellement). En fait, les smectites dioctaédriques possèdent le plus souvent à la fois des déficits de charges tétraédriques et octaédriques et c'est leur tendance qui les classe parmi les montmorillonites ou les beidellites. Les nontronites sont des beidellites contenant du fer dans la couche octaédrique et éventuellement dans la couche tétraédrique[26].

I.1.8 Domaine d'utilisation :

L'argile est employée dans de nombreux domaines industriels, notamment l'industrie pétrolière comme boue de forage. Elle entre dans les processus de transformation et de raffinage du pétrole, de purification des essences, sert dans la fabrication du caoutchouc synthétique ou naturel ainsi que de peintures. Elle est également utilisée comme dépolluant des eaux industrielles gorgées de métaux lourds, dans l'industrie alimentaire pour clarifier certaines boissons (huiles, bières, eaux ...), etc. [27]

I.1.9 Application des argile

santé :

Antibactérienne, cicatrisante, anti-inflammatoire, adoucissante, reminéralisante, absorbante... l'argile a de multiples vertus bien utiles au quotidien pour soigner de nombreux maux : mal de gorge, abcès dentaire, crampes d'estomac, rhumatismes... Son point fort : elle cible le mal et stimule l'organe déficient. Mais elle ne se contente pas de combler les carences : elle contribue au rétablissement de la fonction défaillante et permet ainsi à l'organisme d'utiliser ses propres ressources pour combattre le mal. Les argiles les plus utilisées dans ce cas sont la montmorillonite et l'illite.

Abcès

L'intérêt de l'argile est qu'elle absorbe le pus et les impuretés de manière rapide et efficace, accélérant ainsi la guérison. Attention : au début du traitement, vous aurez peut-être l'impression que votre lésion s'aggrave. Rassurez-vous, normal, c'est le signe que l'argile agit!

Acné

L'acné est une inflammation de la peau, fréquente à l'adolescence, mais qui peut aussi concerner les adultes. Pour en venir à bout, rien ne sert d'agresser la peau : il est préférable

d'utiliser des soins adaptés comme l'argile. Grâce à ses propriétés antiseptiques et cicatrisantes, elle va purifier la peau et accélérer la guérison.

Estomac

L'argile a de multiples vertus sur l'estomac : elle calme les irritations de la muqueuse (gastrite), neutralise l'acidité, absorbe et facilite l'élimination des toxines, protège les muqueuses ...D'ailleurs, on retrouve l'argile dans de nombreux pansements gastriques vendus en pharmacie.

il peut être aussi utilisé en beauté comme masque soin anticernes, shampooing anti pelliculaire, savon pour les mains, poudre anti transpirante. [28]

Agriculture : par exemple la Bentonite est employée comme un supplément d'alimentation des animaux, en tant qu'aide de pelletisation dans la production des granulés d'alimentation des animaux, comme une aide de fluidité. Elle est employée comme échangeur ionique pour l'amélioration et le traitement du sol.

Forage : Une autre utilisation conventionnelle de bentonite est comme constituant de boue pour le forage de puits d'eau de pétrole. Ses rôles sont principalement de sceller les murs de forage.

Construction et génie civil : dans des applications de génie civil, elle est employée traditionnellement comme agent thixotropique, de soutien et de lubrifiant dans des murs, dans le perçage d'un tunnel. [17]

I.2 Généralités sur les matériaux poreux

I.2.1 Introduction :

Le développement des matériaux poreux possédant une grande surface spécifique est un domaine de recherche intensive grâce aux potentiels de ces matériaux dans la catalyse, l'adsorption, la chromatographie et le stockage de gaz. De nombreux matériaux poreux ont vu le jour et sont évidemment étudiés. Il devient alors nécessaire d'établir un classement entre les matériaux poreux [29] de composition et de structures différentes. En 1972, l'Union Internationale de Chimie pure et Appliquée (IUPAC) définit les normes appliquées aux solides poreux. Les matériaux sont classés suivant la taille de leur pores: ceux possédant des pores inférieurs à 2 nm sont appelés microporeux ; lorsque la taille des pores varie entre 2 et 50 nm, on parle des matériaux mésoporeux et au-delà de 50 nm, on utilise le terme de macroporosité. [30].

I.2.2 Historique des matériaux Mésoporeuses M41S

En 1971, Chiola et al. Décrivaient déjà dans un brevet la synthèse de silice à faible densité réalisé par hydrolyse et condensation du tétraéthoxysilane (TEOS) en présence d'un tensioactif cationique. Ils ont établi en 1997 que ce travail constituait la première synthèse d'un matériau silicique mésoporeux.

Ce n'est qu'à 1992 que les chercheurs de la Mobil Oil Corporation ont réalisé des études détaillées pour la synthèse et la caractérisation d'une nouvelle famille de matériaux silicatés inorganiques mésoporeux, appelés M41S, dont les silices MCM (Mobil Composition of Matter) font partie.[31]

I.2.3 Définition :

Les matériaux poreux sont des solides qui contiennent des pores dispersés dans leurs charpente, les pores peuvent être ouvert en reliant à l'extérieur du matériau ou fermé isolés de l'extérieur, la porosité fournit au matériau une plus faible densité et propriétés plus élevées de surface comparée aux matériaux denses [32]

Les matériaux poreux sont une classe de matériaux qui sont définis par leur taille de pores selon la classification de l'union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) (Sing 1985) qui a défini trois types de matériaux selon le diamètre de leurs pores (Figure II.1): [33]

Les microporeux : $\Phi \leq 2$ nm zéolite : ZSM-5, Ω , β , MCM-22, stilbite , chabazite• mordenite.....

Les mésoporeux : $2 \text{ nm} < \Phi < 50 \text{ nm}$ M41S, SBA-x

Les macroporeux : $\Phi > 50 \text{ nm}$ céramique, gel de silice, résine

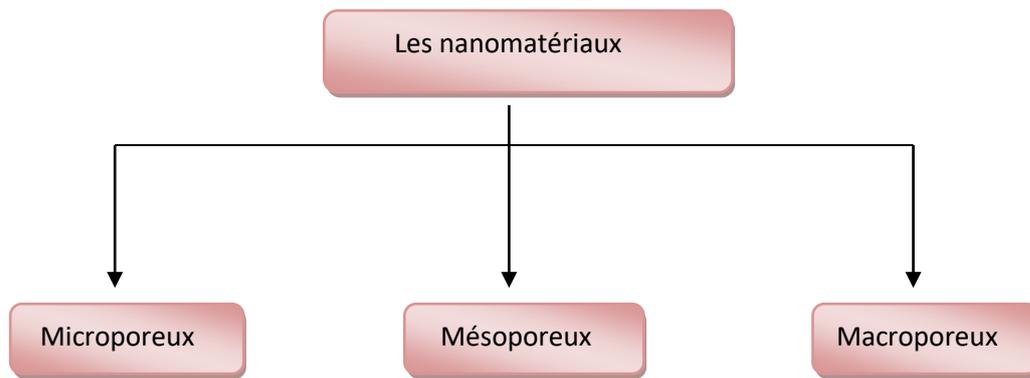
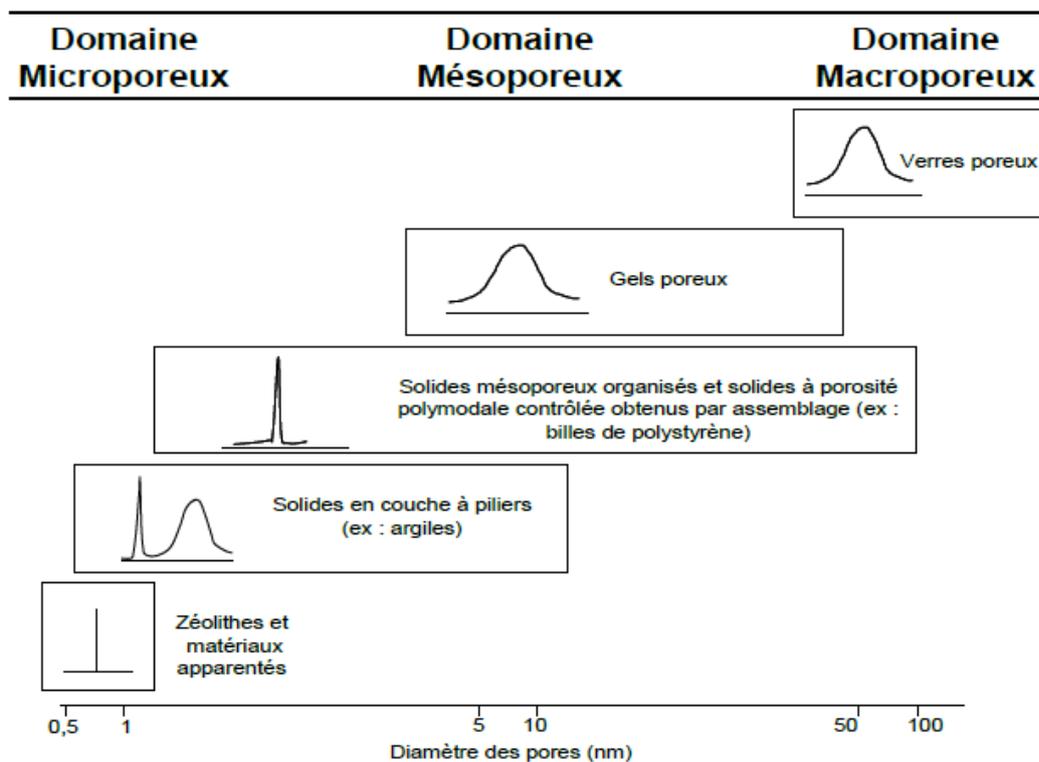


Figure I.6 Distributions des pores des trois classes de matériaux selon l'IUPAC.



FigI.7 Principales familles de solides poreux et leur distribution en taille de pore [34]

Les matériaux microporeux (les zéolithes) sont à base de silice et d'aluminium, ou d'alumino-phosphates. À l'opposé, les matériaux macroporeux ont des diamètres de pore supérieurs à 50 nm. Cette classe inclue notamment des silices poreuses, des verres, des gels, ...etc. Entre ces deux classes, les matériaux mésoporeux qui ont des diamètres de pores situés entre 2 et 50 nm. Il existe des matériaux mésoporeux à base d'oxydes métalliques, des

métaux nobles, des alumines, des carbones, des polymères, et bien entendu, des silices amorphes. La classe des matériaux mésoporeux nécessitent un grand intérêt, dû à leur propriétés structurales et texturales, dans divers domaines tel que la catalyse, l'adsorption, la chromatographieect.[35]

I.2.4 Généralité sur le MCM-41

Le MCM est un système idéal pour étudier les fluides confinés, et est ainsi largement utilisé pour des études fondamentales[36] [37] Un des membres de cette série et qui est le plus étudié, est le MCM-41. Cet énorme intérêt pour le MCM-41 est basé sur sa structure simple, régulière et modulable. Ce silicate présente un arrangement unidirectionnel hexagonal de pores cylindriques. Le diamètre des pores cylindriques peut être ajusté dans une gamme de 2 à 10 nm. Ce matériau mésopore est en effet obtenu par condensation de silice amorphe (SiO_2) dans l'eau assistée par l'auto assemblage de micelles d'un tensioactif[38]

La géométrie de la porosité obtenue résulte alors de l'empreinte de la phase hexagonale cristal-liquide du surfactant qui joue le rôle de structurant.

Les MCM-41 qui présentent un réseau hexagonal régulier de pores avec une taille de pores bien définie et une surface spécifique très élevée excèdent souvent $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ et une haute stabilité chimique et thermique, ont été les plus étudiés et utilisés.

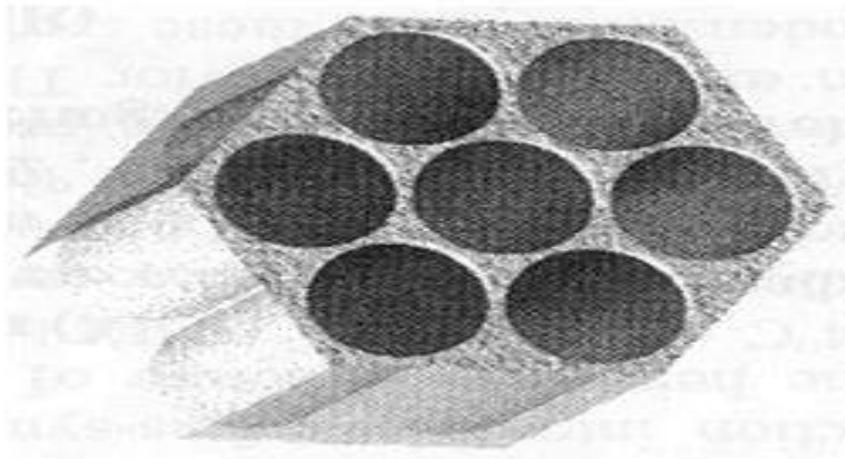


Figure I.8 Représentation schématique de MCM-41

I.2.5 Les principaux matériaux mésoporeux

Les matériaux de type M41S ont été à l'origine préparés dans des conditions basiques. Mais ces synthèses ont été étendues ultérieurement aux conditions acides menant à des matériaux mésoporeux de diverses symétries et de propriétés différentes, tels que la famille de matériaux de type SBA-15 et SBA-16 de symétries hexagonales et cubiques respectivement. Des

conditions neutres ont été utilisées pour préparer des matériaux mésoporeux en utilisant les amines primaires non ioniques pour la synthèse, exemple du MSU (Michigan state University) matériau hexagonal désordonné et du HMS (**H**exagonal **M**esoporous **S**ilica) les silicates mésoporeux principaux et les symétries correspondantes sont récapitulés dans le **Tableau I.5**. [9]

Tableau I.5 Les principaux matériaux mésoporeux [39] .

Code	Dimensionnalité, ordre et groupe spatial	Type de surfactant	Milieu	Diamètre des pores (nm)
MCM-41	2D hexagonal (<i>P6mm</i>)	Cationique	Basique	3.70
MCM-48	cubique (<i>Ia3d</i>)	Cationique	Basique	3.49
FSM-16	2D hexagonal (<i>P6mm</i>)	Cationique	Basique	2.80
MSU	hexagonal (désordonné)	Neutre	Neutre	3.1-5.80
MSU-G	Lamellaire	Cationique	Neutre	3.20
SBA-1	cubique (<i>Pm3n</i>)	Cat/anionque	Acide	2.00
SBA-2	3D hexagonal (<i>P63/mmc</i>)	Gemini	Acide	2.22
SBA-3	2D hexagonal	Cat/anioique	Acide	2.77

	<i>(P6mm)</i>			
SBA-11	cubic (<i>Pm3m</i>)	Copolymère	Acide	2.50
SBA-15	2D hexagonal <i>(P6mm)</i>	Copolymère	Acide	7.80
SBA-16	cubic (<i>Im3m</i>)	Copolymère	Acide	5.40
KIT-1	hexagonal (désordonné)	Neutre	Basique	3.52
HMS	hexagonal (désordonné)	Neutre	Neutre	2.80
HMM	3D hexagonal <i>(P63/mmc)</i>	Cationique	Basique	2.70

I.2.6 Mécanisme De formation :

La grande ressemblance des structures finales avec les phases cristallines observées dans les solutions des tensioactifs purs donne la formulation du mécanisme (LCT) où la silice polymérisée sur la surface des phases liquides cristallines formées par l'agrégation du tensioactif [40].

Cependant, les chercheurs n'ont toujours pas pu expliquer le fait que la synthèse des matériaux mésoporeux soit réalisée avec des concentration faibles pour la formation des cristaux liquides [41].

Cependant, un mécanisme alternatif a été proposé sous différents modèles, il suggère que l'interaction entre les silicates et les tensioactifs agit comme une force qui conduit à la formation de structures qui déterminent la nature finale des matériaux mésoporeux.

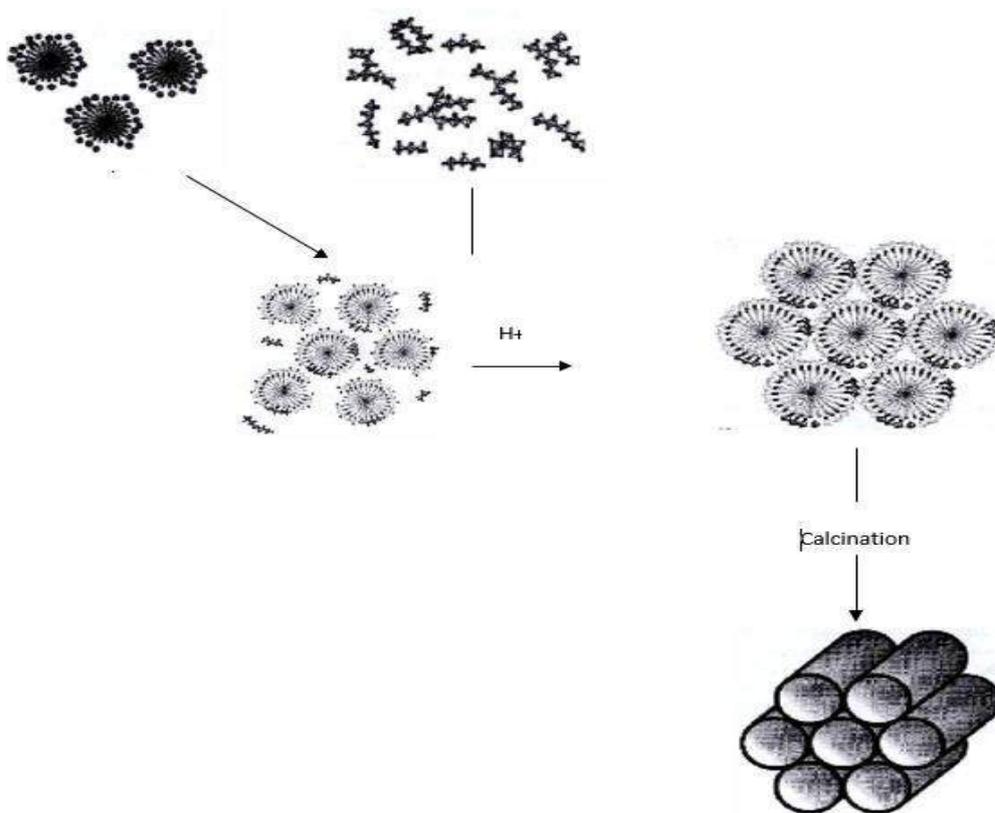


Fig I.9 Schématisation du mécanisme de formation selon [42]

I.2.7 Synthèse des matériaux mésoporeux[43] :

Les premiers matériaux mésoporeux ont été préparés à partir de micelles de tensioactifs cationiques, les sels d'ammonium quaternaires $C_nH_{2n+1}N+(CH_3)$ (avec $8 < n < 18$) et font partie de la famille des MS41. Trois structures silicatées appelées MCM (Mobil Crystalline Materials) ont été synthétisées à partir de micelles de $C_{16}H_{33}N(CH_3)Br$ (CTABr) en modifiant la quantité d'espèces inorganiques par rapport au tensioactif. Les canaux des matériaux MCM-41 sont arrangés selon une symétrie hexagonale, les MCM-48 selon une organisation cubique et les MCM-50 selon un arrangement lamellaire

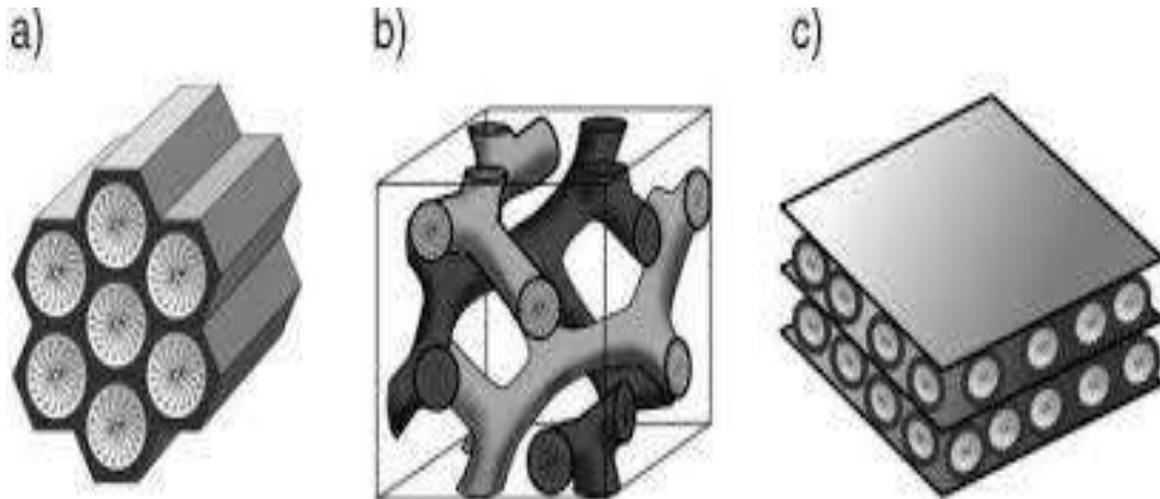


Figure I.10 :structure des matériaux mésoporeux . [43]

- a) **MCM-41** Structure hexagonale avec des pores unidimensionnels.
- b) **MCM-48** Structure cubique avec un système de pores tridimensionnel.
- c) **MCM-50** Structure lamellaire

I.2.8 Procédure de Synthèse :

D'une façon générale, lors de la synthèse des matériaux mésoporeux, quatre éléments majeurs sont utilisés :[44]

- a) Une molécule tensioactive (agent structurant) anionique, cationique, non-ionique ou neutre pour diriger la structure finale du matériau :
- b) Une source de silice (silice fumée, silicate de sodium, TEOS...).
- c) Un solvant (eau, éthanol...).
- d) Un catalyseur acide, basique ou neutre selon la synthèse désirée.

La formation du matériau mésoporeux peut être expliquée de la manière suivante [45], les molécules tensioactives comprennent une tête chargée positivement, négativement ou neutre, très hydrophile, et une longue chaîne hydrophobe. Lorsque les solutions contenant les molécules tensioactives et la source de silice sont mélangées, trois types d'interaction peuvent

avoir lieu organique-inorganique, organique-organique, inorganique inorganique, afin de minimiser l'énergie libre du système, on observe :

- a) La formation d'une interface organique-inorganique (échange d'ions),
- b) L'organisation des micelles organiques entre elles de façon à former une structure cubique, hexagonale ou lamellaire ... etc. et La condensation de la phase inorganique.

I.2.9 L'architecture structurale interne du vide :

l'espace contrôle potentiellement les propriétés physiques et chimiques; comme la réactivité, thermique et la conductivité électrique, ainsi que la cinétique de nombreux processus de transport. La caractérisation des matériaux poreux a donc été d'un grand intérêt pratique pour nombreux domaines, notamment la catalyse, l'adsorption, la purification, la séparation, etc., où Les aspects essentiels pour de telles applications sont l'accessibilité des pores, la distribution de taille de pore étroite (PSD), une surface spécifique relativement élevée et des tailles de pores facilement ajustables.

Les solides poreux commandés contiennent un système de pores régulièrement disposé , et on souhaite pour concevoir des matériaux avec différents pores cylindriques, en forme de fenêtre, sphériques ou en fente formes et tailles. Les zéolithes synthétiques et les matériaux poreux associés appartiennent au groupe des microporeux ordonnés et ont été utilisés à grande échelle dans le commerce .

Cependant, les zéolithes présentent des limitations importantes en termes de transfert de masse en raison de leur microporosité.

Ainsi, les tentatives pour augmenter la taille des pores de la zéolite, diminuer la taille des cristallites, introduire systèmes mésopores supplémentaires et d'agrandir la taille des pores dans la plage des mésopores le maintien de la densité PSD et de la régularité des pores est un domaine de recherche intense.

Les matériaux mésoporeux sont connus depuis longtemps, mais leurs applications possibles ont été fortement restreint car ils possèdent une grande hétérogénéité dans la taille des pores avec irrégulière arrangements. [46]

I.2.10 Les tensioactifs :

Un tensioactif est une molécule qui contient une tête hydrophile et une queue hydrophobe. Suivant la nature de la tête polaire, il existe quatre familles de tensioactifs :

Les tensioactifs anioniques, avec une tête polaire chargée négativement et un contre-ion de charge positive.

Les tensioactifs cationiques, avec une tête polaire chargée positivement et un contre-ion de charge négative, ce sont généralement les sels d'ammonium quaternaire [47], le CTAB molécule utilisée par les chercheurs de la firme Mobil pour la synthèse des matériaux mésoporeux de type M41S.

Les tensioactifs non-ioniques, avec une tête polaire ne portant pas de charge, sans contre-ion associé.

Les tensioactifs zwitterioniques, avec une tête polaire portant deux charges compensées entre elles, sans contre-ion associé. En raison de ce caractère amphiphile, les tensioactifs peuvent s'arranger en réseaux de « supermolécules ».

Dans l'eau, les groupes de la tête hydrophile forment la surface extérieure et les queues hydrophobes pointent vers le centre. Par ailleurs, l'étendue de la micellisation, les formes des micelles et leur agrégation en cristaux liquides dépendent de la concentration en tensioactif. Un diagramme de phase schématique pour un tensioactif cationique dans l'eau est présenté à la (Figure I.2.5).

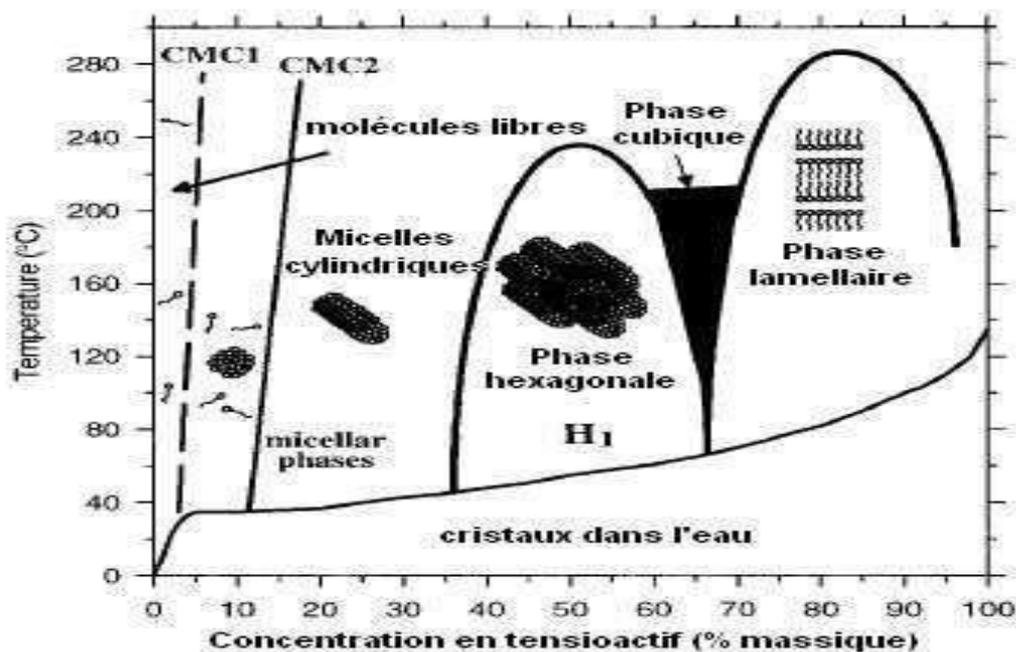


Fig I.11 Diagramme de phase du CTAB dans l'eau [48]

I.2.11 Chimie de surface :

La surface du solide SiO_2 est constituée de deux types d'atomes silicium les ponts siloxanes Si-O-Si et les groupements silanols Si-OH . Ce sont ces derniers qui pourront être à l'origine d'interactions et/ou de réactions chimiques (greffage) entre les particules de silice et des chaînes de polymères déjà formées, ou des composés possédant une fonction réactive vis-à-vis des silanols. Dans des conditions particulières, les ponts siloxanes peuvent être "activés", ce qui leur confère alors une certaine réactivité. De plus, en contact avec l'atmosphère ambiante, la surface de silice se recouvre de plusieurs couches d'eau. Selon [49], la quantité d'eau adsorbée serait de 2.5 à 4 molécules d'eau/nm². Mais cette valeur varie en fonction du type de silice étudié, d'un prétraitement thermique éventuel et surtout de l'état d'hydroxylation de la surface.

Ces molécules d'eau sont liées entre elles par liaisons hydrogène et constituent un réseau sur la surface de silice. La déshydratation de la surface a lieu à partir de 120°C pour les molécules faiblement liées et à partir de 200°C pour la couche en interaction forte. Au-delà de 450°C, les groupements silanols se condensent pour former des liaisons siloxanes et aluxane en libérant une molécule d'eau c'est la déshydroxylation. Cependant cette condensation est lente. En effet, il faut atteindre des températures proches de 1100°C pour que leur disparition soit totale [48].

I.2.12 Groupements chimiques présents en surface :

L'étude de la surface de la silice consiste essentiellement à déterminer la nature et la répartition des fonctions silanols, ainsi que la quantité d'eau physisorbée sur la surface. Pour une silice donnée, le nombre maximum de silanols superficiels dépendra non seulement du nombre d'atomes de silicium par unité de surface, mais également du nombre de groupements hydroxyyles susceptibles d'être portés par un atome de silicium. Hormis les ponts siloxanes Si-O-Si , on distingue trois types de groupements silanols de surface (**Figure I-7**) qui posséderont des réactivités différentes [50] [51]

les groupements silanols isolés ou libres, pour lesquels l'atome de silicium forme trois liaisons covalentes avec des atomes d'oxygène de coeur et une quatrième avec un hydroxyle de surface.

les groupements silanols vicinaux ou pontant, où deux fonctions hydroxyyles liées à des atomes de silicium différents sont suffisamment proches pour interagir par liaisons hydrogène.

les **groupements silanols géminés**, où deux fonctions hydroxyles sont liées à un même atome de silicium. Ils sont alors trop proches pour établir entre eux une liaison hydrogène. Ces silanols sont minoritaires[52].

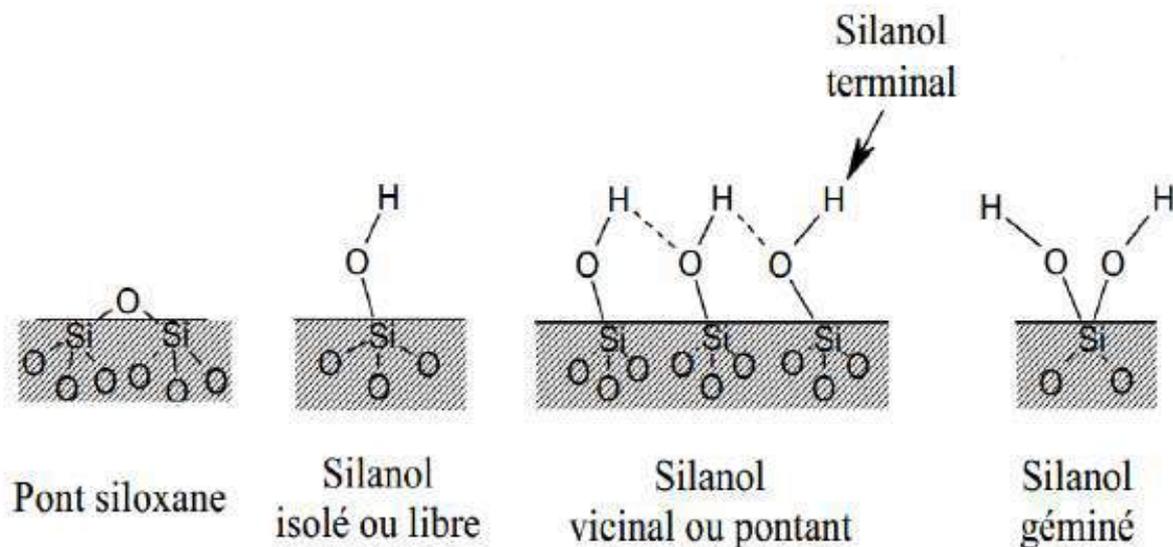


Fig I.12 Différents groupements en surface de la silice.

I.2.13 Fonctionnalisation

La fonctionnalisation d'une silice consiste en la modification de sa surface par l'introduction d'un groupement organique, afin de modifier de manière contrôlée ses propriétés chimique et physique.

La fonctionnalisation permet de générer de nouveaux matériaux aux propriétés choisies et constitue un enjeu majeur dans de nombreux domaines d'application, comme nous l'expliquerons plus tard.

La surface des silices est constituée de deux formes de silicium : les ponts de siloxane (**Si-O-Si**) et les groupements silanol (**Si-OH**). De par leur caractère hydrophobe et leur faible réactivité, les groupements siloxane sont très peu impliqués dans la réactivité de la silice. Ce sont les groupements silanol qui conditionnent la réactivité de la silice et interviennent dans les procédés de fonctionnalisation de la silice.

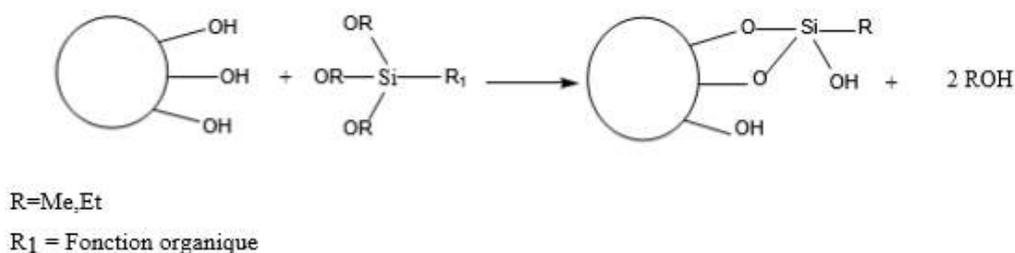


Fig I.13 Modification de la surface de la silice par greffage à partir d'alkoxysilanes

Grâce à cette réactivité et au choix du groupement organique que l'on veut lier à la surface de ces silices, on peut coupler les propriétés physiques de la matrice silicique aux propriétés chimiques spécifiques des molécules organiques choisies. Ainsi cette association permet d'obtenir des matériaux hybrides inorganiques-organiques possédant une certaine stabilité, rigidité, porosité et une réactivité spécifique à des applications recherchées. Cependant, pour répondre à certaines applications (l'adsorption ou la catalyse par exemple), ces matériaux doivent être modifiés (fonctionnalisés) en surface afin de contenir des sites spécifiques d'adsorption, acido-basique ou rédox.

Il existe plusieurs types de modification de surface tels que le greffage ou l'incorporation Al [53], B [54], Cu [55], Il existe aussi l'échange par les métaux de transitions pour effectuer les réactions d'oxydo-réduction [56], [57] ou bien la fonctionnalisation par des molécules organiques qui contiennent des sites acides ou des sites adsorbants (**Figure I.2.8**).

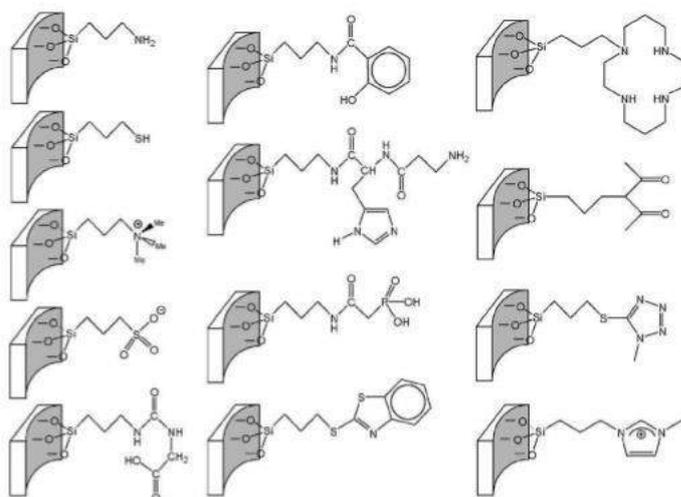


Fig I.14 Quelques exemples sur la fonctionnalisation des matériaux mésoporeux par des groupements organiques [58].

I.2.14 Application :

Les industriels se servent de ces matériaux comme tamis moléculaires, échangeurs d'ions, catalyseurs, adsorbants de gaz. Les zéolithes sont par exemple utilisées comme catalyseur dans le craquage du pétrole et le raffinage des huiles lourdes.

Ils sont aussi utilisés dans le domaine des matériaux de construction comme le béton ou le bois, mais aussi les sols, ils sont des matériaux poreux désordonnés. L'étude de leur porosité des échelles microscopiques aux macroscopiques permet à la fois le développement de nouveaux matériaux de construction, la sécurisation du stockage des déchets nucléaires, la faisabilité du stockage souterrain de CO₂ et l'optimisation énergétique des habitats. [59]

Chapitre II

Techniques d'analyses

II. Les techniques de caractérisation

II.1 Introduction :

La compréhension des matériaux est fortement associée à l'évolution des techniques de caractérisation [60] Il est bien évident de caractériser la structure et la texture des solides synthétisés par différents techniques tels que la diffraction des rayons X, IR, ainsi d'autre technique d'analyse comme absorption atomique et ICP pour éclaircir les côtés sombres de ces matériaux tel que leur mécanisme de synthèse, Les techniques de caractérisation peuvent être considérés comme direct (DRX) ou indirect(comme mesure de pH par exemple)[28]Les outils de caractérisation les plus classiques ont été sans contexte la DRX ,les isothermes d'adsorption à l'azote (ou adsorption d'autres molécules) pour les mesures de surface ou de porosité. [61]

II.2 Diffraction rayons x (DRX) :

Par définition la diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Le principe général de celle-ci consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à suivre l'intensité de ces rayons qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace.les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maximums dans certaines directions ; on parle alors du phénomène de diffraction. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau ; les résultats sont représentés sur des diffractogrammes. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg : [62]

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad \text{eq II.1}$$

n : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.

λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm)

d : distance entre les plans réticulaires d'une même famille désigné conventionnellement par les indices de Miller $h, k, l(\text{\AA})$.

θ : angle de diffraction.

La valeur de d_{hkl} dépend du paramètre de la maille et de mode de réseau.

Loi de BRAGG :

Les électrons sous l'action du champ électrique de l'onde électromagnétique incidente, sont mis en vibration et se comportent comme étant des oscillateurs.ils émettent ainsi un rayonnement de même longueur d'onde dans l'espace environnant.les ondes diffusés donnent ,par interférences, des pics de diffraction dans des directions bien déterminées [63]

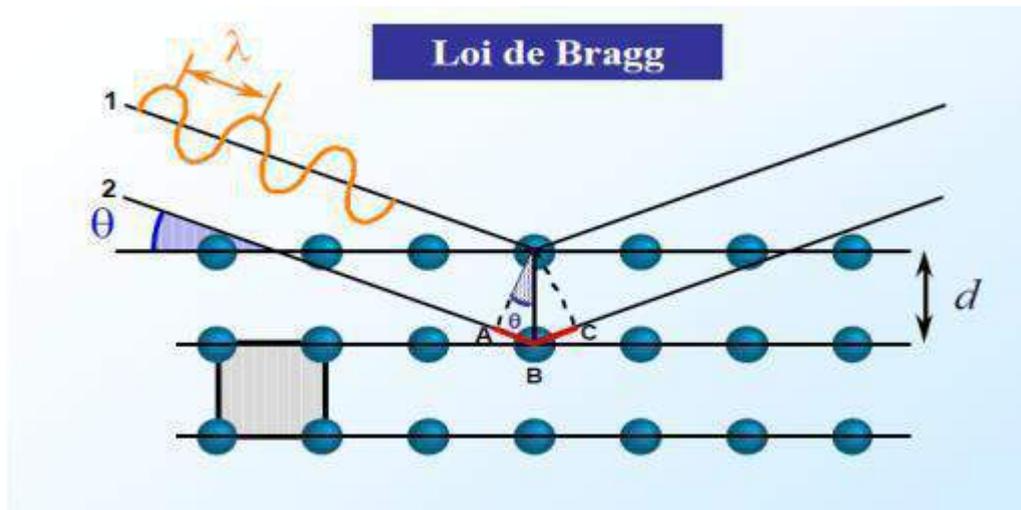


Fig II.1 Principe de la loi de Bragg [33]

L'épaisseur des parois silicatées (b_p) est exprimée par la relation suivante :

$$b_p = a_o - D_p \quad \text{eq II.2}$$

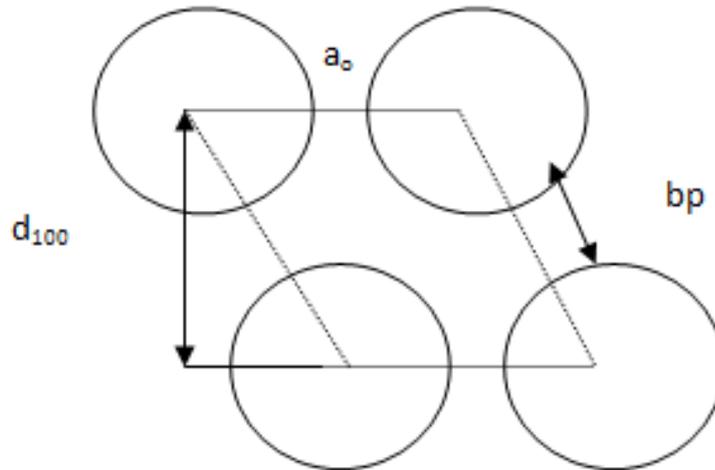


Fig II.2 Représentation schématique de l'arrangement hexagonal des canaux de MCM-41. [55]

1. **d_{100}** = Distance inter réticulaire.
2. **a_0** = Paramètre de maille.
3. **bp** = Epaisseur des parois

Appareillage :

La source de rayons X est généralement une plaque de cuivre (ou chrome ou cobalt) appelée anticathode. Les rayonnements ($K\alpha$ et $K\beta$) sont produits par bombardement de l'anticathode par des électrons, eux-mêmes émis et accélérés par l'application d'une tension électrique entre la source d'électrons (filament de tungstène par exemple) et l'anticathode. Ces rayons X, avant d'atteindre l'échantillon, peuvent être traités par un monochromateur, ce qui a pour effet de ne conserver qu'une seule longueur d'onde du faisceau initial, au détriment de l'intensité du signal reçu par le détecteur. Lorsqu'ils arrivent sur l'échantillon, ils sont réfléchis et diffractés vers un détecteur. Cela permet d'obtenir un diffractogramme, qui est une fonction $I = f(2\theta)$, où I est l'intensité, et θ l'angle du faisceau incident avec l'échantillon [64]

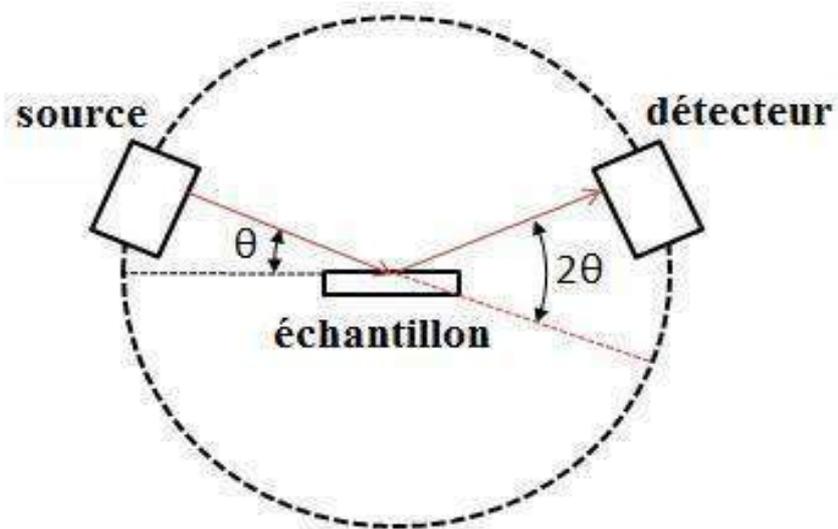


Fig II.3 Schéma simplifié d'un diffractomètre à rayons X.[65]

II.3 Spectrométrie de fluorescence X

C'est une méthode d'analyse qui permet la caractérisation et la quantification des éléments présents dans un échantillon à grande échelle (plusieurs cm^2).

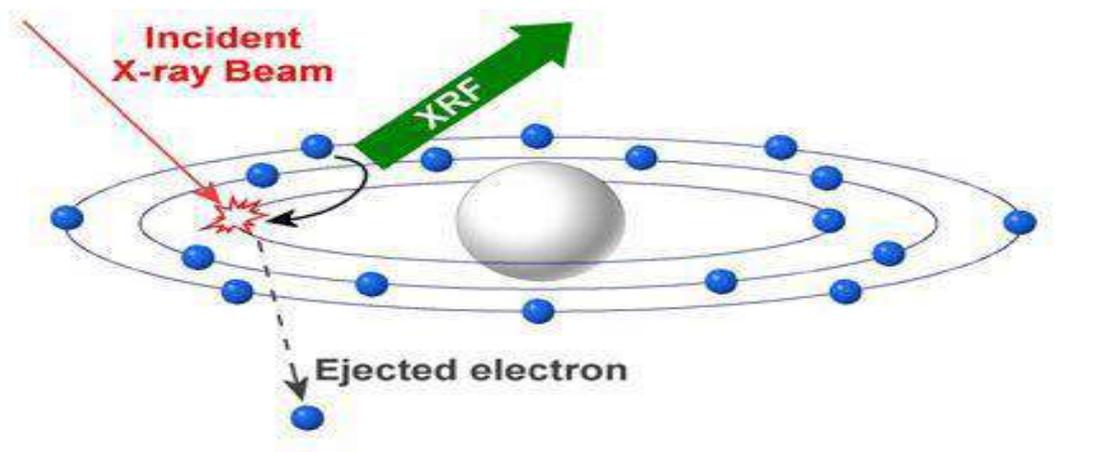


Fig II.4 Représentation schématique de principe de XRF [33]

Certains rayons X interagissent avec les électrons des couches K et L dans l'échantillon ce qui provoque leur éjection. Les trous créés dans la couche K (ou L) sont immédiatement remplis par les électrons tombant des couches externes L, M ou N. Chaque

transition électronique émet un rayon X caractéristique (photon de fluorescence) dont l'énergie est égale à la différence d'énergie entre deux couches d'un élément particulier.[33]



Fig II .5 appareil d'analyse XRF

II.4 Spectrométrie infra rouge :

Cette technique est basé sur la mesure d'intensité d'un rayonnement IR avant et après passage dans l'échantillon [66]

La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier est une des méthodes les plus couramment utilisées pour l'identification des groupements fonctionnelles des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles.

Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Dans cette technique, les énergies mises en jeu sont principalement les énergies vibrationnelles. Pour qu'une vibration donne lieu à une absorption, elle doit posséder un moment dipolaire permanent. L'intensité absorbée est d'autant plus grande que la variation du moment dipolaire est grande. Cette analyse permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans un matériau.

Les vibrations moléculaires absorbant un rayonnement IR sont classées en deux catégories. Il existe les vibrations d'élongation (symétriques et asymétriques) et les vibrations de déformation angulaire (rotation, cisaillement, balancement et torsion).[67]

II.5 Spectrophotométrie UV-Visible :

La spectrophotométrie UV- visible est une technique d'analyse quantitative, qui permet de mesurer la concentration d'une solution, selon le principe d'absorption de la lumière par les molécules ou ions d'un échantillon à chaque longueur d'onde des bandes ultraviolettes et visibles du spectre électromagnétique, cette absorption provoque une transition électronique d'un niveau d'énergie plus bas, état stable (correspondant à une orbitale liante σ ou π ou non liante n) à un niveau d'énergie plus élevée ou état excité (celui d'une orbitale anti- liante σ^* ou π^*). On peut schématiser ces transitions comme suit :

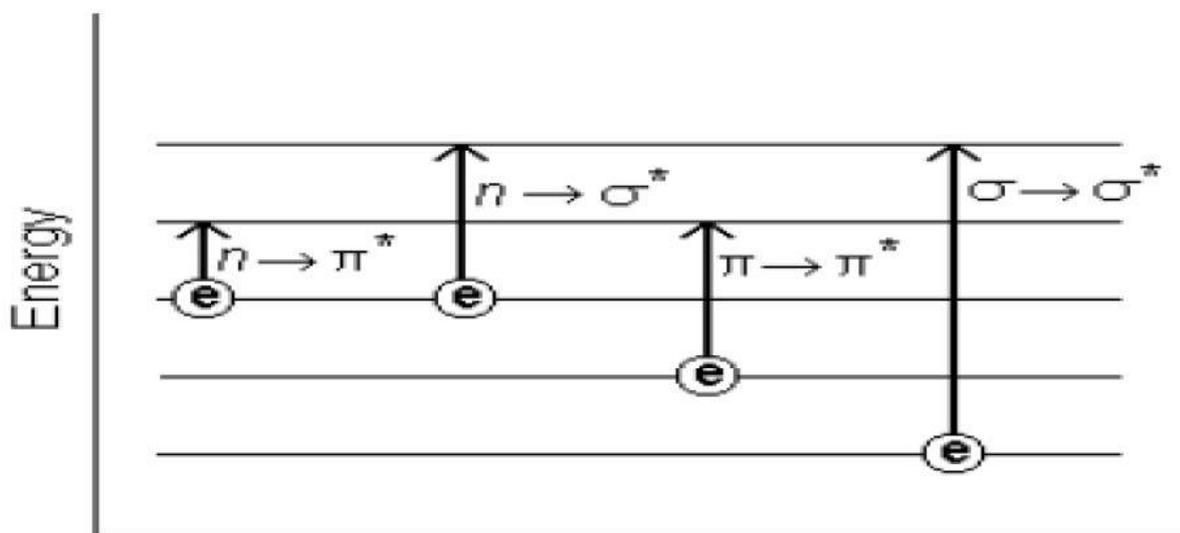


Fig II.6 schéma des transitions électroniques en fonction de l'énergie

Lorsque la molécule reçoit un rayonnement ultraviolet (ou visible), et qu'elle peut l'absorber, son énergie interne augmente en tant qu'énergie électronique. Cette dernière étant en effet généralement très supérieure aux énergies de vibration ou de rotation qui relèvent du domaine infrarouge. L'absorption a alors pour effet de faire passer de l'état fondamental à un état excité des électrons σ ou assurant les liaisons à l'intérieur de la molécule [68,69].

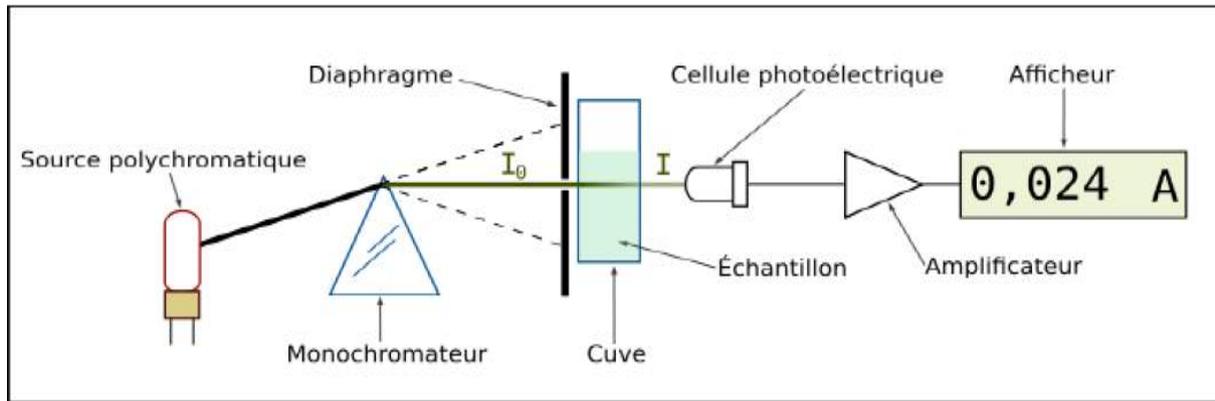


Fig II.7 principe du spectrophotomètre UV-Visible

Dans le cadre de ce travail l'analyse effectuée était quantitative et quantitative au domaine de l'uv -visible avec un spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU UVmini-1240.



Fig II.8 spectrophotomètre UV-Visible.

Chapitre III

Etude expérimentale

III.1 Introduction :

Les argiles sont des roches constituées d'une variété de minéraux très fins, plus ou moins bien définis, et dont la forme est généralement aplatie. Ils sont constitués par des minéraux spécifiques dits : argileux, mais on trouve aussi des espèces dont les plus fréquentes sont la silice, des silicates non phyllithe, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des carbonatés alors notre travail est basé sur ce matériau à fin de réaliser la synthèse d'un nouveau matériau mésoporeux qui est le MCM-41

III-2-Extraction de silice et d'aluminium

Nous avons utilisé l'argile de saida en tant que un précurseur, pour cela nous allons adopter un processus de fusion qui subit à mélanger cette argile avec d'hydroxyde de sodium dans un rapport en poids. L'argile fusionnée a été refroidie à la température ambiante pendant une nuit puis mélangé avec de l'eau dans un rapport pondérale, ensuite mis sous agitation pendant plusieurs heures à température ambiante. Deux phases ont été obtenues après centrifugation(3000 tours min^{-1}). Une phase solide qui est appelé résidus et une phase liquide appelé surnageant.

III.3 Synthèse de MCM-41 :

La synthèse du matériau s'est faite avec les réactifs suivants :

- Hydroxyde de sodium NaOH 98% (Ridel-Dehean)
- Cétyltriméthylammonium bromure ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$; CTABr, Aldrich ; 99%) comme tensio-actif.
- Ammoniac (NH_3 , 25%).
- Eau distillée avec le rapports 1/6
- Acide sulfurique (H_2SO_4 , 98 %).

La synthèse du MCM-41 est effectuée en milieu basique à partir d'une solution aqueuse contenant : le tensioactif cationique, et la source de silice de rapport du filtrat 1/6 ,celle-ci est réalisée en trois étapes :

- Dissolution de CTABr dans l'eau distillée.
- L'addition goutte à goutte de surnageant au mélange précédant poursuivi de quelques gouttes d'ammoniaque jusqu'à l'obtention d'une brusque précipitation des espèces

silicique, le gel obtenu est ensuite placé dans l'étuve à 100°C pendant 48h.

- La suspension contenant la mésophase est refroidie, le solide blanc filtré sur Buchner et lavé abondamment à l'eau distillée. Le solide est encore séché à l'étuve. Puis une partie est calcinée au tube à l'air à 550° C pendant 6h.

III.4 Fonctionnalisation de nanomatériau par un groupement organique :

III.4.1 Introduction :

Les silices mésoporeux sont des supports de choix pour y introduire des groupements organiques fonctionnels grâce à leurs taille de pore, surface spécifique et leur volume poreux. la modification de ces mésoporeux permet d'adapter les propriétés de surface on vu de nombreuses applications telles que la catalyse [70], l'élimination des métaux lourds.

La fonctionnalisation de la surface des mésoporeux par des groupements organiques peut être réalisée suivant deux méthodes :

III.4.2 Fonctionnalisation post-synthèses:

Cette méthode est une réaction de silanisation qui fait greffait les silanole de surface (Si-OH) un compose organique soit organo-silane est une chaine carbonée terminie par un groupement hydrophope (-CH₃ , CF₃ ,phynille , SH ... ect) Ou hydrophile(NH₂). [71]

III.4.3 Fonctionnalisation par Co-condensation:

C'est une voie direct de griffage des mésoporeux. C'est une méthode qui permet de sarmenté la rectification de greffage post-synthèse comme la limitation on nombres de silanole réactive et les problèmes de diffusion de griffant. Cette fonctionnalisation présent l'avantage par rapport au griffage post-synthèse qui permet d'évité le problème de blocage des pores et elle présent aussi des inconvenant comme il est impossible d'éliminer l'agent structurant pour libéré la porosité du matériau par calcination [72].

Les premiers travaux dans ce cadre on été réalisée par les chercheurs de mobil on 1992 [67] ils ont grifféle triméthylechlorosilane TMS dans les pores des mésoporeux comme MCM-41 d'autre équipe on réalisée des réactions de sililation sur les MCM-41 par TMS afin de couvrir la surface de matériaux par ailleurs ils ont réussi à griffer MCM-41 on utilisant l'hexaméthéyldisilazane. [73]. L'objectif de notre travail est de fonctionnaliser notre MCM-41 on utilisant le griffage post-synthèse par un groupement soufré afin de rendre le matériau hydrophobe, le griffage à donc été réalisée sur notre MCM-41 (1/6) calciné et non calciné.

Notre choix de griffant utilisée dans notre travail est l'huile de l'absinthe qui est très efficace pour extraire les métaux lourds.(Zn,Fe, Cu,.....) cette molécule elle était synthétisée par un groupe de recherche de département de chimie sous la responsabilité de docteur N.Ghali de l'université de saïda.

III.4.4 l'absinthe :

III.4.4.1 Définition :

L'absinthe est un petit arbuste vivace au porte touffu de couleur verte cendrée pouvant atteindre 1m de haute elle est origine d'Europe mais pousse également en Asie et en Afrique .[74]

Absinthe appartient à la famille de astéracées, la famille la plus importante des plante a fleures et la plus répandue dans le monde avec ses 15000 à 20000 espèces .[75]

Cette plante est connue aussi sous déférents autres noms tel que: absinthe, grande absinthe, aluyme, armoise, absinthe suisse, armoise amère, herbe aux vers.

II.4.4.2 Description :

L'absinthe est petit arbuste vivace de couleur vert cendrée, pouvant atteindre 1m de hauteur, la tige est de couleur vert argent, droite, cannelée, ramifier et très feuillée, les feuilles sont alternes, gris verdâtre sur le dessus et presque blanche et soyeuses sur le dessous. Les feuilles basilaires mesurent jusqu'à 25cm de long et sont longuement pétiolée .Les feuille caulinaires sont brièvement pétiolée moins divisé. Les feuilles au sommet peuvent même être simples et sessiles.

III.4.4.3 Nomenclature et Taxonomie :

Nom scientifique : artemisia absinthium 1

Nom anglais : absinthe worm Wood

Famille : asteraceae asteracées

Règne : plantae

Division : magnoliophyt

Ordre : asterales

Partie utilisée : feuilles essentiellement récoltés en été, fleurs et racines mises à sécher dans une pièce sombre ou en four 35C° environ on extrait de huile essentielle des feuilles de

couleurs jaune ou parfois verte à odeur identique à celle de la plante et à saveur sans amer turme . [76]

III.4.4.4 Composition chimique :

Absinthe est un composées d'un nombre de produit chimique parmi les quels les acides maliques, les acides succinique, l'acide ascorbique, les flavonoïdes, les tanins, les résine .[77]

Tableau III.1 composition chimique d'huile essentielle d'*A. absinthium*

Pic N°.	Composant ^a
1	α -Thujene
2	Linalool
3	α -Thujone
4	Camphor
5	Borneol
6	Terpinen-4-ol
7	α -Terpineol
8	α -Cubebene
9	β -Bourbonene
10	<i>trans</i> -Caryophellene
11	Copaene
12	α -Caryophellene
13	Germacrene D
14	γ -Amorphene
15	Caryophellene oxide
16	NerylIsovalerate
17	β -Eudesmol
18	α -Cadinol

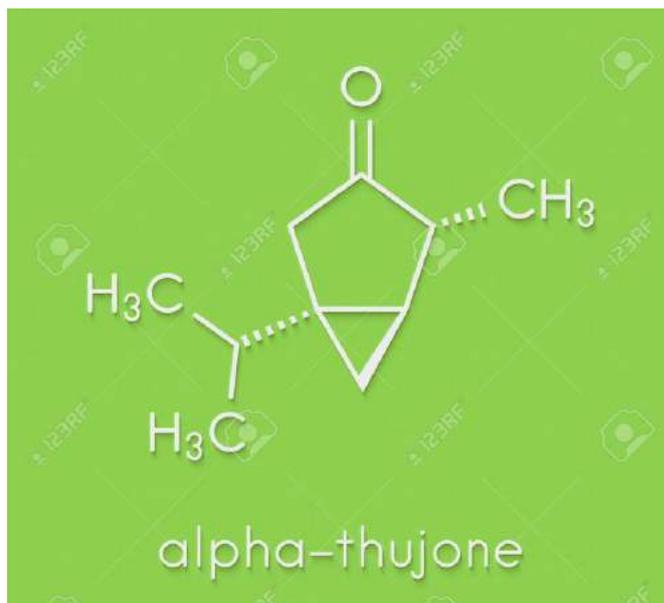


Figure III.1 structure chimique de la molécule organique griffée (absinthe)

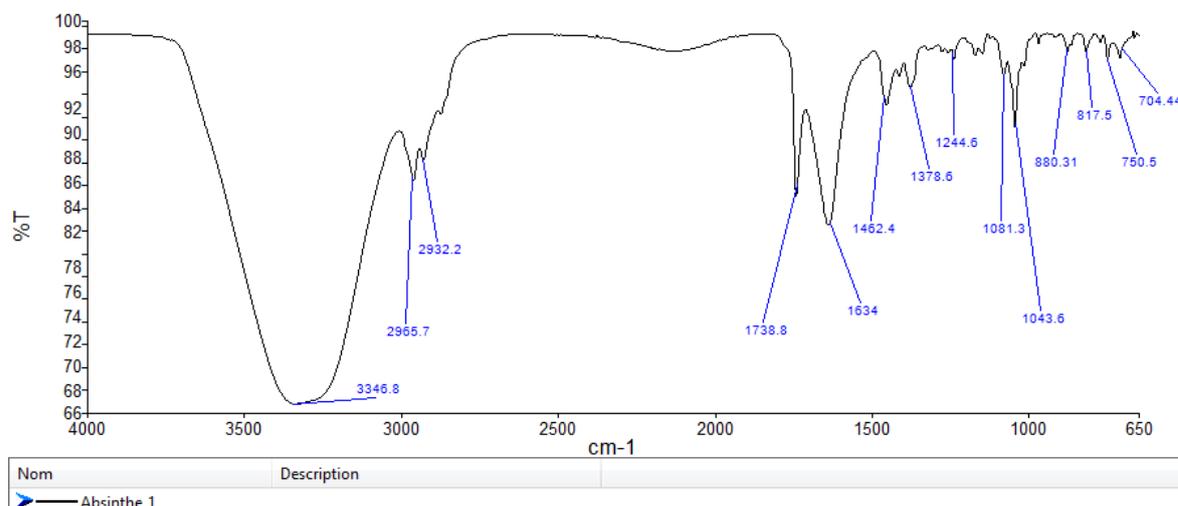


Figure III.2 Spectre IR de la molécule organique griffé (absinthe)

La Figure III.2 montre le spectre de l'IR de la molécule de l'absinthe on remarque une bande assez large vers 3345 cm^{-1} qui correspond au groupement hydroxyle (OH)

Les bandes vers 2935 cm^{-1} 2965 cm^{-1} correspondent aux vibrations (CH), 1738 cm^{-1} et 1634 cm^{-1} présentent le mode de vibration de déformation des molécules d'eau adsorbé Les bandes

vers 1462cm^{-1} et 1378cm^{-1} et 1244cm^{-1} correspondent à la déformation angulaire des liaisons C-H.

III.4.5 Mode opératoire du griffage :

Le griffage se fait en deux étapes principales :

La première étape est pour 1g de notre matériau mésoporeux synthétisé on l'introduit dans 50 ml de toluène après avec 2ml de solution de l'absinthe, plus une agitation jusqu'à dessèchement total à 60°C , La deuxième étape est un lavage avec toluène et l'éthanol et finalement avec l'eau distillée 3 fois. Séchage à 60°C après broyage pour avoir le matériau griffé.

III.5 Application de MCM-41 :

III.5.1 Introduction :

L'objectif de notre travail est de récupérer la quantité de Fer (solution de Nitrate de Fer) par une technique chimique telle que l'Adsorption sol-liq.

III.5.2 Préparation de la phase liquide :

On prépare une solution de Nitrates de Fer de concentration 100ppm en prenant 0.01 g de Nitrate de Fer et en l'introduisant dans 100ml d'eau distillée.

III.5.3 paramètres de l'adsorption de Fer:

Dans le but d'optimiser les conditions en faveur d'une meilleure adsorption du Fer sur deux types de MCM griffés (calcinée et non calcinée), nous avons étudié, l'effet de quelques paramètres sur le processus l'adsorption à savoir : le pH, et la masse de MCM, ainsi le temps d'agitation.

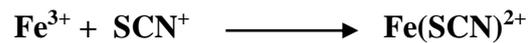
III.5.3.1 Effet de pH :

Pour étudier l'effet du pH sur la solution de Fe^{+3} par adsorption sur MCM-41 synthétisé on imprégnant la molécule de l'absinthe, nous avons préparé une solution de 10 ml à différents pH de 1 jusqu'à 5 de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Dans chaque solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (100ppm) on ajoute 0.1g de MCM-mol. Le mélange obtenu est laissé sous agitation pendant un temps bien fixe à température ambiante. Après agitation le mélange est séparé après la décantation. La phase aqueuse est analysée par UV-visible. Les résultats obtenus seront discutés dans le

prochain chapitre .

Le pH est un facteur très important dans le processus d'adsorption des métaux lourds en solutions aqueuses.

Dans une série de flacons, des suspensions d'une matrice dans dissolution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ à 0.1g/l et à des pH compris entre 1 et 5 pour le Fer , puis les échantillons sont complexé par quelques gouttes d'une solution de thiocyanate de potassium à 0.1g/l



Le complexe est formé dès l'apparition d'une couleur orange foncée.

Finalement les échantillons sont mis sous agitation avec le matériau qui contient le ligand avec une masse de 0.05 g pendant 15 min une fois l'agitation est terminée on fait une séparation et les échantillons sont analysée par la suite par Spectrophotométrie UV-Visible.

III.5.3.2 Effet de temps d'agitation

Après l'optimisation du pH on a varié le temps d'agitation entre 5 min et 60 min puis on a travaillé dans les mêmes conditions opératoires que l'effet pH.

III.5.3.3 Effet de la masse de nanomatériaux:

Dans cette partie, nous avons fait varier la masse de MCM-41 griffé (0.05g, 0.1g et 0.2g). L'adsorption a été réalisée en maintenant les paramètres suivants constants et à température ambiante :

- Concentration initiale du métal : 100 mg/L
- On respecte les pH trouvé pour le cas du MCM calciner et pour le MCM non calciner (pH optimisé) ;
- On respecte le Temps de contact .

Après agitation, la phase aqueuse est séparée du solide par centrifugation et analysée par Spectrophotométrie UV-Visible .

Tableau III-2 Les conditions opératoires du processus d'adsorption

Paramètres	Conditions opératoires
Le pH	V (ml) : 10 C ₀ (mg/l):100 Masse (g)0.1 t (min) :2 0 T (°C) : 25 Vitesse d'agitation : 300 tr/min pH (MCM calciné) et pH (MCM noncalciné)
La masse	V (ml) : 10 C ₀ (mg/l) :100 Masse (g) : 0.05, 0.2 t (min) 20 T (°C) :25 Vitesse d'agitation : 300 tr/min

La quantité de fer adsorbée par unité de masse de l'argile est calculée par la formule suivante :

$$Q_e = ((C_0 - C_{eq}) * V) / m \quad \text{eq III.1}$$

Les résultats peuvent être exprimés en pourcentage comme le montre la formule suivante :

$$R\% = (C_0 - C_{eq}) / C_0 \quad \text{eq III.2}$$

- C₀ : Concentration initiale de soluté (mg/L),
- C_e : Concentration du soluté à l'instant t (mg/L),
- Q_e: Quantité adsorbé à l'instant t (mg/g),
- m: Masse de l'adsorbant(g),
- V : Volume de la solution (L),
- R: le taux de rendement (%).

Les résultats de travail sont calculées par la présente formule car on a utilisée l'absorption moléculaire.

$$R\% = (A_0 - A) / A \quad \text{eq III.3}$$

R: le taux de rendement (%).

- A_0 :absorbance initial de la solution $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- A_{eq} : absorbance final de chaque échantillon à différent pH

III.5.3.4 Choix de la température :

Afin de minimiser le coût financier, nous avons choisi de travailler à température ambiante et obtenir un catalyseur à bon marché.

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV.1 Introduction :

Nous avons pu mettre en œuvre différentes méthodes physico-chimiques pour caractériser nos échantillons. Ces techniques sont les suivantes : la diffraction des rayons X (DRX), fluorescence des rayons X (XRF), la spectroscopie infra-rouge (IR) et spectrophotométrie uv-visible .

Résultats de fluorescence des rayons x :

La spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF) permet la détermination de la composition élémentaire de manière qualitative et quantitative cad de déterminer la nature et la quantité des atomes qui sont présents dans l'échantillon, elle présente des avantages tels que l'analyse multi-élémentaire, les résultats de tableau(IV-1) donne la composition chimique de l'argile de Saida qui a été analysée par un spectrométrie de fluorescence X au niveau de la cimetrie de hessasna wilaya de Saida.

Tab IV-1 : composition chimique de l'argile de Saida (hessasna)

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Σ %
Wt. %	50.73	17.35	10.96	0.66	17.53	1.85	99.08

La composition chimique de l'argile de Saida montre que le rapport de Si/Al est très important qui nous ramène à déduire que la teneur de silice est supérieure dans l'argile cela entre dans la synthèse de matériaux.

IV.2 Diffraction des rayons x des nanomatériaux :

La figure IV-1 représente la DRX de l'argile de Saida, on remarque que la majorité des phases minérales existe comme la bentonite algérienne qui sont la montmorillonite et d'autres minerais comme le quartz ,....etc.

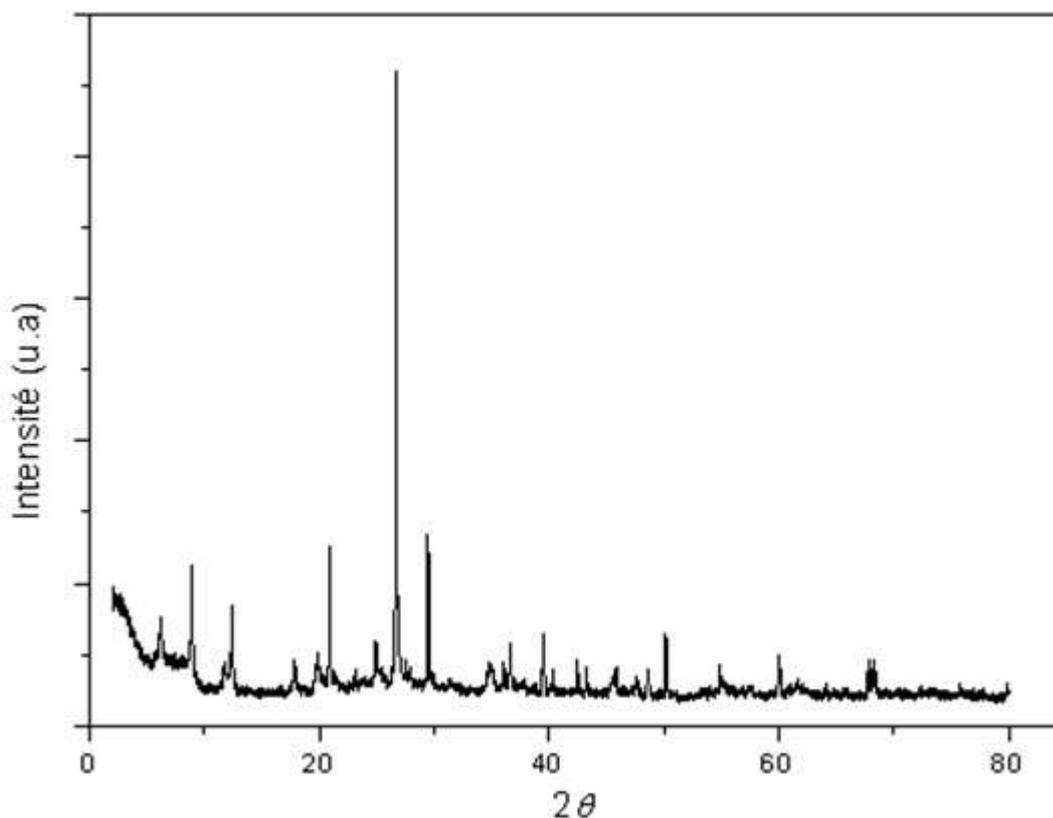


Fig IV-1 Spectre DRX d'une argile saidite

La figure représente le spectre de diffraction des rayons X de l'argile de Saïda. Les principales phases minéralogiques qui existent dans les argiles de Saïda sont identiques à ceux trouvés dans l'argile de Maghnia, comme le quartz et l'illite, à une seule différence qui est l'existence de la phase nontronite dans l'argile de Saïda à la place de la montmorillonite dans l'argile de Maghnia.[78] La silice (SiO_2) dans tous ces argiles est prédominante suivie par l'alumine (Al_2O_3) et l'hématite (Fe_2O_3) en troisième position. Le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est presque identique dans les argiles de Saïda dont leur variation est entre 2 et 5 qui leur fait appartenir au smectite. En revanche, le rapport $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ est nettement supérieur à celui de l'argile de Maghnia. On suppose que ce dernier paramètre peut donner à l'argile de Saïda un caractère nontronite.

Après extraction de silice et aluminium de l'argile de Saïda pour synthétiser notre matériau MCM-41, on a choisi un processus de fusion à 550°C avec 2h de durée qui se compose d'un traitement à l'hydroxyde de sodium avec l'argile de Saïda : le rapport entre l'argile et le NaOH est de 1/1.2. la masse de fusion est pesée par la balance qui a été ajoutée six fois de la

quantité de l'eau qui suit une agitation pendant une nuit ,apres une centrifugation on obtient un liquide qui s'appelle le surnageant.

Les étapes suivant sont réaliser selon le protocole de [51] on mélangant entre une qtes de CTABr et l'eau avec 40ml de surnageant au milieu bassique on obtient un l'hydrogel qui est critallisé à 100°C . le matériau final est de type MCM-41 qui a été calcinée à 550°C pendant 2h.

L'importance de calcination est de la décomposition deu tensioactif et la recristalisation des structure et de l'amorphe ainsi la diminution du nombre de silanols conduit à un matériau plus hydrophobe.

Le spectre de diffraction rayons x du nanomatériau synthétisé de l'argile usagée présentant les mêmes reflexions caractéristique d'une MCM-41 est représenté dans la figure IV-1 selon 2 theta entre $3^\circ < 2\theta < 80^\circ$, qui révèle la presence des réflexions(100),(110 et(200) qui correspondent a la maille hexagonale du groupe d'espèce P6mm caractéristique de la structure hexagonale des matériaux mésoporeux MCM-41 .Ces resultats sont en accord avec ceux trouvé par [8]

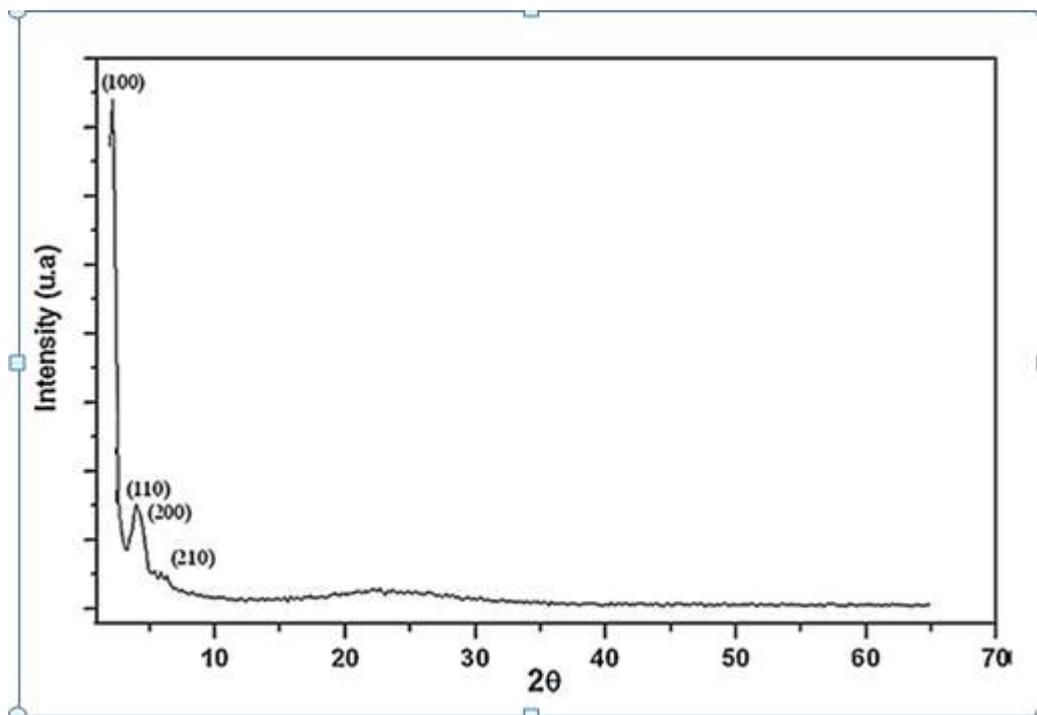


Fig IV-2 Spectre DRX de MCM-41

IV .3 Spectroscopie infra rouge par transformée de fourrier :

L'examen de ces spectres indique la présence des bandes caractéristiques du réseau silicaté entre 400 et 4000 cm^{-1} Figures IV-3, IV-4, IV-5 , IV-6,

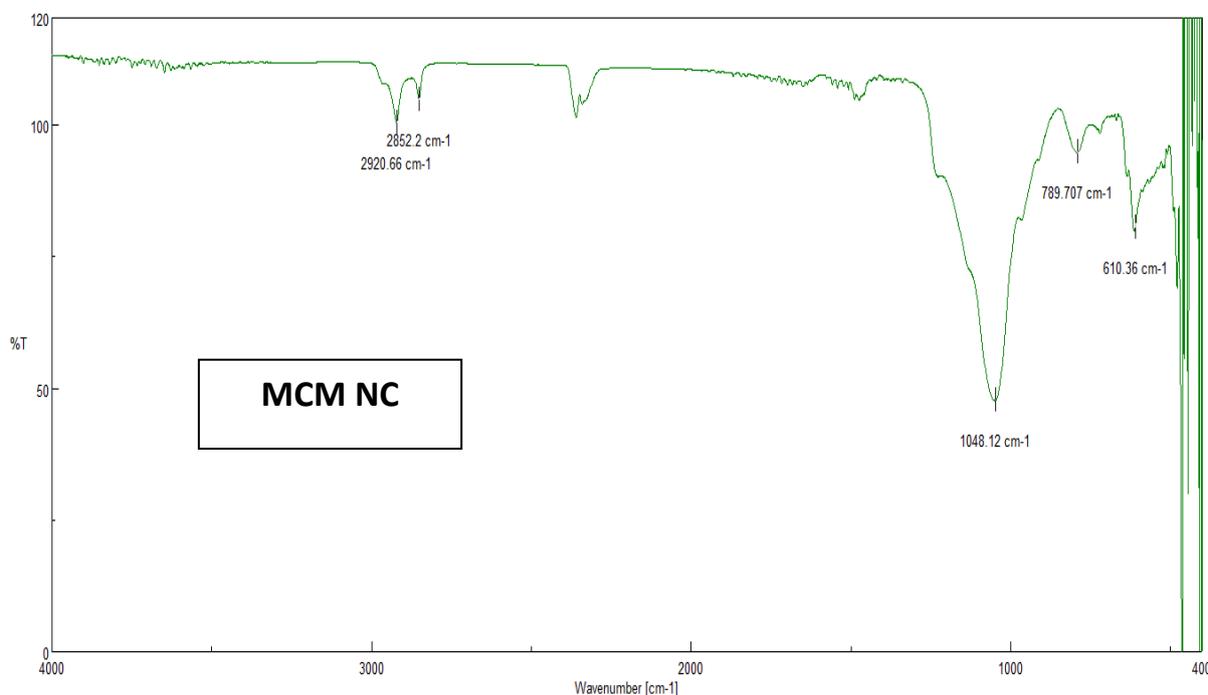


Fig IV-3 Spectre IR d'un nano matériau non calciné

Le spectre IRTF du nanomatériau MCM-41 illustré ci-dessus présente des bandes caractéristiques du réseau silicaté entre 400 et 4000 cm^{-1} , la bande large située vers 1048.12 cm^{-1} qui correspond à l'élongation des liaisons Si-O-Si

Et on remarque l'apparition des bandes vers 2852.2 cm^{-1} et 2920.66 cm^{-1} qui correspondent à la vibration asymétriques de la liaison C-H spécialement pour les chaînes de tensioactif.

La bande observée à 789.707 cm^{-1} correspond à la déformation de la liaison Si-O-Si

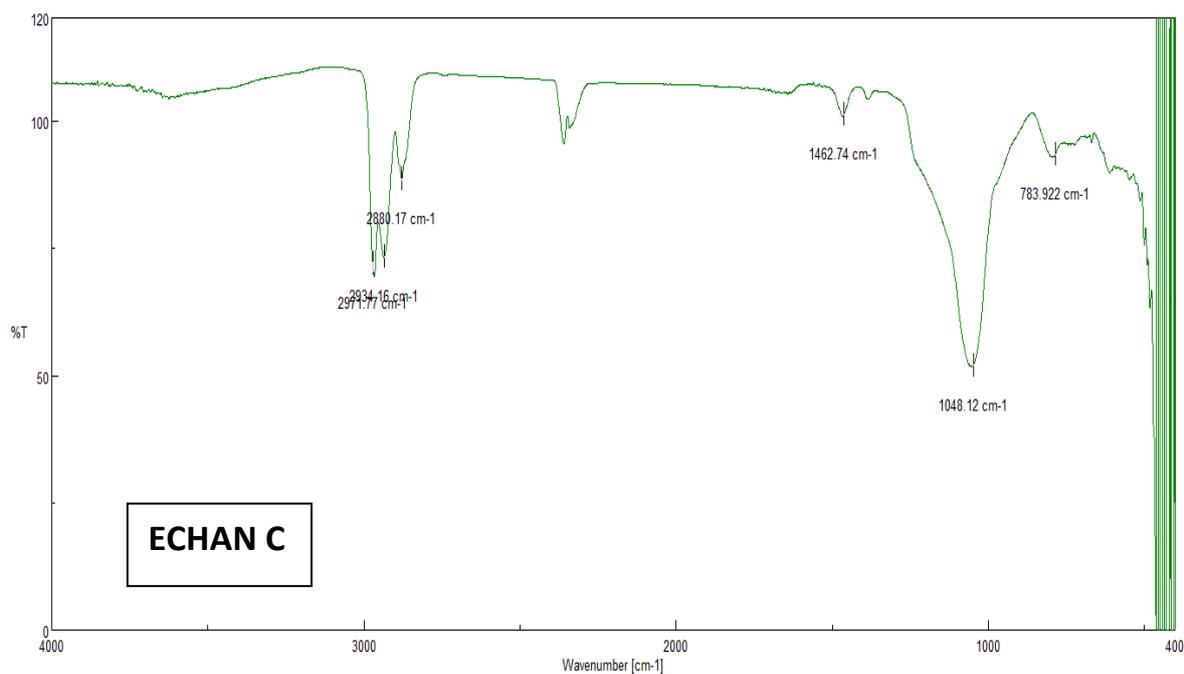


Fig IV-4 Spectre IR d'un nano matériau calciné

Le spectre IRTF du nanomatériau MCM-41 calcinée présente des bandes caractéristiques du réseau silicaté entre 400 et 4000 cm^{-1} , la bande large située vers 1048.12 cm^{-1} attribuée à l'élongation des liaisons Si-O-Si.

On remarque une apparition des bandes 2880 cm^{-1} et 2934 cm^{-1} qui correspondent à la liaison C-H.

On observe une bande ni intense ni large qui est vers 783 cm^{-1} qui correspond à la déformation de liaison C-H.

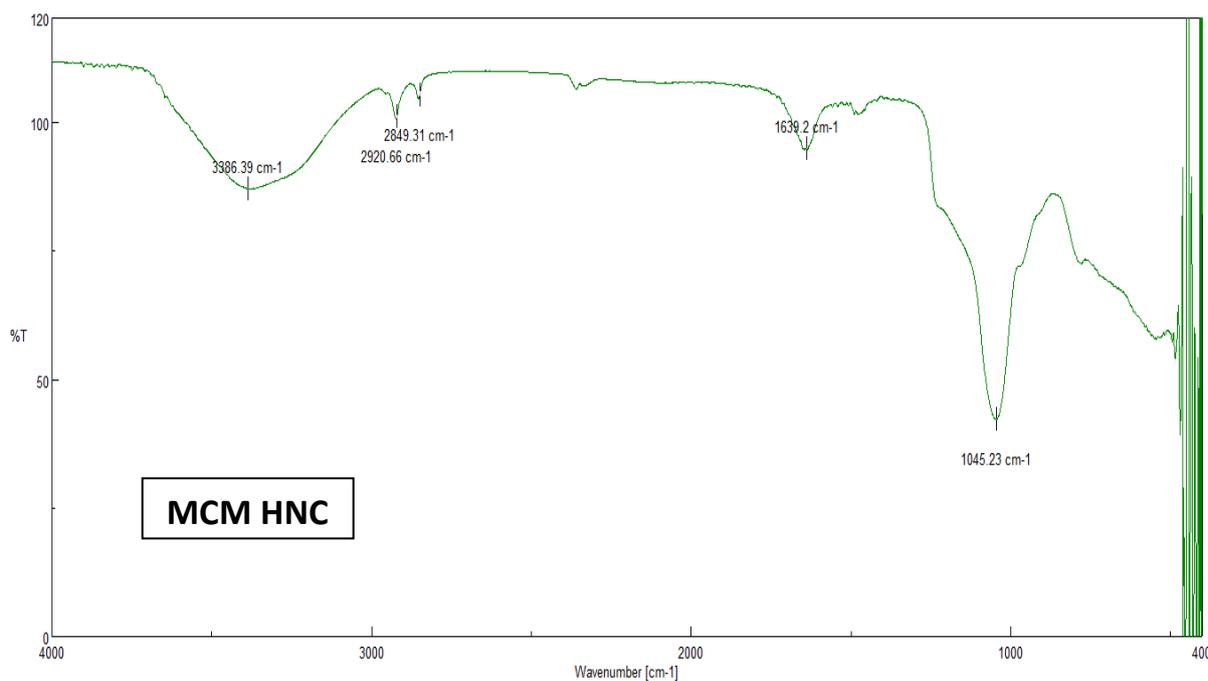


Fig IV-5 Spectre IR d'un nano matériau non calciné griffé HNC

Le spectre IRTF du nanomatériau MCM-41 non calcinée est griffé par la molécule de l'absinthe présente des bandes caractéristiques du réseau silicaté entre 400 et 4000 cm^{-1} , la bande large située vers 1048.12 cm^{-1} attribuée au groupement fonctionnel (Si-O-Si) Les vibrations de déformation des molécules d'eaux adsorbées sont caractérisées par la bande d'absorption à 1639.20 cm^{-1} Les bandes vers 2849 cm^{-1} et 2920 cm^{-1} qui correspondent à la liaison C-H et donc sont les caractéristiques de la chaîne alkyle du tensioactif. La bande vers 3386 cm^{-1} correspond au groupement fonctionnel (-OH) de l'eau physisorbée et aux modes de vibration d'élongation de la surface des groupements silanols (Si-OH) .

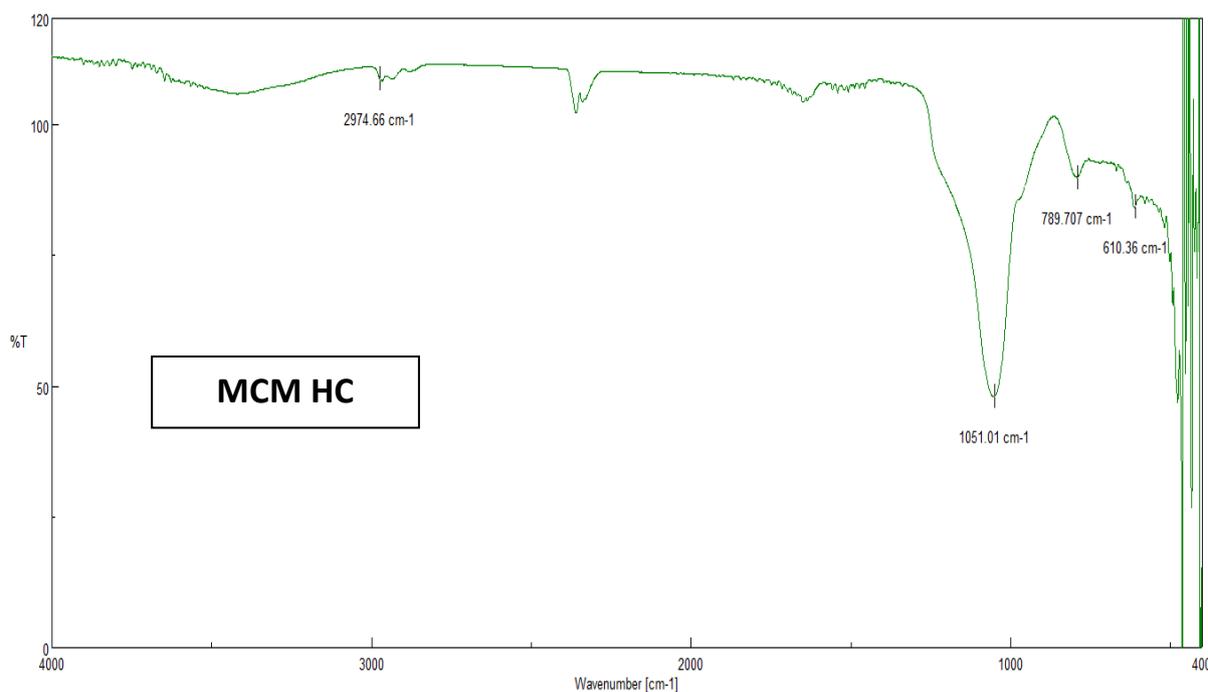


Fig IV-6 Spectre IR d'un nano matériau calciné griffé HC

Le spectre IRTF du nanomatériau MCM-41 calcinée imprimer la molécule de l'absinthe présente des bandes caractéristiques du réseau silicaté entre 400 et 4000 cm^{-1} , la bande large située vers 1051.01 cm^{-1} correspond à la vibration des liaisons (Si-O-Si) on a 2974 cm^{-1} correspond à la liaison C-H, La bande vers 789 cm^{-1} correspond à la déformation de liaison C-H et aux vibrations (Si -O-Si) symétriques , qui sont décalées après calcination. Les vibrations O-Si-O d'angle de valence des tétraèdres SiO_4 causent les bandes d'absorptions à 610,36 cm^{-1}

CONCLUSION :

Dans le cadre de la fonctionnalisation par griffage de nos échantillons par l'absinthe alors les matériaux obtenus sont caractérisés par une méthode d'analyse qui est la spectroscopie infrarouge afin de confirmer la fonction organique sur la surface de matériau. L'examen des spectres de infrarouge indique la présence des bandes caractéristique du réseau silicaté entre 400-4000 cm^{-1} qui se présente dans les figures(IV-3,IV-4 , IV-5 , IV-6) on peut dire que le phénomène de calcination présente l'inconvénient d'une condensation des silanoles de surface qui confirme par la diminution de la bande Si-OH. et aussi cette technique confirme l'apparition des bandes correspondant aux liaison de type C-H de l'existence de la molécule de l'absinthe. enfin on conclue que le griffage augmente le rendement de l'hydrophobie du matériau .

Chapitre V

Adsorption de fer sur le matériau mésoporeux

V-1.Optimisation des conditions d'adsorption du Fer :

Pour une bonne récupération d'une quantité du fer de la solution $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ il faut optimiser les conditions en faveur d'une meilleure adsorption du Fer sur deux types MCM griffée (calcinée et non calcinée), nous avons étudié, l'effet de paramètres sur le processus d'adsorption à savoir : le pH, et la masse de l'argile, ainsi le temps d'agitation.

Le fer est le quatrième élément de la croûte terrestre, le deuxième métal le plus abondant dans la terre [79], il est présent principalement dans les eaux souterraines mais également dans les eaux superficielles.

La présence du fer dans les sources naturelles est attribuable à la décomposition des roches et des minéraux, aux eaux acides des drainages des mines, aux eaux de lessivages des décharges contrôlées, aux effluents d'égouts ainsi qu'aux rejets des secteurs industriels qui traitent le fer. Une surcharge de l'organisme humain en fer peut entraîner une hémochromatose primitive (mauvaise régulation de l'absorption du fer par l'intestin) et même une cancérisation hépatique (risque de cancer du foie), ces troubles interviennent généralement lorsque la concentration du fer dans l'eau est supérieure à 10mg/l [80].

A des concentrations inférieures, les problèmes liés à la présence du fer dans l'eau de boisson sont d'ordre esthétique

En effet, la présence de cet élément en excès engendre la dégradation de la qualité de l'eau, la corrosion et le colmatage des ouvrages de stockage et de canalisation de l'eau [81]. De plus, la précipitation du fer favorise le développement des bactéries qui peuvent provoquer une coloration rougeâtre [82], [83].

Plusieurs méthodes de traitement sont développés dont les procédés les plus employés sont l'oxydation chimique par des oxydants plus ou moins forts (chlore, permanganate de potassium, l'oxygène et l'ozone) et des procédés biologiques qui font intervenir des micro-organismes.

Dans ce cadre, nous avons tout d'abord optimiser les paramètres de l'adsorption en utilisant les deux matériaux poreux Dans le but de l'élaboration des supports moins coûteux et efficaces pour la rétention du fer,

1.1Préparation de la solution mère du Fer :

Pour réaliser l'expérience d'adsorption d'un métal sur les différents matériaux, nous avons préparé une solution d'une concentration 100 ppm de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dans 100 ml d'eau distillée.

a) effet pH sur le rendement de l'adsorption de Fer :

Le pH joue un rôle primordial dans toute étude d'adsorption, il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant et la structure de l'adsorbat.

Nous avons effectué la même procédure en ajustant pH initial de l'eau à analysée en utilisant des solutions de NaOH (1N) et de HCl (1N) pour différents pH étudiés (1 ; 3 ; 5).

Pour étudier l'effet du pH sur l'élimination de Fe^{3+} par adsorption sur deux types de matériaux

synthétisée, nous avons préparé une solution de 10 ml à différent pH de 1 jusqu'à 5 de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Dans chaque solution de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (100ppm) on ajoute quelques gouttes de thiocyanate de potassium afin de former un complexe et 0.05g de chaque matériau. Le mélange est laissé sous agitation pendant 15min à température ambiante. Après agitation le mélange est séparé par centrifugation. La phase aqueuse est analysée par spectrophotométrie UV-VISIBLE. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau V-1

Tableau V-1 effet du pH sur le rendement de l'adsorption du fer

pH	R% Calciné	R% Non Calciné
1	13%	3%
2	20%	-
3	-	55%
4	70%	38%
5	75%	04%

Les résultats peuvent être exprimés en pourcentage d'élimination comme le montre (eqIII.3)

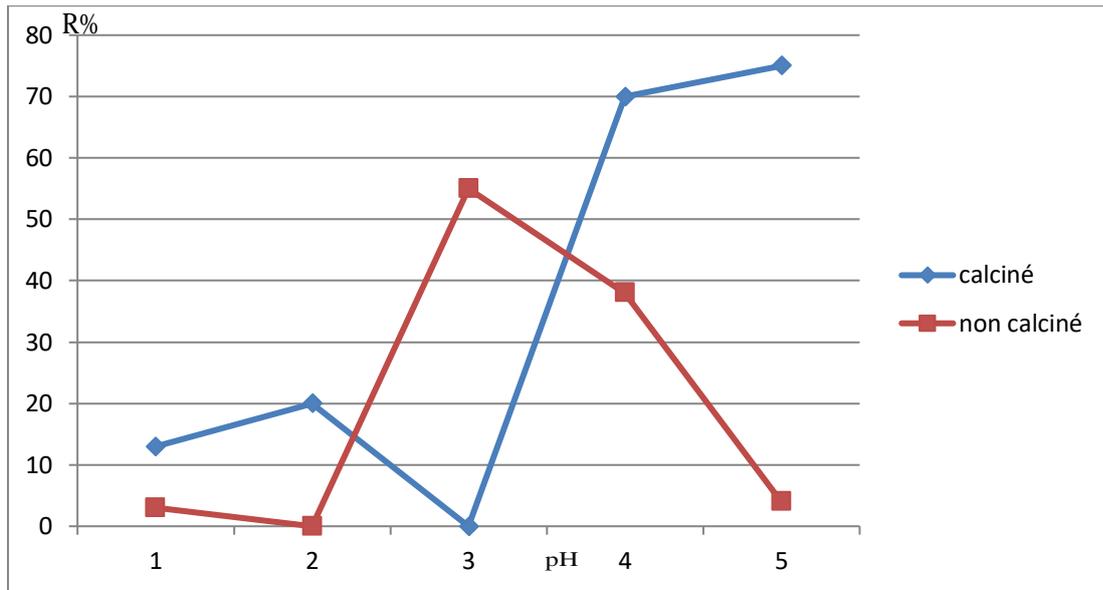


Fig V-1 effet du pH sur le rendement de l'adsorption

En se référant sur les résultats obtenus, l'évolution du rendement d'extraction augmente avec l'augmentation du pH pour le MCM Calciné, Ce résultat peut être expliqué par la compétition entre les H^+ du milieu acide et les ions Fe. Cette compétition en faveur des H^+ est accentuée lorsque le milieu est très acides pH1. A pH5(calcinée) et pH3(non-calcinée) cette compétition converge vers les ions de Fer. D'après nos résultats regroupé dans le tableau 1, le meilleur résultat est attribué au rendement 75%.

b) Effet de temps d'agitation :

Dans cette partie, nous avons varié le temps de mélange entre le matériau griffée et la solution de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (le protocole est citée dans le chapitre precedent) de 5min jusqu'au 1 heures. L'adsorption a été réalisée en maintenant les paramètres suivants constants et à température ambiante :

- Concentration initiale du métal : 100 mg/L
- pH 3 et 5 (pH optimisé)
- Temperature de l'opération : ambiante

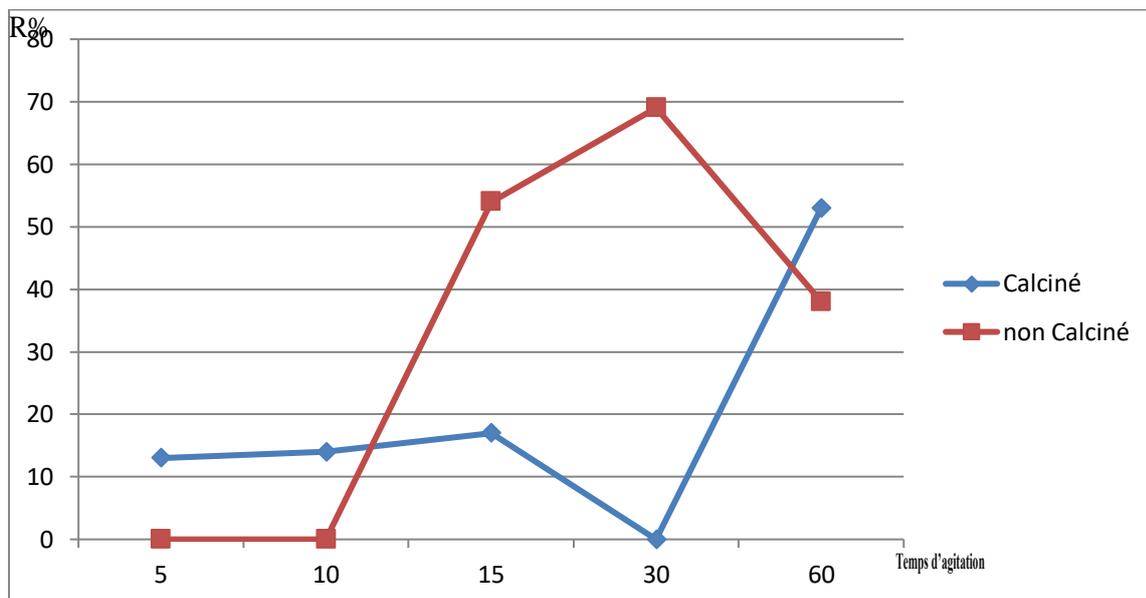
Après agitation, la phase aqueuse est séparée du solide par centrifugation et analysée par spectrophotométrie UV-VISIBLE

Les résultants sont regroupés dans le tableau suivant:

Tableau V-2 : Effet de temps d'agitation à température ambiante.

Tps (min)	5	10	15	30	1h
R% Calciné	13%	14%	17%	-	53%
R% Non Calciné	-	-	54%	69%	38%

le rendement est calculé par(Eq III.3)

**Fig V-2** effet de temps d'agitation sur le rendement de l'adsorption

Le rendement du matériau non calciné à 5 min et à 10 min est nul, Ce résultat peut être expliqué par la compétition entre les H^+ du milieu acide et les ions Fe.

c) Effet de la masse :

L'expérience montre que la masse de matériaux mésoporeux influe fortement sur le rendement de phénomène de l'adsorption, alors, nous avons fait varier la masse (0.05g, et 0.2g) L'adsorption a été réalisée en maintenant les paramètres suivants constants et à température ambiante :

- pH 3 et 5 (pH optimisé) ;
- Température de l'opération : ambiante
- Temps d'agitation (30 ,1 h) optimisé.

Les résultants sont regroupés dans le tableau V-3:

Tableau V-3 effet de la masse sur le rendement de l'adsorption

La masse (g)	0.05	0.1	0.2
R% Calciné	71%	56%	83%
R% non Calciné	25%	51%	64%

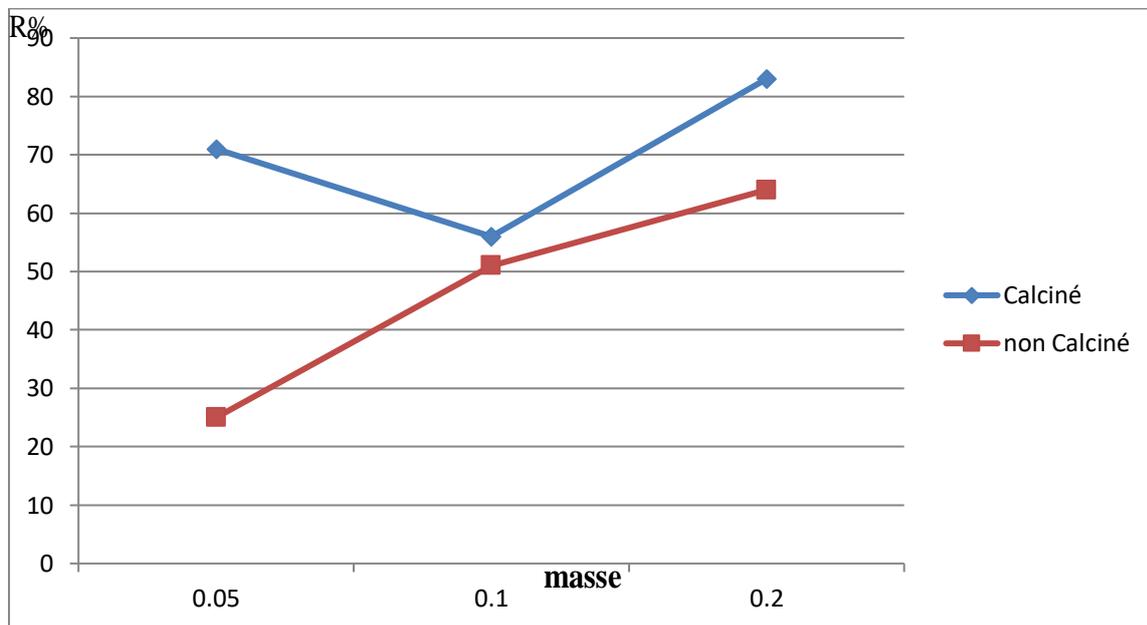


Fig V-2 Effet de la masse sur le rendement de l'adsorption

la masse de matériaux mésoporeux influe fortement sur le rendement de phénomène de l'adsorption ,l'évolution de rendement augmente avec l'augmentation de la masse .

2. Les conditions opératoires du processus d'adsorption :

Alors l'adsorption a été réalisée en suivant les conditions suivantes :

Tableau V-4 Les conditions opératoires du processus d'adsorption

Paramètres	Conditions opératoires
La masse variée : 0.05 g ; 0.1g ; 0.2g.	V(ml) :10 C0 (mg/l) :100 T(min) :30 ;60 Vitesse d'agitation :300tr/min Ph3 et Ph 5

Conclusion :

Nos résultats ont bien montré que l'adsorption par simple agitation se fait à pH acide.

L'étude du pouvoir adsorbant qui est dans notre étude le matériau poreux MCM-41 révèle qu'il s'agit d'un excellent adsorbant du fer et la cinétique d'adsorption dépend de pH, de temps et de vitesse d'agitation.

Le rendement d'adsorption maximal est de l'ordre de 70% après 30min d'agitation et à une vitesse optimale de 300 tours /min.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Les minéraux argileux peuvent être considérés comme une alternative à l'augmentation de la teneur en aluminium dans les matériaux mésoporeux avec la préservation de la structure hexagonale .

L'objectif de cette étude était l'exploitation de l'argile Saïdite dans la synthèse des nanomatériaux à faible coût et leurs activations par les métaux lourds issus de la solution $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Deux méthodes différentes ont été choisies. La première méthode consiste à synthétiser notre matériau à un rapport de 1 :6 , La deuxième consiste à fixer une molécule organique comme l'absinthe sur la surface de matériau poreux afin d'augmenter le taux de récupération de métal Fer de la solution $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Cette étude a nécessité l'utilisation de plusieurs méthodes d'analyses :

La diffraction des rayons x (DRX), la spectroscopie infra rouge (IR), la spectrophotométrie UV-visible, la spectroscopie à fluorescence (XRF)

Selon les résultats obtenus , Il est montré que l'adsorption du Fer peut être affectée par les paramètres expérimentaux tels que le rapport entre les compositions de l'argile , la période de fusion et même le pH lors de mélange MCM-41 est plus favorable par rapport à l'aluminium.

Enfin, cette étude confirme l'intérêt de l'utilisation des sources naturelles comme une base de source pour la synthèse de matériaux mésoporeux ainsi pour aussi le but de réduire le coût de la synthèse de MCM-41 .

. Selon les résultats obtenus, le MCM-41 imprégné affiche un rendement de 75% à pH5 pour le calciné et 55% à pH3 pour le non calciné.

Les différents résultats obtenus par la technique de l'adsorption révèlent pour l'achèvement de ce travail sont efficaces pour l'élimination de quantité importante du Fer .

Référence

Références bibliographique

Références bibliographiques

- 1 Kresge, C., Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 1992. 359(6397): p. 710.
- 2 Beck, J.S., A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical society*, 1992. 114(27): p. 10834-10843.
- 3 Sayari, A., New approaches to pore size engineering of mesoporous silicates.
- 4 Moller, K., and T. Bein, Inclusion chemistry in periodic mesoporous hosts. *Chemistry of Materials*, 1998. 10(10): p. 2950-2963.
- 5 Sayari, A., Catalysis by crystalline mesoporous molecular sieves. *Chemistry of Materials*, 1996. 8(8): p. 1840-1852.
- 6 Zhu, Y., Study of ultrafine particles near a major highway with heavy-duty diesel traffic. *Atmospheric environment*, 2002. 36(27): p. 4323-4335.
- 7 Kang, F., Q. Wang, and S. Xiang, Synthesis of mesoporous Al-MCM-41 materials using metakaolin as aluminum source. *Materials Letters*, 2005. 59(11): p. 1426-1429.
- 8 Adjdir, M., et al., The synthesis of Al-MCM-41 from volclay—A low-cost Al and Si source. *Applied Clay Science*, 2009. 46(2): p. 185-189.
- 9 Choufa Nassima., Epuration des eaux usées: l' élimination des micropolluants dans les eaux usées par un matériau argileux, 2013.université Mohammed Cherif Messaadia souk ahras .p.3
- 10 Fabien ,H., Modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblage complexe dans deux sol de climat tempère. Implications minéralogiques et pédologiques ,2008.Université de poitier.p.23.
- 11 Maillot, G., Géologie des argiles, Tome1, Masson(1954).
- 12 Hernandez, G., Etude Expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement des argiles par Microscopie à Balayage Environnementale (ESEM) Et l'analyse digitale d'images, 2002.
- 13 Gaombalet, J., Le gonflement des argiles et ses effets sur les ouvrages souterrains de stockage, 2004.Ecole polytechnique.p.30.
- 14 Semghouni, H., Soualmi, K., Etudes des propriétés des géopolymères élaborés à partir des kaolins de TAMAZERT, 2015.université A.Mira-bejaia.p.3
- 15 Idriss khodja, B., Mostefai, F., contribution à l'élimination d'un colorant anionique en solution aqueuse par adsorption sur une organo argile: optimisation du procédé, 2018.université Dr.moulay taher –saida.p.4 .

Références bibliographique

- 16 Boudinar,M.,Traitement et élimination des polluants métalliques en milieu aqueux de l'industrie hydrométallurgie en Algérie , 2018.USTO Oran .p.9,20.
- 17 Guenfoud,N., Modification chimique d'une argile naturelle par un sel de pyridinium application de l'adsorption du rouge de congo, 2017.université Dr.moulay taher-saida.p.5 .
- 18 Bentaher,Y.,Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse , 2016 . université Sophia Antipolis-Nice.p.39.
- 19 Le retrait-gonflement des argiles, Direction de la Prévention des pollutions et des risques - Sous-direction de la Prévention des risques majeurs 20, avenue de Ségur, 75302 Paris 07 SP - <http://www.ecologie.gouv.fr> - <http://www.prim.net>
- 20 Espuna,U.,Analyse du phénomène de retrait gonflement des milieux argileux: impact environnemental et impact de la sécheresse sur le bâti. école technique supérieur d'ingénieurs de camins-Barcelone
- 21 Bouzid,S.,Adsorption de polluants organiques sur une argile échangée aux phosphoniums, Thèse de doctorat en sciences en chimie, 2015. Université Mohamed Boudiaf-Oran.
- 22 Azzouz,F.,Contribution a l'étude de la stabilisation chimique de quelques argiles gonflement de la région de Tlemcen, 2006. Université de Abou Bekr Belkaid-Tlemcen
- 23 Lakhache,S.,Adsorption de Blue Méthylène sur des argiles brute et sodée, 2017.université Dr.moulay taher-saida- .p. 32.
- 24 Megherbi,M.,Kaddouri,k.,Etude de l'effet des facteurs physico-chimiques sur l'adsorption de Diclofénac sur unSmecta,2017.université Dr moulay taher-saida.p.10.
- 25 Allam,N.,Boussak,H.,Effet de la température sur les performances des céramiques contenantlabentonitedeMaghnia,2015.universitémohamedbougara-Boumerdes .p.24.
- 26 Sébastien,N.,Réactivité fer métal/smectites en milieu hydraté à 80°C, 2003.Ecole Doctorale Sciences et Technologie. Université d'orléans.p.16-17 (2003).
- 27 L'argile c'est sain & malin.Top santé. Alix Le lief delcours.le duc edition.p.7.65.86.
- 28 Ko,C.,Synthesis of highly ordered MCM-41 by micelle-packing control with mixed surfactants,1999. Chemical Communications(15): 1413-1414.
- 29 Showkat,A.M.Zhang,Y.,Analysis of heavy metal toxic ions by adsorption onto amino-functionalizedorderedmesoporoussilica,2007.BULLETIN-KOREAN CHEMICAL SOCIETY 28(11): 1985.

Références bibliographique

- 31 Houcine,O.,Nanoparticules de silice mésoporeuses fonctionnalisées pour a thérapie photodynamique et la vectorisation, 2012.Université Mouloud Maameri-Tizi Ouzou.
- 32 Chalal Nabila.utilisation des matériaux silicique mésoporeux :élimination et piégeage des contaminants ,2015.université ahmed ben bella-Oran-P.6.
- 33 Lakhache,M,E.,Application catalytique d'un nanomatériau activé à base de déchets de verres,2017.université dr.moulay taher-saida .p.4.
- 34 Behrens, P.,Mesoporous inorganic solids.Advanced Materials,1993.5(2): 127-132.
- 35 Bendjama,A.,Diplôme de Magister",1981. ENP Alger .
- 36 Bentahar ,N.,Mokkedes,T.,valorisation d'un déchet industriel dans la synthèse d'un matériau poreux ,2018. Université Dr.Moulay tahar –SAIDA-.p.4
- 37 Kresge,C.,Leonowicz,M.,Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism,1992.Nature 359(6397): 710-712.
- 38 Lin,H.,P,Tubules-within-a-tubule hierarchical order of mesoporous molecular sieves in MCM-41,1996. science 273(5276): 765-768.
- 39 Adjdir,M.,Synthesis of mesoporous nanomaterials from natural sources as low-cost nanotechnology,2010.Karlsruhe, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Diss.
- 40 Zhang,W.,Pauly,T.,Tailoring the framework and textural mesopores of HMS molecular sieves through an electrically neutral ($S^{\circ} I^{\circ}$) assembly pathway." .1996 Chemistry of materials9(11): 2491-2498.
- 41 Auvray,X.,Petipas,C.,X-raydiffractionstudyofmesophasesofcetyltrimethylammonium bromide in water, formamide, and glycerol." The Journal of Physical Chemistry,1989.93(21): 7458-7464.
- 42 Luechinger, M.,Frunz,L.,A mechanistic explanation of the formation of high quality MCM-41 with high hydrothermal stability." Microporous and mesoporous materials ,2003.64(1): 203-211.
- 43 Assaker, C. Synthèse et caractérisation de titanates mésoporeux organisés,2014 .université de lorraine .p.13-14
- 44 Øye,G.,Sjöblom,J.,Synthesis,characterization and potential applications of new,2001. materials in the mesoporous range." Advances in colloid and interface science 89: 439-466
- 45 Linda,H.Synthesis Characterization and Application of Multiscale Porous Materials. School of Chemical Science and Engineering Kungliga Tekniska Högskolan, Stockholm,2010.p.2.

Références bibliographique

- 46 Besson,S.,Gacoin,T.Phase diagram for mesoporous CTAB–silica films prepared under dynamic conditions.Journal of Materials Chemistry, 2003.13(2): 404-409.
- 47 Tripp,C.Hair,M.,An infrared study of the reaction of octadecyltrichlorosilane with silica.1992. Langmuir 8(4): 1120-1126.
- 48 Zhuravlev,L.,The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 173(1).
- 49 Iler, R.,RK Iler The Chemistry of Silica, Wiley,1979. New York.
- 50 Morrow,B.,McFarlan,A,Chemical reactions at silica surfaces.Journal of noncrystalline solids,1990. 120(1-3): 61-71.
- 51 Adjdir, M., Ali-Dahmane,T,The structural comparison between Al-MCM-41 and BMCM- 41.2009. Comptes Rendus Chimie 12(6): 793-800.
- 52 Bouchikhi.N., Tabti,H ,Utilisation d' une nouvelle source de silice dans la Synthèse des nanomatériaux : étude de l'effet de la méthode d'insertion de cuivre dans la charpente d'une MCM-41sur les propriétés structurales et texturales.2016.
- 53 Lehmann, T., Wolff.,T,"Physico-chemical characterization of Ni/MCM-41 synthesized by a template ion exchange approach.2012." Microporous Mesoporous Materials 151: 113-125.
- 54 Walcarius, A., Mesoporous materials and electrochemistry.2013."Chemical Society Reviews 42(9): 4098-4140.
- 55 Zhou, Y., Y,Tao,F., Novel phenol capturer derived from the assynthesized MCM-41.2011.Journal of hazardous materials 190(1): 87-93.
- 56 RESPORE.réseaux d'exelence en solide poreux.ile de France.<http://www.respore.fr/solides-poreux>
- 57 Ravikovitch,P.,Domhnaill,S,O.,Capillary hysteresis in nanopores: theoretical and experimental studies of nitrogen adsorption on MCM-41.1995." Langmuir 11(12): 4765-4772.
- 58 Yokoi, T., Kubota , Y.,Amino-functionalized mesoporous silica as base catalyst and adsorbent.2012." Applied Catalysis A: General 421: 14-37.
- 59 Nesterenko, N., Ponomoreva,O., Dehydrogenation of ethylbenzene and isobutane over Ga-and Fe-containing mesoporous silicas.2003. Applied Catalysis A: General 254(2): 261-272.
- 60 Byambajav, E, Ohtsuka,Y.,Cracking behavior of asphaltene in the presence of iron catalysts supported on mesoporous molecular sieve with different pore diameters.2003.Fuel82(13): 1571-1577.

Références bibliographique

- 61 Uddin,A.,Sakata,Y.Catalytic degradation of polyethylene and polypropylene into liquid hydrocarbons with mesoporous silica.1998. *Microporous and mesoporous materials*21(4-6): 557-564.
- 62 Auroux, A.,Microcalorimetry methods to study the acidity and reactivityof zeolites, pillared clays and mesoporous materials.2002. *Topics in Catalysis*19(3): 205- 213.
- 63 Onaka, M.,Hashimoto,N, Aluminum-rich mesoporous aluminosilicate (Al-HMS) as a solid acid catalyst for the Diels–Alder reaction of acrylates with 1, 3-dienes.2003. *Applied Catalysis A: General*241(1): 307-317.
- 64 Martins,L.,Cardoso,D,Influence of surfactant chain length on basic catalytic properties of Si-MCM-41.2007.*Microporous and mesoporous materials* 106(1): 8-16.
- 65 Aguado,J., Serrano,D., A sol–gel approach for the room temperature synthesis of Al-containing micelle-templated silica.2000. *Microporous and mesoporous materials* 34(1): 43-54.
- 66 Junges, U.,Jacobs,W, MCM-41 as a support for small platinum particles: a catalyst for low-temperature carbon monoxide oxidation.1995.*Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*(22): 2283-2284.
- 67 Semghouni,H., Soualmi,K.,Etudes des propriétés des géopolymères élaborés à partir des kaolins de TAMAZERT, 2015.université A.Mira-bejaia.p.34 .
- 68 Segalen,P.le fer dans les sols,la section de pédologie de L’O.R.S.T.O.M.p.6.
- 69 Clendenen,R.,Drickamer,H.,The effect of pressure on the volume and lattice parameters of ruthenium and iron, 1964.*Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 25, no 8.
- 70 Boisleve,J.,Les métaux toxiques conseil et formation santé relations humaine6. Moirand R, Mortaji AM, Loréal O, Paillard F, Brissot P, DeugnierY.A new syndrome of liver iron overload with normal transferrin saturation.*Lancet* 1997 ; 349 : 95-7
- 71 Sehmi ,A.,Benaissa,M.R,Complexation in situ d’un métal dans un nanomatériau : Application à la réaction de condensation de Knoevenagel , 2017.université Dr.moulay taher –saida-.p.24
- 72 Martinand ,E.,Raymond,Ln Gruber.40 expériences illustrées de chimie générale et organique.de boeck supérieur .2012.bruxelle.p.26
- 73 Kincl,M.,Meleh,M. Veber,Vrecerd.,F, study of physicochemical parameters affecting the release of diclofenac sodium from lipophilic matrix tablets; *Acta Chim. Slov* 51 .2004.409-425.

Références bibliographique

- 74 EL-Fennouni,M.,les plantes réputées abortives dans les pratiques traditionnelles d'avortement au Maroc,2012 université Mohamed V.
- 75 Skiredj,A.,Elattir,H.,Elfadl ,A,fichetechnique des cultures aromatique et condimentaire, institue agronomique et vétérinaire, Hassan II- rabat
- 76 Gayet,M,grande traite des herbes aromatique , ed le sureau .2012.
- 77 Hostettmann ,k.,les plantes médicinales dans l'art et histoire ,2012.U3A Neuchâtel, document
- 78 Khalaf, H., Bouras, O., & Perrichon, V,Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite. *Microporous Materials*, . (1997). 8(3-4), 141-150
- 79 Willard,H.,Merritt,L.,Dean,A.,Settle,J., 1981 *Instrumental Methods ofAnalysis*. 6th Ed, Belmont, CA: WadworthPublishing.
- 80 Colincarter,R...,joseph.L, pharmacie (fer médicament) IRON deficiency anemia and cognitivefunction in infancy 2010.
- 81 loiseau,T.. mellot-draznieks.c.Analyse structurale des materiaux microporeux par les méthodes de diffraction.Can cedex.france.p.1
- 82 Alain,D.,Matériaux argileux :Structure, propriétés et applications.c-société française de minéralogie et de cristallographie ,1990.paris.p520.
- 83 benttahar,N.,hamzaoui ,F,Cristallographie.editionELBAYAN.alger.p.8

ملخص :

المواد التي هي في الأصل طبيعية أو حيوية لها القدرة على إرفاق كميات كبيرة من المعادن الثقيلة والمركبات العضوية عن طريق المحاليل من بين هذه المواد الطبيعية الأكثر استعمالا الطين الذي يتميز بخاصيته وقدرته الكبيرة على حجز الملوثات التي بدورها تجعل منه هدفا لعدة دراسات .
الهدف من هذه الدراسة استغلال طين مدينة سعيدة في تركيب المواد النانوية منخفضة التكلفة وتفعيلها بالمعادن الثقيلة من محلول نترات الحديد (Fe(NO₃)).
هذه الدراسة تتطلب استخدام عدة طرق للتحليل: طيف الأشعة فوق البنفسجية (uv-visible) الأشعة تحت الحمراء (IR) حيود الأشعة السينية (DRX)...الخ
من النتائج المتحصل عليها المادة المصنوعة والتي هي MCM-41 والمضرجة بالجزء الحيوي لها معدل حجز للمعدن يقدر ب 75% في درجة حموضة 5 بالنسبة للمادة التي تم تكليسها أو بالأحرى إحراقها و معدل 55% في درجة حموضة 3 بالنسبة للمادة التي لم يتم إحراقها.

الكلمات المفتاحية: طين. MCM-41. حديد. مدة الذوبان

Résumé :

les matériaux d'origine naturelle ou biologique avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en métaux lourds et en composés organiques à partir des solutions. Parmi ces matériaux naturels, les plus utilisés sont les argiles qui sont caractérisées par leur abondance et leur capacité de rétention de polluants qui font d'eux des objectifs de plusieurs études. L'objectif de cette étude était l'exploitation de l'argile Saïdite dans la synthèse des nanomatériaux à faible coût et leurs activations par les métaux lourds issus de la solution Fe(NO₃) , Cette étude a nécessiter l'utilisation de plusieurs méthodes d'analyses :La diffraction des rayons x (DRX),la spectroscopie infra rouge (IR),la spectrophotométrie uv-visible,la spectroscopie à fluorescence (XRF). Selon les résultats obtenus, le MCM-41 imprégné affiche un rendement de 75% à pH5 pour le calciné et 55% à pH3 pour le non calciné.

Mots Clés : Argile saidite ,MCM-41 , Fer , période de fusion

abstrat :

materials of natural or biological origin had the ability to fix significant amounts of heavy metals and organic compounds from the solutions. Among these natural materials, the most used are the clays, which are characterized by their abundance and pollutant retention capacity which make them targets of several studies. The objective of this study was the exploitation of Saidite clay in the synthesis of low cost nanomaterials and their activations by the heavy metals resulting from the solution Fe(NO₃),
This study requires the use of several methods of analysis: Ray diffraction x (DRX), infrared spectroscopy (IR),la spectrophotométrie UV-visible, la spectroscopie à fluorescence(XRF).According to the results obtained, the MCM-41, impregnated shows a yield of 75%for the calcinedat pH5 and 55% for the non-calcined at PH3

Keywords : Clay saidite, MCM-41, iron.,fusion period