

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCÉDES

Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Intitulé du mémoire

**Optimisation des conditions d'extraction de la silice
d'une biomasse et son utilisation dans la synthèse de
la silice mésoporeuse (MCM-41)**

Présenté par :

DJOUAK Ahlem

FERKOUN Afaf

Encadré par :

M^{ME} : BOUCHENAFSA-SAIB.N

Co-encadré par :

AIT BENHAMMOU Nabil

2019/2020

RESUME :

Ce travail avait pour objectif, optimisation des conditions d'extraction de la silice d'une biomasse et son utilisation dans la synthèse d'un matériau mésoporeux (MCM-41). Ainsi, notre travail comporte deux volets. Le premier s'est axé sur l'extraction de la silice à partir d'une biomasse suivant 3 différents protocoles : le premier consiste à calciner la biomasse puis faire une attaque chimique. Le deuxième est le contraire du premier, on commence par l'attaque chimique puis la calcination. Pour le troisième protocole, c'est la suite des deux premiers protocoles, on commence d'abord par une attaque chimique avec un acide, on fait la calcination ensuite les cendres résultantes seront attaquées par le même premier acide. Les 3 protocoles sont répétés avec trois acides différents : l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique et l'acide sulfurique. Tandis que, dans le deuxième volet, nous nous sommes intéressées à la synthèse d'un matériau mésoporeux de type MCM-41 par la méthode hydrothermale à partir de deux différentes sources de silice : l'une est naturelle (biomasse) et l'autre est commerciale (silicate de sodium)

Mots clés : biomasse, extraction de SiO_2 , silicate de sodium, matériaux mésoporeux, MCM-41.

ABSTRACT:

The objective of this work was to optimize the conditions for extracting silica from a biomass and its use in the synthesis of a mesoporous material (MCM-41). So, our work has two parts. The first focused on the extraction of silica from biomass following 3 different protocols: the first consists of calcining the biomass and then carrying out a chemical attack. The second is the opposite of the first, we start with chemical attack and then calcination. For the third protocol, we combine the first two protocols, we start first with a chemical attack with an acid, we make the calcination then the resulting ash will be attacked by the same first acid. The 3 protocols are repeated with three different acids: hydrochloric acid, nitric acid and sulfuric acid. While, in the second part, we were interested in the synthesis of a mesoporous material of MCM-41 type by the hydrothermal method from two different sources of silica: one is natural (biomass) and the other is commercial (sodium silicate).

Key words: biomass, SiO_2 extraction, sodium silicate, mesoporous materials, MCM-41.

الملخص:

الهدف من هذا العمل هو تحسين شروط استخراج السيليكا من الكتلة الحيوية واستخدامها في تصنيع السيليكا متوسطة المسام، لذا فإن عملنا يتكون من جزأين. ركز الأول على استخراج السيليكا من الكتلة الحيوية؛ قمنا بدمج التكليس والهجوم الكيميائي باتباع 3 بروتوكولات مختلفة: البروتوكول الأول، والبروتوكول الثاني، والبروتوكول الثالث، ونبدأ أو لا نبدأ بهجوم كيميائي مع حمض، ونقوم بعملية التكليس؛ بعد ذلك، سيتم هاجمة الرمال الناتجة بنفس الحمض الأول. كل بروتوكول يعاد ثلاث مرات بواسطة ثلاثة أحماض مختلفة: حمض الهيدروكلوريك، وحمض النيتريك وحمض الكبريت. بينما في الجزء الثاني من العمل، نحن مهتمون بتصنيع السيليكا متوسطة المسام أساسية الشكل بالطريقة الحرارية المائية من مصدرين مختلفين للسيليكا: أحدهما طبيعي والآخر تجاري (سيليكا الصوديوم).

الكلمات الأساسية: الكتلة الحيوية، استخراج السيليكا، سيليكات الصوديوم، المواد المسامية.

REMERCIEMENT :

En premier lieu, on remercie Dieu le tout puissant de nous avoir accordé, le courage, la santé et la volonté afin de réaliser ce travail.

Notre travail a été réalisé à l'université 'Saad Dahleb' Blida dans le laboratoire de génie chimique département de génie des procédés faculté de technologie on remercie toute l'équipe de ce laboratoire.

Nous tenons à exprimer toutes nos reconnaissances à notre promotrice professeur BOUCHENAFSA-SAIB Naima, a nous la remercie vivement de nous avoir encadré, orienté, aidé et conseillé pour faire aboutir ce travail. Merci

On désire aussi remercier notre Co-promoteur monsieur AIT BENHAMMOU Nabil pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses précieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre travail.

On exprime toute notre gratitude pour les membres des jurys pour avoir accepté de juger notre travail de mémoire.

Ce travail n'aurait j'aimais été réalisé sans le soutien de notre famille et leur éducation basée sur des valeurs morales fondé sur le respect des autres, merci pour tout ça. On espère que cette thèse apporte la fierté méritée à nos parents

Enfin, merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail aux deux êtres qui me sont très chers dans cette vie, à savoir mon père et ma mère. Je leur dis merci mes chères parentes pour votre éducation et pour tous ce que vous avez fait et pour ce qui m'as permis d'avoir cette réussite et ce bonheur, Je vous dis mille fois merci pour votre patience, courage et sacrifice pour moi. Avec toute ma fidélité et tout mon amour pour vous, papa et maman, je ne pourrai jamais égaler votre mérite.

A ma sœur Meriem Un grand merci pour ton aide ta présence et ton soutien. Merci de me guider, de m'inspirer et de me montrer la bonne voie. Merci de m'aider à devenir ce que je suis maintenant.

A mes sœurs Douaa et Nawther et à mes chères cousines Achwak et Alaa, pour leur présence dans ma vie et leur amour et soutien.

A ma grande mère et a toute ma famille chacun à son nom, surtout mes tantes Nadja, Fatima et Hayette pour leurs soutien et encouragement merci je vous aime.

Je dédie cette thèse particulièrement à la mémoire de mes chers grands-parents vous restez à jamais dans nos cœurs

A ma chère amie et binôme Afaf pour sa patience, son sérieux et sa précision dans le travail merci pour ton amour.

A mes chères amies Hadjer et Rania merci pour votre soutient et tous nos moments de folie ensemble.

Aussi je ne pourrai oublier de dédier ce travail a tous ceux qui me sont chers.

Ahlem...

Dédicace :

Je dédie ce modeste travail :

A ma famille, elle qui m'a doté d'une éducation digne, son amour a fait de moi ce que je suis aujourd'hui :

Particulièrement, à celle qui m'a arrosé de tendresse et d'espoirs, à la source d'amour incessible, à la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, à ma chère mère Shahrazed.

A mon support dans ma vie, qui m'a appris, m'a supporté et m'a dirigé vers la gloire, à mon chère père Mohamed.

A ma très chère sœur Wafia, son mari Sidahmed et leurs filles Amira et Maram, sans oublier l'adorable Anissou, quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit, ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force.

A mes chers frères, Billel, Mustapha et Adel, pour leurs encouragements et leur soutien moral.

A mes grands-parents, mes oncles, mes tantes surtout ma tante Atika et leur filles khadija avec ses enfants et Fadila.

A mes cousins et mes cousines spécialement à Lila, aucune dédicace ne pourrait exprimer la profondeur des sentiments que j'éprouve pour toi.

A ma chère amie et mon binôme Ahlem pour sa patience et ses efforts tout au long de ce projet.

Sans oublier mes chères amies Fatma, Meriem, Sbtissem... et à tous ceux qui me sont chers, grands ou petits.

Afaf...

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE :	1
CHAPITRE I :	1
GENERALITE SUR LA SILICE.	1
I.1. Définition de la silice :	4
I.2. L'histoire de la silice :	4
I.3. Structure de la silice :	4
I.4. Les source de la silice :	6
I.4.1. La silice cristalline :	7
I.4.2. La silice amorphe :	7
I.5. Méthode d'extraction de la silice :	7
I.6. Les différentes propriétés de la silice :	8
I.6.1. La surface spécifique :	8
I.6.2. La porosité :	8
I.6.3. La taille des particules primaires :	8
I.6.4. La viscosité :	8
I.6.5. La dureté :	8
I.7. Classification de la silice :	9
I.7.1. Les silices naturelles :	9
I.7.2. Les silices synthétiques :	9
I.7.3. Les silices mésoporeuses à structure organisée :	9
I.8. La biomasse :	10
CHAPITRE II :	12
LES MATERIAUX POREUX.	12
II.1 Généralité	12
II.2. Les matériaux mésoporeux :	13
II.2.1. Histoire des matériaux de silice mésoporeuse :	13
II.2.2. Les différents types des matériaux mésoporeux :	15
II.3 Méthodes de synthèse des matériaux mésoporeux :	17
II.3.1. Méthode sol-gel :	17
II.3.2. Technique assistée par modèle :	18
II.3.3. Approche par matrice à cristaux liquides (LCTA) :	20
II.3.4. Technique assistée par micro-ondes :	20
II.3.5. Technique de gravure chimique :	21
II.4. Les tensioactifs :	23
II.5. Les applications des matériaux mésoporeux :	26

II.5.1. Catalyse :	27
II.5.2. Dépollution :	27
II.5.3. Support de catalyseur :	28
CONCLUSION :	29
CHAPITRE III:	30
TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS	30
III.1. Diffractions des rayons X (DRX) :	30
III.2. Spectrométrie de fluorescence des rayons X :	33
III.3. Microscopie électronique à balayage MEB :	34
III.4. Microscopie électronique à transmission (MET) :	36
III.5. Mesure de surface spécifique : théorie BET :	36
CHAPITRE IV:	40
MATERIELS ET METHODES.	40
IV.1. Matériels utilisés :	39
IV.2. Produits utilisés :	39
IV.3. Procédé expérimentale :	40
IV.3.1. Extraction de la silice :	40
IV.3.1.1. Test de calcination :	40
IV.3.1.2. Protocole 1 :	41
IV.3.1.3. Protocole 2 :	44
IV.3.1.4. Protocole 3 :	48
IV.3.2. Procédés de synthèse du MCM-41 :	52
IV.3.2.1.MCM-41 à base d'une source commerciale :	53
IV.3.2.2.MCM-41 à base d'une source naturelle :	56
CHAPITRE V :	57
RESULTATS ET DISCUSSIONS.	57
V.1. Caractéristiques structurelles de la silice extraite :	57
V.1.1. Résultat de la diffraction de rayons X :	57
V.1.2. Le résultat de la fluorescence X :	57
V.1.3. Le résultat de la microscopie électronique à balayage de la silice :	58
V.2.Caractérisation de la silice mésoporeuse MCM-41 :	58
V.2.1. Résultat de DRX du MCM-41 :	58
V.2.2. Résultat de la microscopie électronique à transmission (MET) :	59
V.2.3. Résultat de la microscopie électronique à balayage (MEB) :	60
V.2.4. Résultat de la surface spécifique BET du matériau MCM-41 :	60
CONCLUSION GENERALE :	63

LISTE DES FIGURES :

Figure I.1 : Cristal de roche de SiO ₂ .	4
Figure I.2 : Motif de base de la silice.	5
Figure I.3 : Représentation plane du réseau de la silice cristalline.	5
Figure I.4 : Représentation plane du réseau de la silice amorphe.	5
Figure II.1 : Catégories de solides poreux, classés en fonction de leur taille de pores, accompagnées de la distribution de taille de pores associée.	12
Figure II.2 : Structures des matériaux mésoporeux M41S.a) MCM-41 (hexagonal 2D, groupe d'espace p6mm), b) MCM-48 (cubique, groupe d'espace Ia3d), et c) MCM-50 (lamellaire, groupe d'espace p2).	14
Figure II.3 : Méthode endotemplate (modèle de matière molle) pour les matériaux mésoporeux.	19
Figure II.4 : Exotemplate (approche basée sur des modèles de matière dure).	19
Figure II.5 : Voies de synthèse possibles pour la synthèse de SBA-15 (technique LCTA).	20
Figure II.6 : Processus de gravure chimique.	22
Figure II.7 : Représentation schématique d'une molécule de tensioactif.	23
Figure II.8 : Structures micellaires les plus communes: A) sphère, B) cylindre, C) bicouche, D) micelles inverses, E) liposomes.	24
Figure II.9 : Formule moléculaire et mode 3D de la molécule CTAB.	25
Figure III.1 : Principe de la loi de Bragg.	30
Figure III.2 : Schéma simplifié d'un diffractomètre à rayons X.	33
Figure III.3 : Principe de la fluorescence X.	34
Figure III.4 : Schéma simplifié de microscope électronique à balayage.	35
Figure IV.1 : les poudre des tests de calcination ; A) la première méthode, B) la deuxième méthode.	40
Figure IV.2 : Schéma qui représente le protocole 1.	41
Figure IV.3 : Extracteur de Soxhelt	42
Figure IV.4 : Le produit après le séchage.	42
Figure IV.5 : La poudre finale.	42
Figure IV.6 : Le procédé de filtration et lavage.	43
Figure IV.7: La poudre finale.	43
Figure IV.8 : La poudre de silice après la calcination.	44

Figure IV.9 : Schéma qui décrit le protocole 2.	44
Figure IV.10 : Le mélange de la biomasse et le HCl.	45
Figure IV.11 : La poudre de silice.	45
Figure IV.12 : La séparation des phases par centrifugation.	46
Figure IV.13 : La poudre finale de silice.	46
Figure IV.14 : Le mélange des cendres et l'acide sulfurique.	46
Figure IV.15: La poudre finale.	46
Figure IV.16: Schéma qui résume le protocole 3.	47
Figure IV.17 : La filtration sous vide.	48
Figure IV.18 : La poudre de silice finale.	48
Figure IV.19 : Le mélange de la biomasse et l'acide nitrique.	49
Figure IV.20 : La silice obtenue.	49
Figure IV.21 : La récupération du produit après la filtration.	50
Figure IV.22 : La poudre de silice finale.	50
Figure IV.23 : L'ajustassions du ph de la solution.	52
Figure IV.24 : Un montage à reflux pour ajouter le silicate de sodium.	52
Figure IV.25 : L'apparition du précipité blanc.	53
Figure IV.26 : Le placement de la solution dans l'autoclave hydrothermique.	53
Figure IV.27 : Le matériau avant le séchage.	54
Figure IV.28 : Le produit après la calcination.	54
Figure V.1: spectres de diffraction X de la poudre obtenue à 280°C, 30min puis à 500°C, 60min.	56
Figure V.2 : Spectres de diffraction X de la poudre de silice calciné à 600°C, 6h.	56
Figure V.3 : microscopie électronique à balayage ; (a) avant le traitement chimique, (b) après le traitement chimique.	58
Figure V.4 : DRX du MCM-41.	59
Figure V.5 : l'analyse TEM du MCM-41.	59
Figure V.6 : Images MEB du MCM-41 avec différents grossissements. (a) 10000 etb) 20 000	60
Figure V.7 : Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote sur MCM-41.	61
Figure V.8 : Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote sur MCM-41 à partir une source de silice commercial.[59]	62

LISTE DES TABLEAUX :

Tableau I.1 : Le polymorphisme de la silice.	6
Tableau I.2 : Les proportions des différents éléments présente dans les plantes (biomasse).	11
Tableau II.1 : Les principaux matériaux mésoporeux.	16
Tableau IV.1 : Les produits utilisés au cours de ce travail.	39
Tableau V.1 : La composition chimique de la poudre finale de silice.	57

LISTE DES ABREVIATIONS :

- BET : La théorie Brunauer, Emmett et Telle
- CTAB :Bromure de cétrimonium
- CMC : concentration micellaire critique.
- DRX : Diffraction des Rayons X.
- :DOXLa doxorubicine
- FDU : Matériaux de l'Université de Fudan
- FSM: Feuilles pliées en matériaux mésoporeux
- HMS : Matériau hexagonal désordonné
- IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée
- KIT: Korea Institute of Technology Materials
- LCTA : Approche par matrice à cristaux liquides
- MCM :Matériaux cristallins mobiles
- M41S :Matériaux mésoporeux nanostructurés
- MSN : Manoparticules de silice mésoporeuses
- MEB : Microscopie électronique à balayage
- MET : Microscopie électronique a transmission
- MSU : La Michigan State Université
- SMO : Solides mésoporeux organisés
- SBA : Santa Barbara amorphe
- SDA : Surfactant
- TEOS : L'orthosilicate de tétraéthyle
- TMOS : L'orthosilicate de tétraméthyle
- VOC : Composants Organiques Volati

INTRODUCTION GENERALE :

Au cours des dernières décennies, il y a eu une augmentation significative de la superficie de la nanotechnologie et des nanosciences concernant la synthèse, la caractérisation, l'évaluation des propriétés et un large éventail d'applications en catalyse, adsorption, séparation, contrôle de la pollution de l'environnement, libération contrôlée de médicaments et capteurs visant à améliorer la qualité de vie quotidienne de la société. [1]

L'une des classes les plus prometteuses de matériaux nanométriques sont les silicates mésoporeux qui ont suscité l'intérêt d'un grand nombre de chercheurs en raison de leurs applications potentielles comme les scientifiques de Mobil Oil Corporation qui ont synthétisé les premiers matériaux silicatés mésoporeux ordonnés connus sous le nom de famille M41S.

Le terme M41S est utilisé pour généraliser les différents types de MCM (Mobil Composition of Matter) synthétisés dans des conditions basiques en présence de tensioactifs alkylammonium et d'une source de silice.[1]

Les types les plus connus de cette classe de matériaux incluent le MCM-41 (structure hexagonale, avec symétrie de groupe d'espace (P6mm)), MCM-48 (structure cubique, avec espace- symétrie de groupe (Ia3d) et pores interconnectés dans un système tridimensionnel), et MCM-50 (structure lamellaire, sans symétrie des groupes spatiaux, constituée de couches de silice en présence de doubles couches de surfactant). [1].

Parmi ces types des MCM, nous sommes intéressés par le MCM-41, ce dernier est synthétisé à partir d'une source de la silice, qui a attiré l'attention des chercheurs intéressés par le remplacement des matières premières non renouvelable par des sources renouvelables, moins chère et qui ne nuit pas à l'environnement ; la silice est le deuxième élément le plus abondant à la surface de la terre, ce qui représente environ 32% de son poids total.[2]

En conséquence, les plantes enracinées dans le sol contiennent toujours du silicium dans leurs tissus. La nature de la silice amorphe à base de plantes la rend extractible à basse température et fournit donc une méthode à faible énergie comme alternative aux méthodes actuelles à haute énergie d'extraction de silice.[2]

Notre mémoire est structuré en deux parties, la première partie présente une étude bibliographique et celle-ci se divise en deux chapitres, l'un décrit des généralités sur la silice tel que : la définition, l'histoire, les sources de la silice, les propriétés ...etc ; et l'autre chapitre présente des généralités sur les matériaux poreux comme l'histoire des MSN, les tensioactifs, application de ces matériaux ...etc.

Pour la deuxième partie, elle décrit notre étude pratique sur l'optimisation des conditions d'extraction de la silice d'une biomasse et son utilisation dans la synthèse de la silice mésoporeuse (MCM-41) comme les réactifs employés, ainsi que les principes et conditions expérimentales des différentes techniques de caractérisation utilisées lors de ce travail.

La partie pratique est divisée en deux parties : la première est l'extraction de la silice à partir de la biomasse, et la deuxième est la synthèse du MCM-41 par la silice extraite dans la première partie.

Pour l'extraction de la silice on a combiné entre la calcination et l'extraction en suivant 3 différents protocoles qui sont :

-protocole 1 :

On commence par la calcination de la plante à 600°C pendant 6h ensuite on fait l'attaque chimique avec un acide, on répète le protocole avec 3 acides différents : l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique et l'acide sulfurique.

-protocole 2 :

On commence par l'attaque chimique ensuite on calcine le produit à 600°C pendant 6h et on fait ce protocole avec les mêmes 3 acides cités précédemment.

-protocole 3 :

Dans le 3^{ème} protocole, on regroupe les 2 premiers protocoles, on commence par une attaque chimique avec un acide ensuite on fait la calcination à 600°C pendant 6h, les cendres résultantes sont ensuite mélangées avec un acide pour une deuxième attaque et à la fin, on récupère le produit.

A la fin on obtient 9 échantillons de produit final de la poudre de silice, ensuite, on les caractérise par la technique d'analyse de diffractions des rayons X pour connaître la silice qui a une forme amorphe et l'analyse Spectrométrie de fluorescence des rayons X pour détecter toutes les espèces présentes dans la poudre, et pour connaître le pourcentage de la silice dans le produit.

D'après les résultats obtenus d'analyse des 9 échantillons, on va choisir le protocole qui donne les meilleurs résultats d'une poudre de silice amorphe avec une grande pureté (un grand pourcentage de silice dans la poudre).

Puis on commence la deuxième étape de la partie pratique qui se résume en la synthèse du matériau mésoporeux MCM-41 en utilisant 2 méthodes de synthèse ; la première méthode consiste à préparer le matériau à partir d'une source de silice commerciale c'est le silicate de sodium et pour la deuxième, on utilise la silice naturelle extraite dans la partie précédente à partir d'une plante. La poudre de silice produite est utilisée en premier pour préparer le silicate de sodium et ce dernier est utilisé dans la synthèse du MCM-41.

Pour faire une comparaison entre les deux produits on a utilisé le même protocole de synthèse qui sont ensuite analysés par les techniques de caractérisation suivantes :

Diffractions des rayons X (DRX), Spectrométrie de fluorescence des rayons X, Microscopie électronique à balayage MEB, Mesure de surface spécifique BET.

Le MCM-41 est préparé par la méthode hydrothermale, on fait la caractérisation des deux produits et faire une comparaison entre le MCM-41 commercial et le MCM-41 à base d'une source de silice naturelle pour savoir si on a atteint notre but qui est de fabriquer un méso-pore à partir d'une source naturelle moins coûteuse et disponible dans la nature avec des propriétés proche de celui préparé par une source de silice commerciale.

CHAPITRE I :
GENERALITE SUR LA SILICE.

I.1. Définition de la silice :

Le dioxyde de silicium (SiO_2) communément appelé silice est sans doute le corps composé le plus répandu sur terre.[3]

Le nom 'silice' comprend une large classe de produits de formule générale SiO_2 . La silice est un matériau naturel dans les minéraux, comme le quartz et le silex, et dans les plantes comme le bambou, le riz et l'orge. Cependant, la majorité de la silice utilisée dans les applications chimiques à une origine synthétique.

Sous sa forme naturelle, il se présente principalement sous forme de phase cristalline. Différentes phases peuvent se former, selon la température, la pression et le degré d'hydratation. [4]



Figure I.1 : cristal de rochede SiO_2 . [5]

I.2. L'histoire de la silice :

La Silice, est connue depuis l'Antiquité. D'ailleurs, les alchimistes considéraient la silice comme un élément à part entière du fait qu'il est très abondant dans les minéraux. Le silicium sera isolé pour la première fois par le scientifique Jöns Jacob Berzelius en 1823 mais il faudra attendre 1854 pour que le scientifique Henri Sainte-Claire Deville obtienne du silicium sous sa forme cristalline. [6]

I.3. Structure de la silice :

A cause de la macro-molécularité, la structure consiste en une répartition tridimensionnelle régulière dans laquelle pour respecter les degrés d'oxydation, chaque atome de silicium est lié par une liaison simple à 4 atomes d'oxygène. [3]

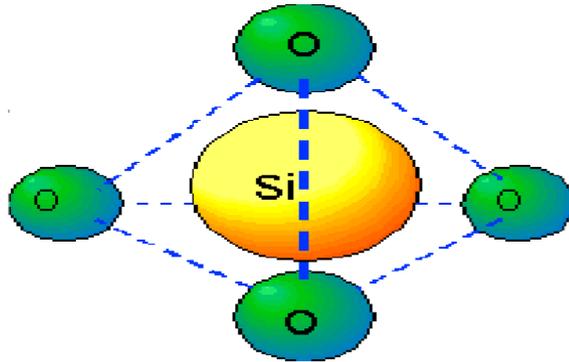


Figure I.2 : motif de base de la silice. [7]

Elle est sous forme cristalline dans le quartz, la cristobalite et la tridymite (figure I.3.), ou sous forme amorphe comme dans les verres de silice (figure I.4.).

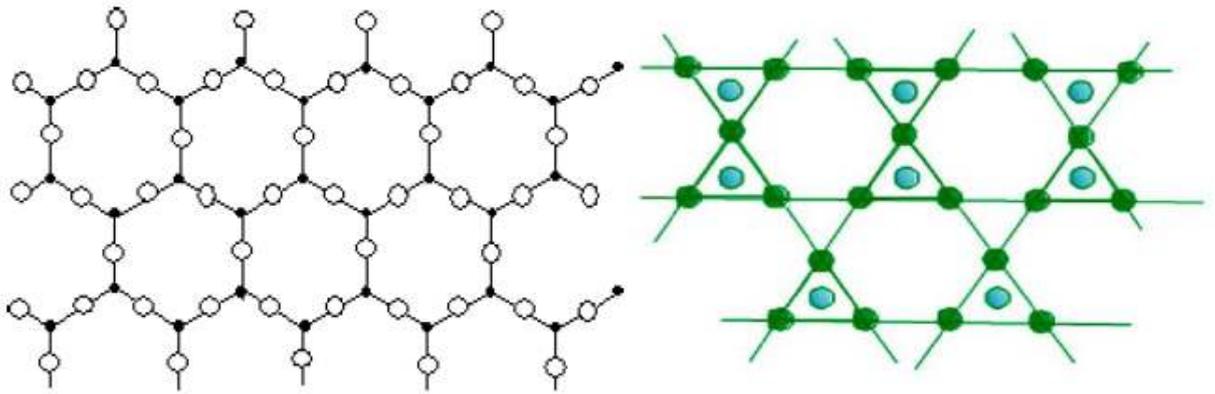


Figure I.3 : Représentation plane du réseau de la silice cristalline. [7]

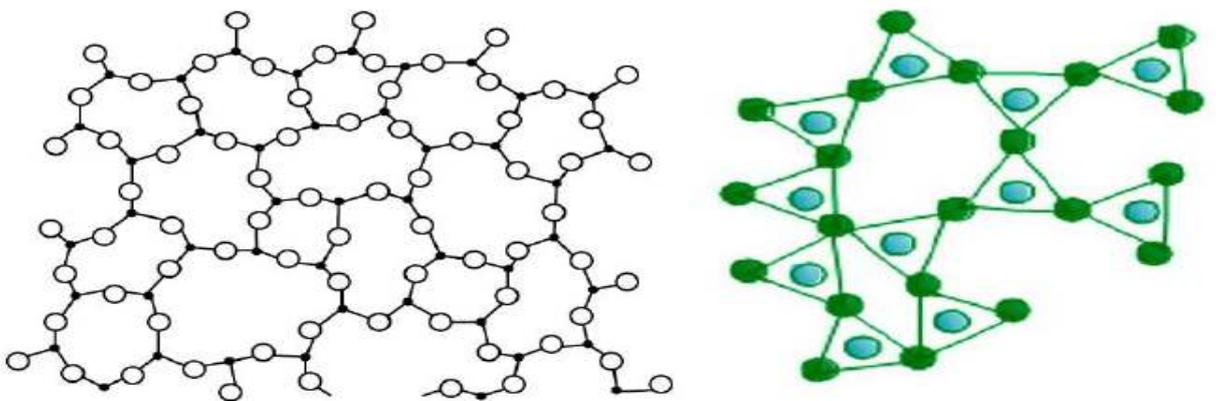


Figure I.4 : Représentation plane du réseau de la silice amorphe. [7]

La capacité d'un composé comme la silice à exister sous différentes formes ayant des caractéristiques distinctes est appelée polymorphisme.[7] Le polymorphisme de la silice se résume dans le tableau suivant :

Tableau I.1 : le polymorphisme de la silice. [7]

Forme	Système	Type de gisement
Quartz	Rhomboédrique	Forme usuelle du quartz
Quartz	Hexagonale	Dans certains pegmatites
Tridymite	Hexagonale	Roches volcaniques siliceuses
Cristobalite	Cubique	Roche volcaniques siliceuses
Coésite	Monoclinique	Caractère d'impact de météorites
Stishovite	Quadratique	Caractères d'impact de météorites

I.4. Les source de la silice :

La silice est un constituant essentiel des minéraux des sols. C'est aussi un composant minéral des végétaux. Elle est en effet intensément recyclée par la végétation où elle est stockée dans les tissus épidermiques des feuilles sous forme d'incrustations siliceuses appelées phytolithes. [8]. Dans notre cas on va extraire la silice à partir d'une biomasse (une plante).

À l'état libre, la silice existe sous deux formes :

I.4.1. La silice cristalline :

Présente sous différentes formes de minéraux durs. Nous la trouvons en grande quantité dans :

- Les roches sédimentaires détritiques : sont des roches formées de débris d'une roche préexistante. Exemple :le sable ou le grès, la diatomite [9], la perlite naturelle [10], le kaolin naturel [11]
- Les roches métamorphiques : elles sont formées à partir de la recristallisation de roches sédimentaires ou de roches magmatiques sous l'action de la température et de la pression qui augmentent avec la profondeur dans la croûte terrestre. Les roches métamorphiques sont aussi formées au contact avec d'autres roches. Exemple : schistes, gneiss, quartzites. [12]
- Les roches magmatiques : comme la bentonite [13]

I.4.2. La silice amorphe :

La silice amorphe peut être d'origine naturelle ou synthétique. La silice amorphe d'origine naturelle correspond essentiellement à la terre diatomée. Les silices amorphes synthétiques peuvent être divisées en deux grandes catégories : la silice amorphe fondue ou vitreuse et les silices micro amorphes, comprenant le gel de silice, la silice colloïdale, la silice amorphe précipitée et la silice pyrogénique. [14]

I.5. Méthode d'extraction de la silice :

L'extraction de la silice s'effectue dans les carrières de silice. Le silicium est extrait de la silice grâce à une réaction chimique de carbo-réduction. La réduction de la silice par le carbone est un procédé mis en place dans les fours électriques de l'industrie sidérurgique. La température requise pour la réduction de l'oxyde de silicium, nécessite un apport de chaleur réalisé par un arc électrique, situé à l'extrémités des électrodes en graphite. Dans le four à arc, des réactions chimiques ont lieu lorsque la température passe un certain degré. Le procédé conventionnel d'extraction de silice sous forme pure à partir des roches implique un coût de production élevé [12].

Les plantes enracinées dans le sol contiennent toujours du silicium dans leurs tissus. La nature de la silice amorphe à base de plantes (plantes à haute teneur en silice) la rend

extractible à plus basse température et fournit donc une méthode à faible énergie comme alternative aux méthodes actuelles à haute énergie d'extraction de silice.[8] cette extraction se déroule en deux étapes l'élimination des matières organiques par la calcination et l'élimination des matières minérale par une attaque chimique avec les acides et à la fin on obtient la silice avec un certain pourcentage de pureté.

I.6.Les différentes propriétés de la silice :

I.6.1. La surface spécifique :

Pour les diverses formes de silice, la surface spécifique varie de 25 à 1000 m²/g. La détermination de la surface spécifique est obtenue par la technique de la physisorption d'azote à 77 K suivant la méthode Bruauner Emmet-Teller (BET). [15]

I.6.2. La porosité :

Ce facteur est important pour la réactivité de la silice. En effet, plus la porosité est élevée et la distribution est homogène, plus les silanols des pores sont accessibles, augmentant ainsi le nombre total de silanols de surface. Selon la taille des pores d'après la classification de l'IUPAC, la silice peut être microporeuse (diamètre inférieur à 2 nm), méso poreuse (diamètre compris entre 2 et 50 nm) ou macroporeuse (diamètre supérieur à 50 nm).[15]

I.6.3.La taille des particules primaires :

Selon les types de silice, les tailles varient de quelques nanomètres à 500 nm. Ces particules primaires peuvent aussi s'agglomérer entre elles de façon à donner des agrégats dont les tailles sont comprises entre 1 et 40 µm. On obtient alors des supports présentant des formes variées.[15]

I.6.4.La viscosité :

L'introduction de particules colloïdales de silice dans un liquide, permet d'augmenter sa viscosité, par conséquent sa capacité d'écoulement diminue. Dans ce but la silice est mélangée à la peinture ainsi qu'à certains produits pharmaceutiques ou cosmétiques. [15]

I.6.5. La dureté :

La dureté qualifie la capacité d'un matériau à résister à la déformation. La grande dureté et les propriétés abrasives des gels de silice et des poudres de silice justifient leur intérêt en

tant qu'agent renforçant. En effet, la capacité à résister à l'abrasion, à la rayure ou à la déformation permet d'augmenter les applications, notamment dans le domaine de la mécanique.[15]

I.7. Classification de la silice :

Il existe 3 classes de silice qui sont les silices naturelles, synthétiques et les silices mésoporeuses à structure organisée.

I.7.1. Les silices naturelles :

A l'état naturel, la silice existe majoritairement sous forme cristalline. Celle-ci se caractérise par un haut degré d'organisation et structure dense.

Dans ce cas, la surface active du matériau, qui est impliquée dans les processus d'interactions chimiques et physique avec le milieu extérieur est limitée à la surface externe des particules. La surface spécifique de la silice, est alors de l'ordre du m^2/g voire moins, et correspond naturellement à sa surface géométrique. [16]

I.7.2. Les silices synthétiques :

Contrairement aux silices naturelles, ces silices sont majoritairement produites sous forme amorphe. Leur intérêt majeur réside dans leur porosité, qui permet d'aboutir à une large surface à l'intérieur des particules. Elles ont ainsi une aire spécifique (de 30 jusqu'à $1500 m^2/g$) et une surface active beaucoup plus importante que les silices cristallines, ce qui leur confère un intérêt particulier pour des applications physiques et chimiques.

La surface spécifique, la taille des particules, le volume et la taille de pores sont des facteurs gouvernant la réactivité de la silice et qui peuvent être contrôlés indépendamment les uns des autres par le choix de la méthode de préparation et des paramètres spécifique de celle-ci. [16]

I.7.3. Les silices mésoporeuses à structure organisée :

En 1992, la Mobil oil corporation a découvert une nouvelle famille de matériaux silicatés inorganiques mésoporeux, appelée M41S, dont les silices MCM (Mobil Composition of Matter).

Ces silices ont été synthétisées par polymérisation d'alkoxyde de silicium, tels que le tétraéthoxysilane (TEOS) ou le tétraméthoxylane (TMOS), en milieu basique et en présence d'un tensioactif cationique, le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB).

La formation du réseau silicaté, par hydrolyse puis par polycondensation du précurseur silicique suivant le procédé sol gel, s'effectue alors autour des micelles auto-assemblées de tensioactif, qui joue donc le rôle d'agent directeur de structure. L'élimination du tensioactif, par extraction ou calcination, conduit au matériau final.[16]

I.8. La biomasse :

Selon la directive 2003/54/CE du parlement européen, la biomasse est la fraction biodégradable des produits, des déchets et des résidus d'origine biologique provenant de l'agriculture (y compris les substances végétales et animales), de la sylviculture et des industries connexes, y compris la pêche et l'aquaculture, ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et municipaux. [17]

Les bioressources, ou ressources biologiques, sont l'ensemble des matières originaires d'organismes vivants issus directement ou indirectement de la photosynthèse. Cela renvoie à la biomasse, soit l'ensemble des matières biologiques et éléments biotiques des écosystèmes, tels que les végétaux, les animaux, les micro-organismes ou les biodéchets. Elles constituent des sources de matières ou d'énergies renouvelables et ayant une utilisation directe ou indirecte pour l'humain.[18]

D'un point de vue chimique, la biomasse peut être définie comme un hydrocarbure constitué principalement de C, H, O et de N. Elle contient également des éléments inorganiques tels que: Ca, Mg, K et Si. Les proportions de ces derniers varient en fonction de la nature, de l'origine, de l'âge et des conditions de croissance de la biomasse considérée (type et humidité du sol, ensoleillement...). Les composants de la biomasse peuvent être classés en éléments majeurs (> 1%), mineurs (0,1-1%) et traces (< 0,1%). Les éléments majeurs sont principalement C, H, N, O, Ca et K tandis que les éléments mineurs incluent Si, Mg, Al, S, Fe, P, Cl, et Na. Les éléments traces quant à eux sont Mn, Ti. [19]

Les plantes sont des biomasses qui ont une teneur en silicium supérieures à la moyenne établie pour la biosphère elle varie d'un facteur 100 en fonction du type de plantes et du milieu de croissance. Les valeurs de Si mesurées sont équivalentes à celles de certains

macro-nutriments comme le calcium, le magnésium ou le phosphore. Ma et al. [20] ont analysé les teneurs en Si de 147 espèces d'angiospermes (plante à fleur) qu'ils ont fait croître sur un sol de même nature. Les résultats montrent que les plantes ont un comportement spécifique vis-à-vis de Si. Les plantes contenant plus de 1% de Si sont considérées comme accumulatrices. [21] Le tableau suivant présente les proportions des différents éléments présents dans les plantes :

Tableaux I.2 : les proportions des différents éléments présents dans les plantes (biomasse). [21]

Elément	Pourcentage dans la plante (%)
Si	0,1-10
O	-
H	-
C	-
N	0,5-6
Ca	0,1-6
K	0,8-8
Mg	0,05-1
P	0,15-0,5
S	0,1-1,5
Al	0,00001-0,05

CHAPITRE II :
.LES MATERIAUX POREUX

II.1 Généralité

Les matériaux poreux sont des matériaux présentant des cavités ou des canaux appelés pores. Ils sont caractérisés par leur surface spécifique, qui peut varier de quelques mètres carrés par gramme à plusieurs centaines, voire milliers de mètres carrés par gramme, par leur volume poreux, et par la taille de leurs pores [22].

Des exemples de matériaux poreux comprennent : les cloisons sèches, le bois, le béton, la gunite, le caoutchouc, certains plastiques, les nanoparticules de silice poreuses et les nanoparticules de carbone poreuses [23].

D'après la définition de l'IUPAC [24] trois types de matériaux sont distingués selon la dimension des pores (figure II.1) :

- Les solides microporeux, dont le diamètre des pores est inférieur à 2 nm.
- Les solides mésoporeux, dont le diamètre des pores est compris entre 2 et 50 nm.
- Les solides macroporeux, dont le diamètre des pores est supérieur à 50 nm.

La figure I.1 présente les trois catégories avec un exemple de solides poreux accompagné de leur distribution en taille de pores.

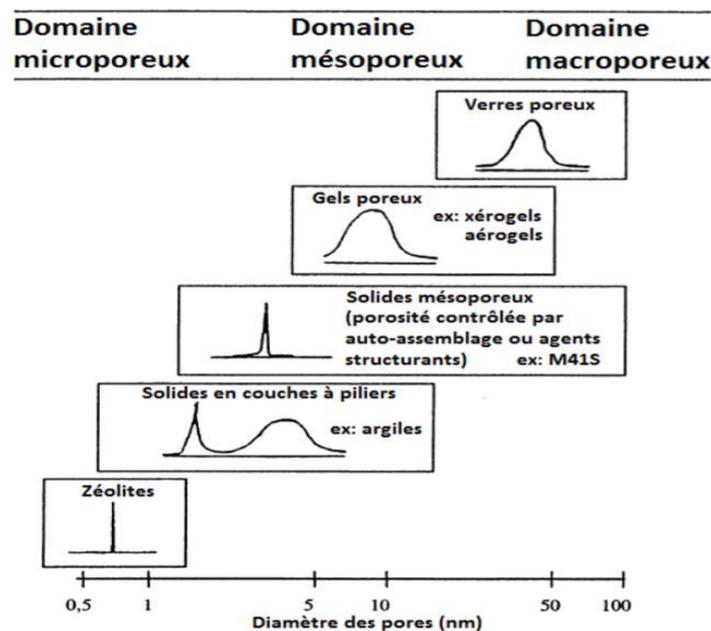


Figure II.1 : Catégories de solides poreux, classés en fonction de leur taille de pores, accompagnées de la distribution de taille de pores associée. [25]

Les solides poreux peuvent aussi être classés par leur degré de structuration. Ainsi, les zéolithes sont des matériaux dont les parois sont cristallines, alors que les gels poreux sont tout-à-fait amorphes. Entre les deux, on retrouve les matériaux ordonnés à longue distance, mais ayant une structure amorphe, tels que les solides mésoporeux organisés (SMO). On retrouve finalement la même classification que par la taille des pores, ce qui signifie que les deux critères sont liés. Nous verrons dans les paragraphes suivants quelques notions sur les solides mésoporeux organisés. [22]

II.2. Les matériaux mésoporeux :

Au cours des deux dernières décennies, les chercheurs sont de plus en plus intéressés par les nanoparticules de silice mésoporeuses (MSN), car elles sont chimiquement et thermiquement stables avec une morphologie et une porosité contrôlable. Il est observé que les surfaces internes et externes de ces nanoparticules peuvent être modifiées de manière sélective avec plusieurs groupes fonctionnels organiques et inorganiques.[23]

II.2.1. Histoire des matériaux de silice mésoporeuse :

Jusqu'au début des années 1990, la zéolite, un matériau microporeux, était l'un des matériaux inorganiques ayant une porosité. Les zéolites sont également appelées tamis moléculaires car leur taille de pore est inférieure à 1 nm. Ils ont des propriétés acides uniques et une capacité d'échange d'ions en raison de la structure squelettique de l'aluminium, du silicium et de l'oxygène. Par exemple, des molécules adaptées à la taille des pores peuvent être sélectivement adsorbées ou séparées, et elles ont été utilisées pour les réactions de craquage et de reformage dans la pétrochimie grâce au support de sites acides inhérents et de substances catalytiquement actives.[26]

Récemment, il a également été utilisé comme support pour divers nanomatériaux utilisant des pores de niveau nanométrique. Cependant, étant donné que la zéolite a une taille de pore relativement petite, il a été souligné qu'elle ne peut pas être utilisée pour une application à des molécules de plus grande taille. Par conséquent, pour les chercheurs de ce domaine, la synthèse de matériaux avec une plus grande taille de pores et possédant les mêmes caractéristiques physico-chimiques de zéolite était un grand défi.[26]

Une procédure de production de matériaux mésoporeux (en particulier de silice) a été brevetée vers 1970, elle est passée presque inaperçue et a été reproduite en 1997. Des nanoparticules de silice mésoporeuses (MSN) ont été synthétisées en 1990 par des

chercheurs japonais. Ils ont ensuite été produits également dans les laboratoires de Mobil Corporation et appelés Mobil Crystalline Materials, ou MCMs [26].

Ces matériaux ont des pores cylindriques réguliers avec une plage de diamètre de pore modulables entre 2 et 30 nm et, par conséquent ces matériaux ont :

- une grande surface spécifique (700–1500 m²/g)
- une stabilité chimique et thermique élevée
- une fonctionnalisation facile.

Ce qui les rend utiles pour des supports comme adsorption, catalyse, séparations chimiques et applications de dispositifs de biotechnologie.[26]

Les solides MCM-41, MCM-48 et MCM-50 sont les matériaux de silice mésoporeuse largement connus de la famille M41S qui sont obtenues par différentes méthodes de synthèse et dont les applications sont basées sur l'instabilité et la limitation de la structure mésoporeuse. Ces silices mésoporeuses sont hautement ordonnées et possèdent une grande surface spécifique, un réseau hexagonal et un canal mésoporeux uniforme. Spécialement pour MCM-41 et MCM-48, la taille des pores peut être contrôlée et largement utilisée comme adsorbant, catalyseur et support. Le MCM-41 se présente sous la forme d'une structure de micelles en forme de bâtonnet hexagonale, tandis que le MCM-48 est de forme cubique et le MCM-50 est sous forme de structure lamellaire [26] (figure II.2).

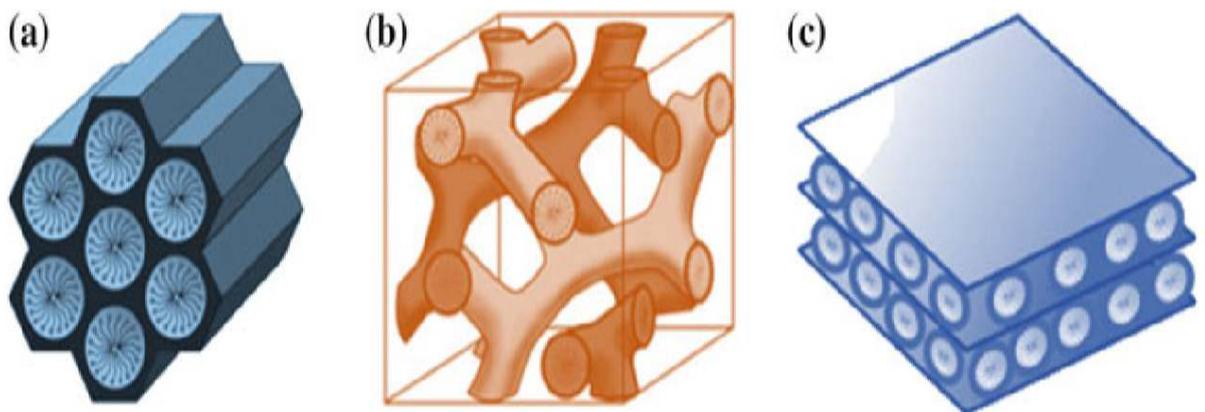


Figure II.2 : Structures des matériaux mésoporeux M41S : a) MCM-41 (hexagonal 2D, groupe d'espace p6mm), b) MCM-48 (cubique, groupe d'espace Ia3d), et c) MCM-50 (lamellaire, groupe d'espace p2). [26]

À la suite du premier matériau de silice mésoporeux ordonné, le M41S ayant de nouvelles applications en catalyse, adsorption et séparation, d'autres types de nanoparticules de silice mésoporeuses ont été synthétisées, comme les familles de Santa Barbara Amorphous (SBA), Fudan University Materials (FDU) et Korea Institute of Technology Materials (KIT), etc.

En 1995, par exemple, de nouvelles familles de matériaux de silice mésoporeuse, tels que les matériaux de la Michigan State University (MSU) et des feuilles pliées en matériaux mésoporeux (FSM) ont été développées avec des porosités et des formes de particules caractéristiques. En 1998, ce qu'on a appelé Santa Barbara Amorphous No.15 (SBA-15) qui possède un réseau hexagonal de pores avec une plus grande taille de pore de 4,6 à 30 nm et SBA-16 possédant un réseau cubique de pores a été développé. Ce fût une découverte importante dans le domaine des matériaux mésoporeux. [26]

II.2.2. Les différents types des matériaux mésoporeux :

Les matériaux de type M41S ont été à l'origine préparés dans des conditions basiques. Mais ces synthèses ont été étendues ultérieurement dans des milieux acides menant à des matériaux mésoporeux de diverses symétries et des propriétés de paroi différentes, tels que la famille de matériaux de type SBA de symétries hexagonales et cubiques variables.[27]

Des conditions neutres ont été utilisées pour préparer des matériaux mésoporeux en utilisant les amines primaires non ioniques pour la synthèse, exemple du MSU matériau hexagonal désordonné et du HMS.[27]

Les matériaux mésoporeux peuvent être divisés en deux catégories : les matériaux mésoporeux non siliceux et les matériaux mésoporeux à base de silicium ; les matériaux mésoporeux à base de silicium sont appelés silicates mésoporeux et peuvent en outre être divisés en deux catégories : l'une représente des silicates purs et l'autre constitue des silicates modifiés. Exemple :

-Les matériaux mésoporeux à base de silicium : le MCM, le SBA, la silice mésoporeuse hexagonale (HMS).

- matériaux mésoporeux non siliceux : les oxydes de métaux de transition (tels que la zirconie, le dioxyde de titane, l'oxyde d'étain, l'oxyde de manganèse, etc.), le sulfure de métal (WS₂, MoS₂, FeS₂, CoS₂, NiS₂, etc.) et les oxydes non métalliques (tels que le

phosphate, le sulfate et le carbone mésoporeux) le carbone poreux, les solides de coordination ou les sels d'hétéropolyanion poreux. Le carbone poreux ordonné est un matériau intéressant en raison de certaines propriétés uniques telles que l'hydrophobie, nature de leur surface, inertie chimique, bonne stabilité mécanique et thermique présentant des avantages pour former des membranes, des tubes ou des fibres.[26]

Les matériaux mésoporeux non siliceux sont très importants à utiliser comme catalyseurs en raison de leur propriété de transition. Mais, ces types de matériaux mésoporeux ne sont pas stables. Les mésopores de ces matériaux peuvent s'effondrer lors de la synthèse. Les calcinations et les techniques de synthèse sont également complexes. En raison des difficultés ci-dessus, la plupart des chercheurs se concentrent sur les matériaux mésoporeux de silice ou les silices mésoporeuses.[26]

Les principaux matériaux mésoporeux sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Les principaux matériaux mésoporeux [27] :

Code	Dimensionnalité, ordre et groupe spatial	Type de surfactant	Milieu	Diamètre des pores (nm)
MCM-41	2D hexagonal (P6mm)	Cationique	Basique	3,7
MCM-48	Cubique (Ia3d)	Cationique	Basique	3,49
FSM-16	2D hexagonal (P6mm)	Cationique	Basique	2,8
MCU	hexagonal (désordonné)	Neutre	Neutre	3,1- 5,8
MCU-G	Lamellaire	Cationique	Neutre	3,2
SBA-1	cubique (Pm3n)	Cat/anionique	Acide	2
SBA-2	3D hexagonal (P63/mmc)	Gemini	Acide	2,22
SBA-3	2D hexagonal (P6mm)	Cat/anionique	Acide	2,77

SBA-11	cubique(Pm3m)	Copolymère	Acide	2,5
SBA-15	2D hexagonal (P6mm)	Copolymère	Acide	7,8
SBA-16	cubique (Im3m)	Copolymère	Acide	5,4
HMS	hexagonal (désordonné)	Neutre	Neutre	2,8
HMM	3D hexagonal (P63/mmc)	Cationique	Basique	2,7

Cependant, pour répondre à certaines applications comme l'adsorption par exemple, ces matériaux doivent être modifiés en surface afin de contenir des sites spécifiques d'adsorption. On parle alors de fonctionnalisation de surface.[27]

II.3 Méthodes de synthèse des matériaux mésoporeux :

Les matériaux mésoporeux peuvent être synthétisés par différentes techniques telles que :

- traitement sol-gel,
- techniques assistées par gabarit.
- techniques assistées par micro-ondes.
- technique de gravure chimique. [26]

II.3.1. Méthode sol-gel :

Le procédé sol-gel aussi appelé méthode de dépôt en solution chimique est une technique chimique humide largement utilisée dans les domaines de la science des matériaux et en particulier de la céramique.

Dans le processus sol-gel, au démarrage, une suspension colloïdale est préparée pour la croissance du réseau inorganique, puis le processus de gélification du sol est effectué pour former un réseau dans une phase liquide continue.[26]

Les précurseurs utilisés pour synthétiser ces colloïdes sont généralement constitués d'un élément métallique ou métalloïde entouré de divers ligands réactifs.

Le matériau de départ est traité pour former un oxyde dispersible et forme un sol en contact avec de l'eau ou de l'acide dilué. L'élimination du liquide du sol produit le gel. La taille et la forme des particules sont contrôlées par transition sol / gel. La calcination du gel produit l'oxyde.[26]

Les réactions impliquées dans la chimie sol-gel sont principalement basées surhydrolyse suivie par condensation d'alcoxydes métalliques dans lesquels les oxydes correspondants et les oxydes mixtes sont de stœchiométrie différente.

De nos jours, cette méthode est largement utilisée pour synthétiser des matériaux mésoporeux de morphologies différentes. Pour la synthèse de matériaux mésoporeux par procédé sol-gel, différents modèles peuvent être utilisés comme SDA tels que les tensioactifs cationiques, les copolymères triblocs et les petites molécules organiques. [26]

II.3.2. Technique assistée par modèle :

La technique assistée par matrice est une technique bien connue et bon marché pour synthétiser des matériaux mésoporeux ordonnés. Dans cette technique, le modèle est utilisé pour synthétiser des matériaux mésoporeux. Il peut être classé en deux catégories ; l'une est la méthode exotemplate (modèle de matière dure) et l'autre est endotemplate (modèle de matière molle).

Dans l'endotemplate, un surfactant (SDA) est utilisé comme modèle pour la synthèse de matériaux mésoporeux ordonnés. Et aucun solide modèle dur n'est utilisé, par conséquent, il est également appelé méthode de modélisation de la matière molle, comme le montre la figure II.3. [26]

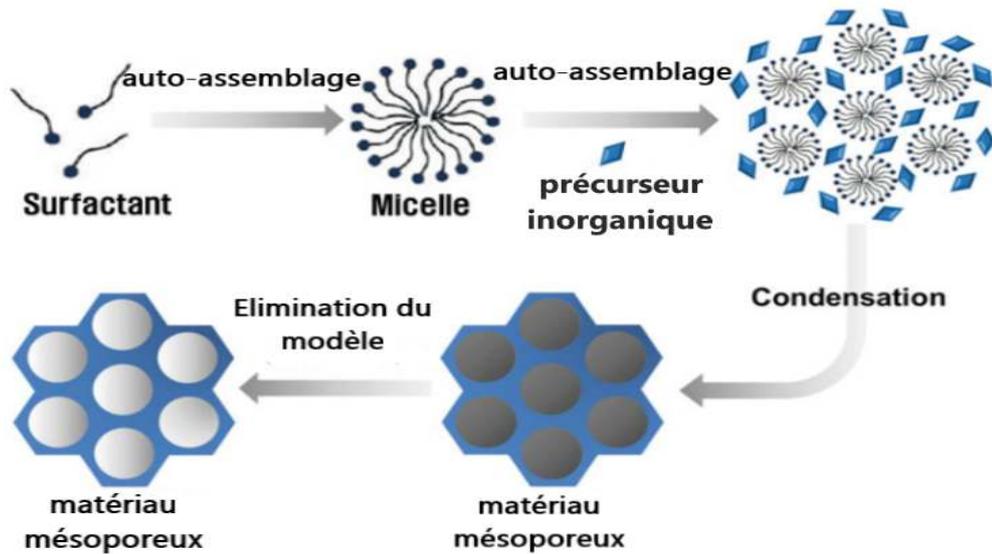


Figure II.3 : Méthode endotemplate (modèle de matière molle) pour les matériaux mésoporeux. [26]

Dans la méthode exotemplate (nanocasting), un solide poreux est utilisé comme modèle à la place du tensioactif. Ainsi, cette méthode est également connue sous le nom de « modèle de matière dure ». Les espaces creux qui fournissent le cadre d'exotemplate sont remplis d'un précurseur inorganique, qui est ensuite transformé (durci) dans des conditions appropriées.

De cette façon, le système de pores du modèle est copié comme une « image négative » après le retrait du cadre exotemplate rempli, puis un matériau incorporé est obtenu avec une grande surface spécifique (Figure II.4).[26]

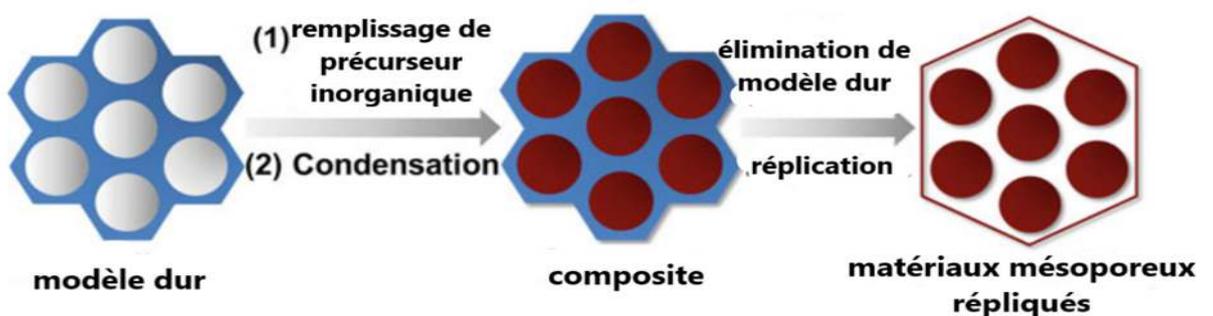


Figure II.4 : Exotemplate (approche basée sur des modèles de matière dure). [22]

II.3.3. Approche par matrice à cristaux liquides (LCTA) :

Dans la méthode LCTA, les molécules de surfactant sont utilisées comme matrice pour diriger la structure de la phase de silice ; aucun modèle solide n'est utilisé dans cette méthode. Par conséquent, il est également appelé méthode de modélisation de la matière molle.[26]

En 1992, cette méthode a été introduite pour la première fois pour synthétiser MCM-41 et deux voies différentes ont été suggérées pour la formation de la structure mésoporeuse. Dans la première voie, le surfactant crée une structure hexagonale avant l'ajout du précurseur de silice. L'ossature de silice est précipitée autour de ce modèle, formant la structure mésoporeuse. Le tensioactif est éliminé par calcination et la structure mésoporeuse est obtenue. Dans la deuxième voie, après l'ajout de la source de silice de la structure hexagonale s'est formée. Les voies de synthèse possibles pour la synthèse de MCM-41 ou SBA-15 via la technique LCTA sont présentées sur la figure II.5.[26]

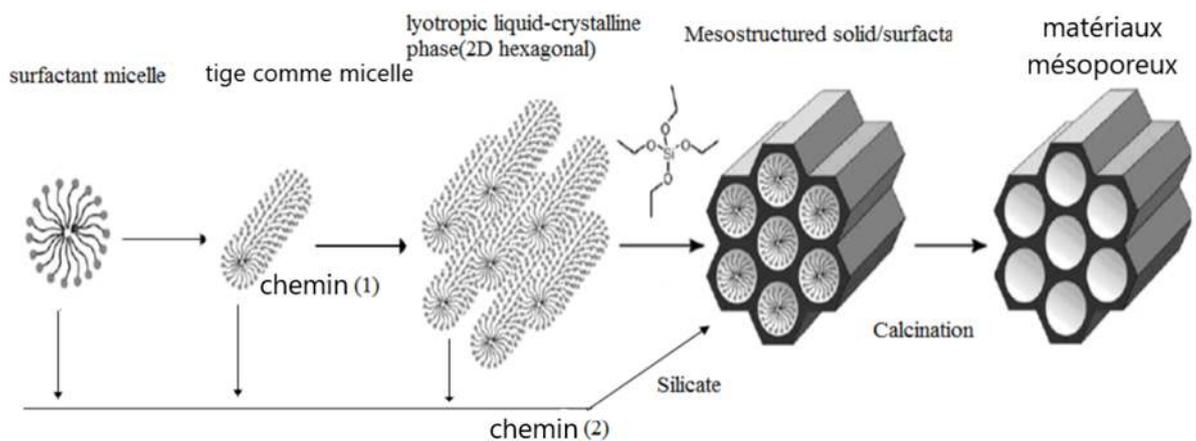


Figure II.5. Voies de synthèse possibles pour la synthèse de SBA-15 (technique LCTA)

[23]

II.3.4. Technique assistée par micro-ondes :

Des techniques assistées par micro-ondes ont également été utilisées pour la synthèse de matériaux mésoporeux. Il a été rapporté que le MCM-41 peut être obtenu par chauffage micro-ondes en utilisant du bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) comme modèle. Il a été constaté que par chauffage par micro-ondes, des matériaux mésoporeux hautement ordonnés peuvent être synthétisés dans un délai très court. Les micro-ondes peuvent

fournir un chauffage localisé élevé qui peut être supérieur à la température enregistrée du récipient de réaction.

Le procédé hydrothermal micro-ondes a été découvert en 1992 et ce procédé a été utilisé pour la synthèse rapide de nombreux oxydes céramiques, phases hydroxylées, matériaux poreux et poudres métalliques. En utilisant ce processus, MCM-41 et plusieurs types de zéolite comme la zéolite A et Y, ont été synthétisés.[26]

Par rapport au procédé conventionnel, cette technique a de nombreux avantages tels que :

- le chauffage rapide à la température de cristallisation.
- la sursaturation rapide par la dissolution rapide des gels précipités.
- un temps de cristallisation plus court par rapport au chauffage autoclave conventionnel.

II.3.5. Technique de gravure chimique :

Dans cette technique, les mésopores de type creux sont créés sur la base des différences structurelles entre le noyau et la coque d'un noyau de silice / structure de silice mésoporeuse pour créer des intérieurs creux. En utilisant cette technique, de la silice mésoporeuse creuse hautement dispersée avec une taille de pore contrôlable peut être synthétisée. Elle peut être utilisée comme transporteur pour une capacité de charge élevée (par exemple plus de 1000 mg g⁻¹) pour un médicament anticancéreux tel que la doxorubicine (DOX). Cette méthode peut être utilisée pour préparer différents types de nanostructures hétérogènes de type creux avec des nanocristaux inorganiques, tels que les nanoparticules Au, Fe₂O₃ et Fe₃O₄, comme noyau et la silice mésoporeuse comme enveloppe.[26]

Cependant, dans les méthodes traditionnelles telles que les méthodes de modelage doux / dur, il n'y avait eu qu'un succès limité dans l'auto-modelage pour préparer des matériaux mésoporeux avec une taille et une morphologie de particules / pores contrôlées. Dans les méthodes traditionnelles de modelage souple / dur pour les matériaux creux, la fabrication de modèles uniformes doux / durs est requise, et leur fonctionnalisation de surface se fait par le dépôt de coques hétérogènes. Ainsi, dans la méthode de modélisation douce, le processus de calcination pour éliminer les noyaux dépend fortement des variations de composition.[26]

Mais dans la technique de gravure chimique, une voie de modélisation homogène, à savoir la « gravure sélective basée sur les différences structurelles », est appliquée pour fabriquer une structure poreuse et créer une structure noyau / coque unique. Lorsqu'un agent de gravure approprié est utilisé, une gravure sélective a lieu à l'intérieur tandis que la coque extérieure reste la plupart du temps intacts, et une structure creuse se forme (figure II.6).[26]

La voie "A" représente la procédure de gravure sélective dans une solution de sel (comme Na_2CO_3) et la voie "B" pour celle dans une solution basique (par exemple l'ammoniac) sous traitement hydrothermal.

Rosu et al [28] ont utilisé une technique de gravure chimique induite par une base pour adapter l'architecture interne de la silice simple fluorescente en particules fluorescentes méso- et macroporeuses. Li et al [29] ont synthétisé une silice mésoporeuse à base de kaolin synthétisé, avec une surface spécifique améliorée ($604 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) et une grande taille de pore ($4,41 \text{ nm}$) à la probabilité maximale via les traitements successifs de kaolin naturel par calcination, activation alcaline et gravure acide.[26]

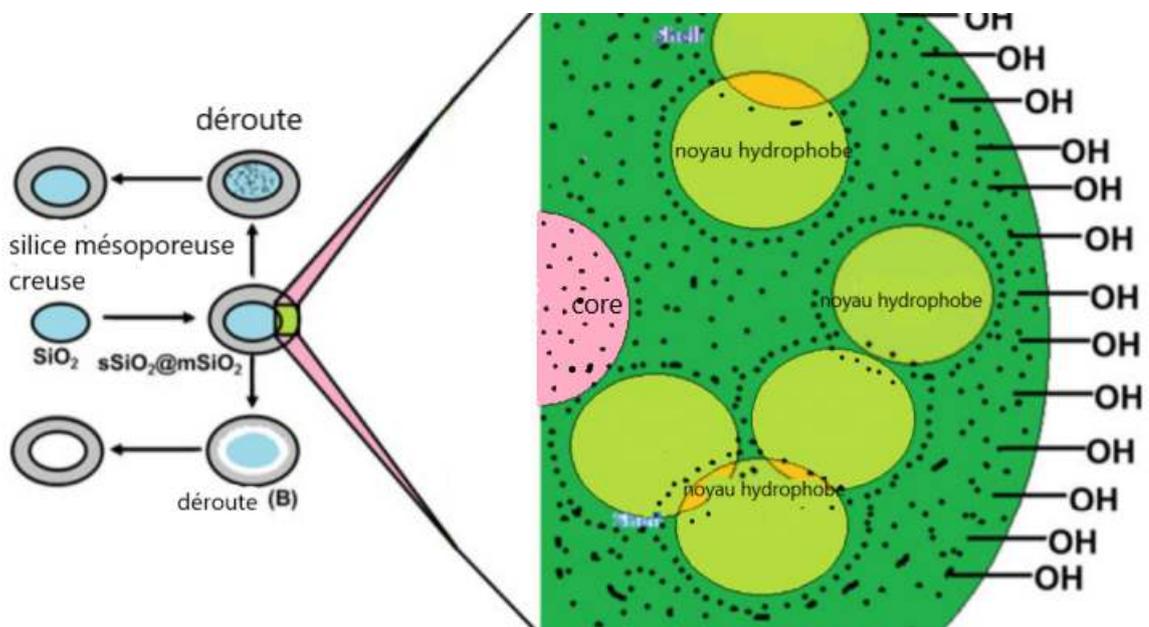


Figure II.6 : Processus de gravure chimique.[26]

Les nano-coquilles de silice ellipsoïdes sont synthétisées à partir de nanoparticules de silices en utilisant la technique de gravure chimique humide. L'approche par gravure humide est une procédure alternative intéressante car il s'agit d'un processus facile en une

seule étape qui produit directement (sans modèle) des nano-cellules de silice ellipsoïdale de dimension supérieure à 100 nm. En utilisant un agent de gravure approprié, la rugosité des coquilles de silice peut être bien contrôlée, ce qui se traduit par des particules accordables de taille uniforme avec des épaisseurs de coquille contrôlables.[26]

II.4. Les tensioactifs :

Les mots surfactant ou agent structurant ou encore amphiphile, désignent toute la même substance : une molécule de structure amphi-phatique constitué de deux parties de nature antagoniste. Une partie hydrophobe, peu polaire et donc insoluble dans l'eau et une partie hydrophile ionique ou polaire et donc soluble en milieux aqueux comme schématisé sur la figure II.7.[30]



Figure II.7 : Représentation schématique d'une molécule de tensioactif. [30]

Cet antagonisme au sein de la structure de la même molécule confère des propriétés particulières et complexes aux solutions aqueuses de molécules tensioactives. En effet, ces dernières se trouvent préférentiellement adsorbé à l'interface, ce qui détermine un ensemble de propriétés telles que ; la stabilisation des émulsions, des microémulsions et des mini-émulsions, au niveau donc d'une interface liquide/liquide, un pouvoir détergent et mouillant au niveau d'une interface liquide/solide sans oublier la formation de mousse (liquide/gaz).[30]

En solution aqueuse, ces molécules ont tendance à s'organiser en agrégats afin de minimiser les interactions répulsives existant entre leur partie hydrophobe et la phase aqueuse. Les zones hydrophobes des tensioactifs ont tendance à s'assembler en solution aqueuse entraînant la formation de micelles. Celles-ci se forment spontanément à partir d'une certaine concentration appelée "concentration micellaire critique" (CMC).[31]

La CMC est une caractéristique propre à chaque tensioactif et dépend de la température et de la présence éventuelle d'additifs dans le système tensioactif-eau. L'architecture d'une micelle en milieu aqueux est telle qu'à l'intérieur se trouvent les chaînes hydrophobes, alors que les parties hydrophiles sont localisées à la surface en contact avec l'eau. En milieu organique, l'architecture s'inverse et les micelles formées sont appelées "micelles inverses". Les conditions expérimentales jouent un rôle déterminant sur la forme que prennent les micelles. En particulier, la charge de la tête des molécules de tensioactif a une influence sur le type de structuration adoptée [31] (Figure II.8).

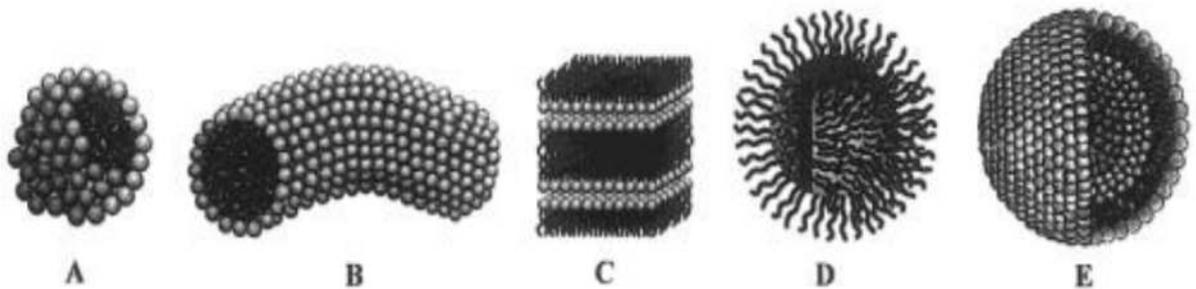


Figure II.8 : Structures micellaires les plus communes : A) sphère, B) cylindre, C) bicouche, D) micelles inverses, E) liposomes. [22]

On peut classer les tensioactifs en quatre classes principales, selon la charge de la partie hydrophile. Ainsi, on retrouve les tensioactifs cationiques, anioniques, neutres, ou amphotères (anionique ou cationique selon le pH de la solution).[22]

A) -non-ionique :

Durant les dernières décennies, les tensioactifs non ioniques ont pris chaque jour plus d'importance, jusqu'à représenter plus de 35% de la production mondiale.[30] Ces surfactifs sont constitués de substances qui ne s'ionisent pas en solution aqueuse. Leur charge et donc à priori nulle. Cependant, ils ont la particularité de procéder une tête constituée de longue chaînes polaires capables de former les liaisons hydrogène avec des molécules d'eau [32]. Ils sont constitués par une chaîne hydrocarbonée saturée ou faiblement insaturée à laquelle son fixée plusieurs polaires de type éther, alcool, carbonyle, amine ou une chaîne polymérique en particulier une chaîne polyoxythyénée comme par exemple [33] : les alkyles oxydent de polyéthylène ($R(OCH_2CH_2)OH$).

Les solubilités des surfactants non ionique diminuent lorsqu'on augmente la température alors qu'ils forment à froid des solutions limpides. Ces tensioactifs sont caractérisés par une température critique appelée température de trouble à partir de laquelle leur solution aqueuse devienne diphasiques.

B) -cationiques :

Les surfactants cationiques sont formés dans les réactions où les halogénures alkyliques réagissent avec des amines primaires, secondaires, ou tertiaires. La partie insoluble dans l'eau de la molécule a une charge positive et la partie hydrosoluble de la molécule est négativement chargée. [33]

Les agents tensioactifs cationiques réduisent la tension superficielle et sont employés comme agent mouillants dans les milieux acides [34].

Le CTAB (un sel d'ammonium quaternaire) est la molécule utilisée par les chercheurs de la firme Mobil pour la synthèse des matériaux mésoporeux de type M41S. [33]

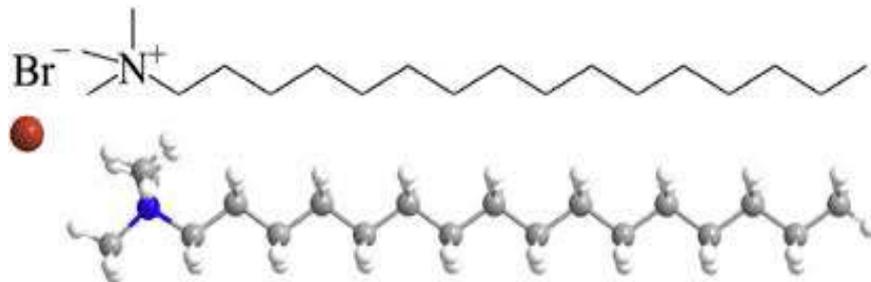


Figure II.9 : Formule moléculaire et mode 3D de la molécule CTAB. [35]

C)-anioniques :

Un surfactant anionique est un produit de réaction d'un composé organique tel qu'un acide ou un alcool de masse moléculaire élevée avec un composé minéral tel que l'hydroxyde de sodium ou l'acide sulfurique, donnant un produit où la partie organique de la molécule (insoluble dans l'eau) a une charge négative et la partie hydrosoluble de la molécule (l'ion de sodium ou de potassium) a une charge positive.

Les principaux groupes polaires pour les tensioactifs anioniques de synthèse sont les suivants :

- Carboxylates : $C_n H_{2n+1} COO-X$
- Sulfates : $C_n H_{2n+1} OSO_3-X$
- Sulfonates : $C_n H_{2n+1} SO_3-X$
- Phosphates : $C_n H_{2n+1} OPO(OH)O-X$

X désigne le contre ion qui est le plus souvent Na^+ et K^+ [34].

D)- Zwitterionique :

La combinaison dans une même molécule, des deux caractères anionique et cationique produit un tensioactif appelé zwitterionique ou amphotère, comme les aminoacides, les phospholipides. Les amphotères les plus courants sont les N-Alkyles, qui sont dérivés du triméthylglycine $(CH_3)_3NCH_2COOH$. Une autre classe des tensioactifs amphotères sont dérivés du triméthylglycine $R-NHCH_2CH_2COOH$.

Dans la plupart des cas, c'est le pH qui détermine le caractère dominant, du fait qu'il favorise l'une ou l'autre des dissociations possibles : anionique à pH alcalin, cationique à pH acide. Au point isoélectrique ils ont réellement amphotères, c'est-à-dire qu'ils possèdent les deux charges à la fois.[34]

Les tensioactifs sont très utilisés en chimie. Ils servent notamment d'agents structurants pour la synthèse de solides poreux. On les retrouve également de plus en plus comme agents de surface pour contrôler la croissance de nanoparticules lors de la synthèse, et pour leur conférer une solubilité dans les solvants les plus usuels. Ils peuvent aussi servir à encapsuler des agents thérapeutiques, pour ensuite les libérer en milieu physiologique.[22]

II.5. Les applications des matériaux mésoporeux :

Les matériaux mésoporeux ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche dans le domaine de la catalyse hétérogène dus à leur potentiel élevé. Ce potentiel est dû à leur grande surface spécifique, leur porosité contrôlable et leur structure bien définie.[36]

En plus d'être constitué d'une grande variété de composites, les matériaux mésoporeux sont aujourd'hui obtenus sous diverses formes. D'abord synthétisés sous forme de poudre, on les trouve désormais sous forme de matériaux massifs, de fibre [37] de films minces ou encore d'aérosols [38]. Ces diverses formes sont un constituant permettent naturellement

d'envisager un très grand nombre d'applications à ces matériaux, encore démultiplié par une éventuelle fonctionnalisation des pores ou des parois. [39]

Les applications les plus cités sont celles exploitant l'énorme surface spécifique offerte, ou la taille nanométrique contrôlée des pores, dans des domaines comme la catalyse, la filtration, la dépollution ou les capteurs.

Les mésopores organisés peuvent aussi être utilisés pour la croissance de nanoparticules de taille contrôlées [40], et aussi pour les applications tel que : catalyseur, support de catalyseur et adsorbant ainsi que modèle pour d'autres matériaux.[37]

Les caractéristiques d'accessibilité et d'interconnexion du réseau poreux ainsi que la possibilité de modification chimique de la surface exposée ouvrent un nombre d'applications brièvement résumées par la suite.[30]

II.5.1. Catalyse :

La catalyse a été un des premiers domaines de recherche concernant les applications avec des matériaux à porosité organisée. Déjà en 1995, Armengol [41] et Corma [42] ont exploité des matrices de silice modifiées par la présence d'atomes d'aluminium, de nickel ou de molybdène pour réaliser des alkylations ou du craquage de pétrole. Depuis, le nombre d'études se multiplie et des articles scientifiques [43] rapportent des bilans périodiques sur les applications en catalyse. Les matrices siliciques de type MCM sont toujours modifiées par des sites acides performants comme Ti, V, Zr.

De manière générale, l'efficacité des réactions catalytiques dépend de : la taille des molécules, la forte diffusion des petites molécules. [30]

II.5.2. Dépollution :

Les applications en dépollution peuvent être classées en trois types principaux :

- Adsorption des composants organiques volatiles comme le benzène et le toluène et le xylène (VOC).
- Adsorption de polluants organiques persistants comme les chlorophénols.
- Adsorption de cations métalliques toxiques comme le chrome ou le mercure.

La première catégorie d'applications a été illustrée par Zhao [44] et Serrano [45] sur des supports de type MCM et SBA. L'équipe de Zhao a montré une capacité d'adsorption plus

importante du benzène, du tétrachlorure de carbone et du n-hexane de la part d'une matrice MCM-41 comparée au charbon actif, à une zéolite T et à une matrice silicalite-1. L'équipe de Serrano a employé une matrice MCM "as-made", une matrice modifiée par de l'aluminium et une matrice SBA-15 pour l'adsorption de toluène et isopentane. Ils trouvent une forte différence dans les quantités adsorbées selon le traitement chimique du départ, l'hydrophilie de la matrice et le type de réseau poreux.

Les applications des silices mésoporeuses en tant qu'adsorbants de polluants organiques dans l'eau ont été étudiées, entre autres, par Zhao [46] qui utilise des matrices MCM avec et sans tensioactif pour l'adsorption d'acide mono-, di- et trichloroacétique.

Di Renzo et al [47] ont utilisé une matrice calcinée de MCM-41 et une matrice avec tensioactif et triméthylbenzène comme agent de gonflement. Les polluants adsorbés étudiés sont des chlorophénols dans l'eau. Les travaux de Vance et al. [48] se sont intéressés quant à eux à un autre type de polluant (tri- et tétra-chloroéthylène).

Les applications concernant l'adsorption de métaux lourds dans l'eau passent pour la plupart du temps par une modification, pendant ou après-synthèse, de la surface de silice par des groupements organiques ayant une fonction amino ou thiol. [30]

II.5.3. Support de catalyseur :

Le support de catalyseur est un support pour une immobilisation efficace des biomolécules via une liaison covalente avec les groupements silanol accordables. Ces groupes silanol sont facilement disponibles et peuvent être utilisés comme sites réactifs pour la fonctionnalisation, fournissant ainsi une immobilisation contrôlée des biomolécules. Les groupes fonctionnels comme les thiols, les acides carboxyliques, les chlorures d'alkyle, les amines sont parmi les plus utiles. La liaison covalente confère une meilleure stabilité aux biomolécules immobilisées et notamment aux enzymes.[49]

La silice est l'un des supports les plus utilisés en catalyse homogène supportée en raison de son coût, de sa robustesse mécanique, de sa disponibilité et de ses conditions de synthèse aisées. Elle est constituée de ponts Si-O-Si dans son cœur et de fonctions silanols (Si-OH) en surface.

Parmi les silices utilisées comme support catalytique est la famille des MCM qui entre dans la catégorie mésoporeuse. Le représentant le plus connu de cette famille est le support

MCM-41, dont les pores sont agencés de façon hexagonale 2D à l'instar des nids d'abeille.[50]

CONCLUSION :

Après cette clarification de tous ce qui concerne notre matériau qui est le MCM-41 à base d'une source naturelle, on peut parler maintenant de notre expérience dans le laboratoire pour le synthétiser.

:CHAPITRE III
TECHNIQUES DE
CARACTERISATIONS

III.1. Diffractions des rayons X (DRX) :

III.1.1. Définition :

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse structurale très puissante [31], elle est fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. La diffraction n'ayant lieu que sur la matière cristalline, on parle aussi de radiocristallographie. Pour les matériaux non-cristallins, on parle de diffusion. La diffraction fait parties des méthodes de diffusion élastique.

L'appareil de mesure s'appelle un diffractomètre. Les données collectées forment le diagramme de diffraction ou diffractogramme. [51]

III.1.2. Principe :

Cette technique non destructive pour l'échantillon est basée sur la diffraction d'un faisceau monochromatique de rayons X par les plans réticulaires dans un solide ordonné [52] (Figure1).

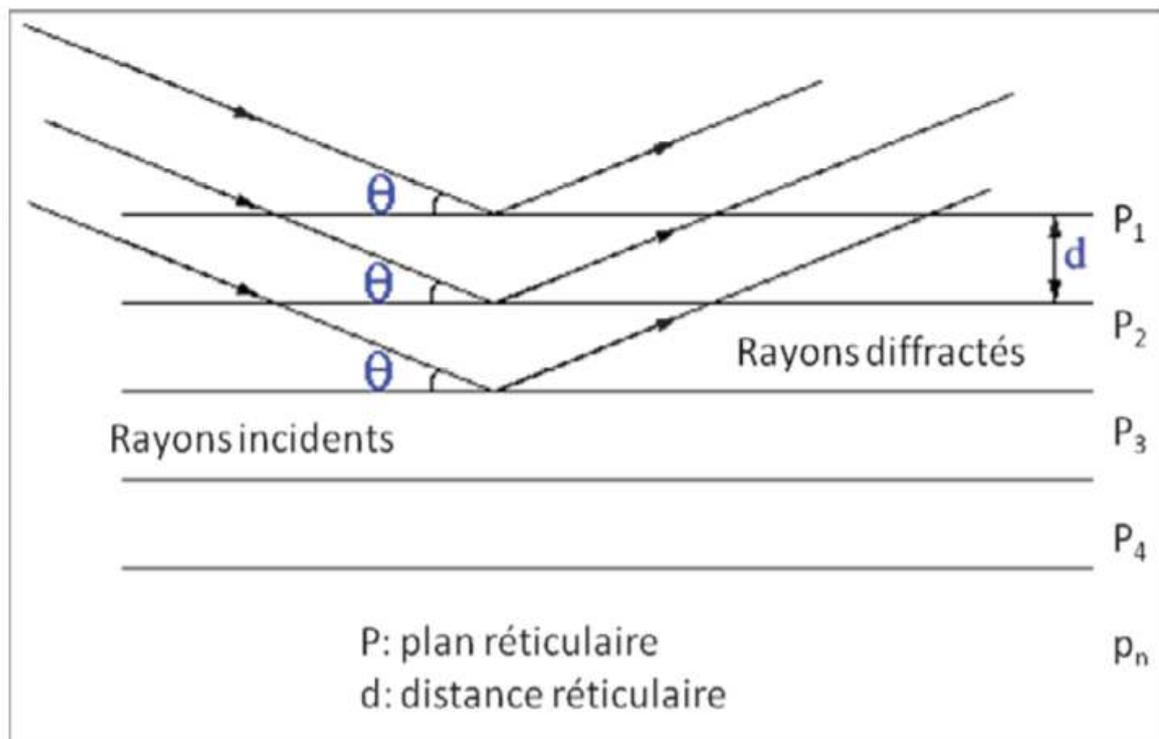


Figure III.1 : Principe de la loi de Bragg

Les familles de plans de diffraction sont indexées selon les indices de Miller (hkl). La distance inter-réticulaire associée à une famille de plans est corrélée à l'angle de diffraction θ par la relation de Bragg donnée dans l'équation 1 [52]:

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

Où d : la distance entre deux plans réticulaires

n : l'ordre de diffraction

λ : la longueur d'onde du faisceau entrant

θ : l'angle d'incidence

Traditionnellement, la technique de diffraction de rayons X est utilisée sur la matière cristalline afin d'identifier les phases obtenues et d'évaluer leur cristallinité. Dans le cas des silices mésoporeuses organisées l'enchaînement des atomes est amorphe mais le matériau possède une structure globale régulière à l'échelle mésoscopique ce qui permet d'observer des signaux aux petits angles et donc de déterminer le paramètre de maille (de périodicité) a et le degré d'organisation à longue distance.

Les diffractogrammes de rayons X des matériaux mésoporeux présentent un nombre de raies variables en fonction de la structure du réseau poreux du matériau. Ainsi, les valeurs des distances inter-réticulaires permettent de vérifier que les diffractogrammes sont caractéristiques des symétries des systèmes étudiés.

Pour une symétrie hexagonale : Les distances inter-réticulaires peuvent être mises en relation avec le paramètre de maille a_{hex} selon la formule [52] :

$$d_{hkl} = \frac{a_{hex}}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk)}}$$

Le paramètre de maille a_{hex} peut donc être déduit de la distance inter-réticulaire d_{100} (correspondant à la raie la plus intense) par la relation :

$$a_{hex} = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$$

Pour une symétrie cubique : Les distances inter-réticulaires peuvent être mises en relation avec le paramètre de maille a_{cub} selon la formule [52]

$$d_{hkl} = \frac{a_{cub}}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + l^2)}}$$

A. Discussion sur la diffraction aux faibles angles :

La DRX aux petits angles permet de voir la mésostructure du matériau. Pour les matériaux aux tensioactifs structurants, nous avons trois types principaux de mésostructure qui peuvent être présents : phase hexagonale, phase lamellaire ou phase cubique et des phases non-définies comme les phases vermiculaires. Ce type de mésophase donne un pic de diffraction aux petits angles, généralement très large et souvent sans second ordre. On pourrait donc prévoir trois possibilités d'expliquer la structure [53] :

-Le diffractogramme montre plusieurs réflexions :

La mésostructuration est présente dans le matériau. Selon l'indexation des pics, une seule phase (hexagonale, lamellaire ou cubique) ou un mélange de phases sont à prévoir.

-Le diffractogramme montre un seul pic sans aucun deuxième ordre :

Ce pic peut correspondre à une mésostructure désordonnée (phase vermiculaire par exemple). La présence de la mésostructure devra être confirmée par d'autres analyses (MET).

-Le diffractogramme ne montre aucun pic par DRX aux faibles angles :

S'il y a aucun pic de diffraction aux faibles angles, il est évident qu'aucune mésostructure n'est censée exister. Si la porosité est organisée avec des distances caractéristiques supérieures à 10 nm, il sera difficile de voir l'ordre en DRX. Dans ce cas, il faudra faire appel à d'autres instruments de caractérisation.[53]

III.1.3. 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 (Figure 5).[22]

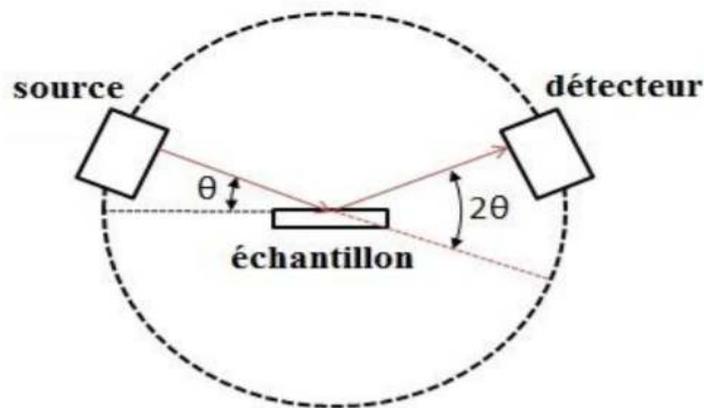


Figure III.2 : Schéma simplifié d'un diffractomètre à rayons X [22].

L'exploitation du diffractogramme permet entre autres d'identifier une phase déjà existante grâce à la position 2θ et l'intensité relative des raies, et d'affiner une structure par la méthode Rietveld voire, au préalable, de résoudre celle-ci pour des données de hautes résolutions mais pour des paramètres de mailles pas trop élevés, ou encore de remonter aux quantités relatives des phases présentes dans l'échantillon dans le cas de mélange. La simple mesure de la largeur de raies à mi-hauteur (FWHM) permet de calculer la taille moyenne des cristallites (domaines diffractant) grâce à la formule de Scherrer [22].

III.2. Spectrométrie de fluorescence des rayons X :

Cette technique de caractérisation permet de quantifier les éléments présents dans un échantillon à grande échelle (plusieurs cm^2), à l'exception cependant des éléments les plus légers (à numéro atomique Z faible). En effet, H et Li ne peuvent pas être dosés, tandis que la caractérisation des éléments Be, B, C, N, O et F est difficilement réalisable [22].

III.2.1. Principe :

L'échantillon à analyser est irradié par un faisceau de rayons X. Ce rayonnement est assez énergétique pour ioniser les atomes et ainsi arracher des électrons au noyau (Figure III.30). Les atomes ainsi ionisés sont donc instables, d'où la nécessité de passer par la désexcitation d'un électron d'une orbitale supérieure vers l'orbitale de l'électron éjecté. Ce phénomène est accompagné par l'émission d'un rayonnement de longueur d'onde (et donc d'énergie) caractéristique de l'atome, c'est la fluorescence X. Cette énergie est propre à l'atome ionisé, ce qui permet l'identification sans ambiguïté de l'élément dosé. L'intensité du rayonnement permet de remonter à la quantité de l'élément en question dans l'échantillon [22].

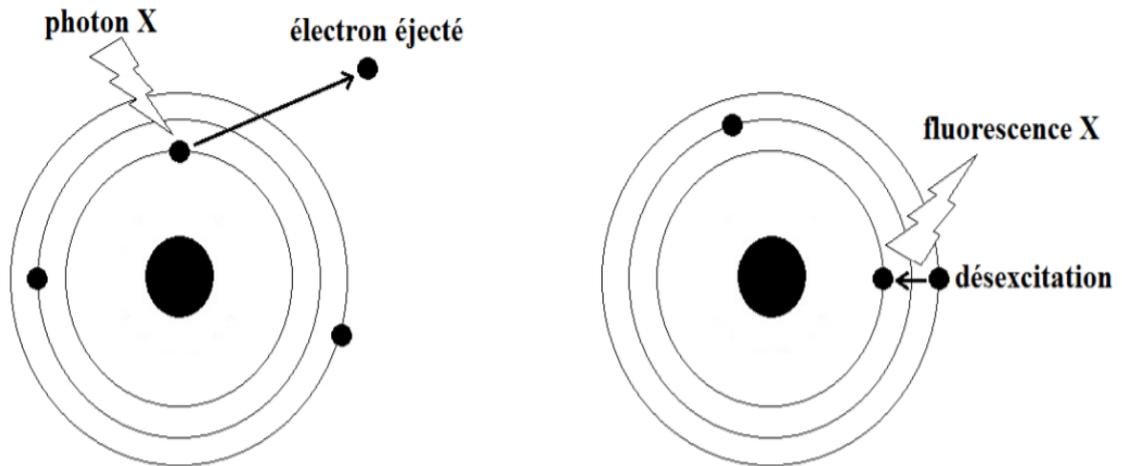


Figure III.3 : Principe de la fluorescence X [22].

III.2.2. Appareillage :

L'échantillon est broyé finement puis compresser sous forme de pastille, de manière à ce que la surface analysée soit aussi plane que possible, La masse minimum requise pour que l'analyse soit cohérente est 200 mg. Dans le cas où ce n'est pas réalisable, on peut ajouter de l'acide borique, qui fait office de liant.[22]

III.3. Microscopie électronique à balayage MEB :

La microscopie électronique à balayage est un outil qui permet de sonder la morphologie de surface (relief) et la composition chimique d'un échantillon sur une surface assez large et représentative. Le grossissement peut être réglé entre 10 et 500 000 environ, ce qui permet une résolution de l'ordre du nanomètre (de 5 à 500 nm). L'épaisseur sondée peut aller de 1-10 nm à 100 nm, selon le type d'électrons détectés.[22]

III.3.1. Principe :

Cette technique permet de visualiser directement la morphologie des particules. Elle consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons de très haute énergie.

L'interaction entre les électrons et le matériau conduit à l'émission d'électrons rétrodiffusés, de rayon X ainsi que d'électrons secondaires. Ces derniers sont de faible énergie et proviennent des régions superficielles de l'échantillon, ils sont donc sensibles à

la topographie du matériau. Ces électrons sont envoyés vers un détecteur qui transmet le signal à un écran dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'échantillon. Le contraste de l'image traduit le relief de l'échantillon. Ces électrons secondaires permettent ainsi la reconstruction d'une image agrandie de la surface. [30]

III.3.2. Appareillage :

L'échantillon est introduit dans l'enceinte du microscope, après un éventuel dépôt de carbone (pour une meilleure conduction des électrons dans l'échantillon). Le microscope en lui-même est constitué d'une source d'électrons, d'un système optique pour condenser et focaliser le faisceau, d'une cavité pour l'échantillon, de détecteurs, et d'un système de visualisation sur ordinateur (Figure III.31).

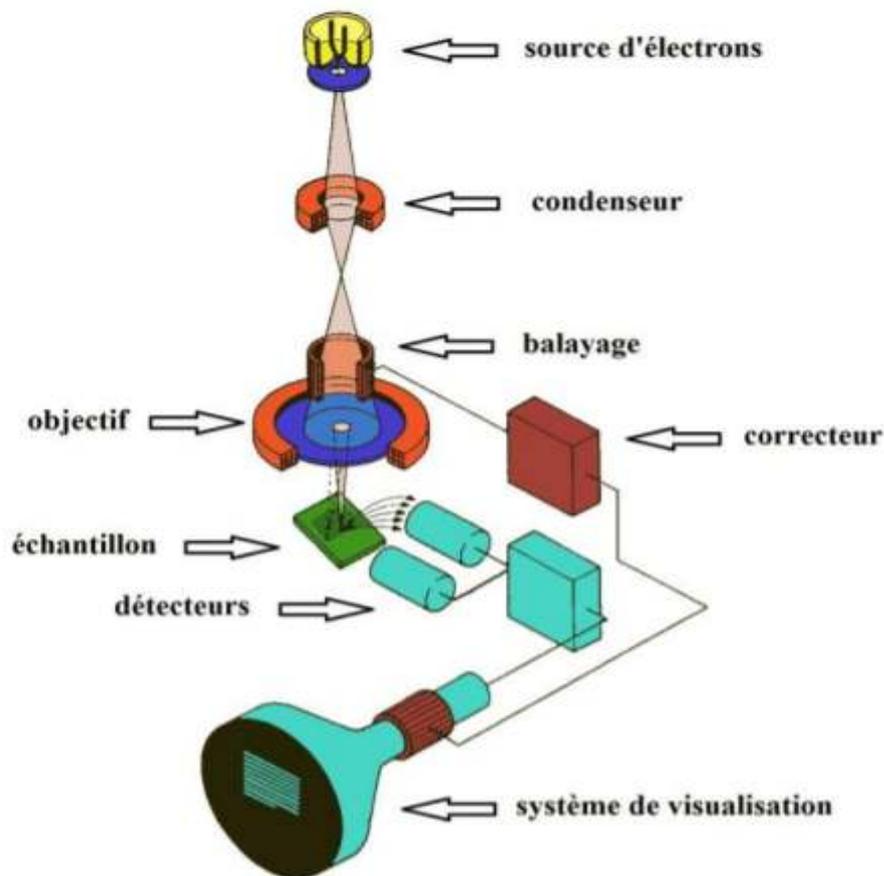


Figure III.4 : Schéma simplifié de microscope électronique à balayage [22].

La source d'électrons est en général un fil, un cristal de tungstène ou un cristal de borure de lanthane (LaB6). Le système optique qui traite le faisceau avant son arrivée sur l'échantillon est constitué de plusieurs lentilles électromagnétiques ou électrostatiques

(condenseurs, diaphragmes, bobines, etc.). Le porte-échantillon, souvent en platine, est mobile dans le plan, et peut être incliné pour changer l'angle d'incidence du faisceau [22].

III.4. Microscopie électronique à transmission (MET) :

La microscopie électronique en transmission est une technique plus locale que son équivalente à balayage, mais elle donne accès à des caractéristiques structurales que cette dernière ne permet pas. Le faisceau dans ce cas, traverse l'échantillon, et on analysera donc des échantillons d'une épaisseur moins importante que dans le cas du MEB (~50 nm). Sa fonction est l'imagerie d'objets très petits. Mais d'autres fonctionnalités sont disponibles, comme l'analyse chimique, la diffraction électronique, ou encore l'imagerie en haute résolution.[22]

III.4.1. Principe :

Le principe de cette technique ressemble à la microscopie optique en lumière directe. Le faisceau d'électron est émis par un canon à électron et focalisé sur l'échantillon à l'aide de lentilles électromagnétiques. Ces électrons possèdent une énergie telle qu'ils traversent de part en part l'échantillon qui ne doit pas excéder quelques centaines de couches atomiques (moins de 300nm) d'épaisseur. La préparation est dite plus ou moins dense aux électrons. L'image se forme derrière la préparation sur un écran fluorescent. Des détecteurs de rayons X et des filtres d'énergie dans le dispositif livrent des réponses spécifiques qui rendent possible la microanalyse chimique. [30]

III.4.2. Appareillage :

L'échantillon à analyser doit être préparé soigneusement. Il est préalablement broyé finement, puis dispersé dans l'éthanol par ultrasons. La suspension obtenue est ensuite déposée sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone (pour la conduction des électrons), d'une taille de 2 mm de diamètre environ. C'est cette grille de cuivre qui sert de support pour introduire l'échantillon dans l'enceinte du microscope.[22]

III.5. Mesure de surface spécifique : théorie BET :

La surface spécifique est l'aire totale d'un matériau en comptant la surface externe, et la surface constituant la porosité. Elle s'exprime en surface par masse (m^2/g) en général.

En 1938, Brunauer, Emmett et Teller (BET) ont développé un modèle permettant d'estimer la surface spécifique en calculant la surface occupée par une monocouche de gaz

inerte à la surface d'un matériau poreux,[22]. Plusieurs hypothèses sont faites pour que le modèle soit applicable :

- L'adsorption est localisée sur des sites homogènes de même énergie ;
- Les interactions latérales entre molécules adsorbées sont négligeables ;
- L'existence d'un équilibre entre l'adsorption et la désorption ;
- La chaleur d'adsorption de la première couche E1 est généralement la plus élevée, sauf dans le cas d'isotherme de type III et V.
- L'adsorption s'effectue en plusieurs couches, les molécules de la monocouche servant de sites d'adsorption pour les suivantes ;
- La chaleur d'adsorption des couches au-delà de la première couche est constante et égale à la chaleur de liquéfaction du gaz.[52]

Ils ont ainsi démontré l'équation suivante :

$$\frac{p}{v(p^\circ - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \frac{p}{p^\circ}$$

v = volume adsorbé par gramme de matériau poreux, à pression p

v_m = volume de gaz nécessaire pour compléter une monocouche statistique,

p = pression partielle du gaz,

p° = pression de vapeur saturante du gaz à la température de travail (77 K pour l'azote),

c = constante caractéristique de la chaleur d'adsorption de la monocouche.

Cette équation linéaire n'est applicable que pour le domaine de pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35 car l'hypothèse est faite qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées, ce qui n'est plus valable pour des pressions relatives plus élevées.

Ainsi, on peut remonter aux valeurs de v_c et c grâce à l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{v_m c}$ et à la pente $\frac{c-1}{v_m c}$ de la fonction $\frac{p}{v(p^\circ - p)} = f\left(\frac{p}{p^\circ}\right)$.

Sachant également que la surface spécifique BET est la surface occupée par une molécule, multipliée par le nombre de molécules adsorbées, on obtient l'équation :

$$S(\text{BET}) = \sigma \frac{v_m N}{V_M}$$

σ = surface occupée par une molécule d'adsorbat (16.2 Å² dans le cas de l'azote),

N = nombre d'Avogadro (6,02 10²³ mol⁻¹),

v_m = volume de gaz nécessaire pour compléter une monocouche statistique,

v_M = volume occupé par une mole d'adsorbat [22].

:VCHAPITRE I
.MATERIELS ET METHODES

IV.1. Matériels utilisés :

L'appareillage utilisé dans cette étude est :

- centrifugeuse (ependrof 5804).
- agitateur magnétique chauffant (Hotplate stirrer).
- ph mètre(HANNA).
- four à calcination.
- étuve (memmert).
- pompe à vide.
- autoclave hydrothermal.
- soxhlet.

IV.2. Produits utilisés :

Les produits utilisés dans cette étude sont regroupés dans le Tableau suivant :

Tableau IV.1 : les produits utilisés au cours de ce travail.

La formule chimique	Le nom du produit	Source
HCl	Acide chlorhydrique	BIOCHEM
HNO ₃	Acide nitrique	Panreac
H ₂ SO ₄	Acide sulfurique	BIOCHEM
CTAB	Bromure de cétrimonium	SIGMA ALORICH
Na ₂ SiO ₃	Silicate du sodium	BIOCHEM
NH ₄ OH	Ammoniaque	AnalaR NORMAPUR
NaOH	Hydroxyde de sodium	BIOCHEM

IV.3. Procédé expérimentale :

IV.3.1. Extraction de la silice :

Dans notre étude, on va extraire la silice à partir d'une biomasse, en pratiquant 3 méthodes d'extraction et comparant les résultats trouvés pour choisir la méthode la plus rentable.

Pour le prétraitement, avant chaque extraction, la plante est lavée, séchée et coupée en petits morceaux.

IV.3.1.1. Test de calcination :

On a pratiqué deux méthodes de calcination de la biomasse pour aboutir à la température optimale de calcination, qui va produire une silice amorphe.

Dans la première méthode, 5g de la biomasse prétraitée est mis dans un four à calcination à $T = 280^{\circ}\text{C}$ pendant 30min, suivie d'une autre calcination pendant 60min à $T = 500^{\circ}\text{C}$. [54]

Dans la deuxième méthode, 5g de la biomasse prétraitée est mis dans un four à calcination à $T = 600^{\circ}\text{C}$ pendant 6h. [2]

Les deux méthodes de teste de calcination sont les meilleurs dans la littérature alors on a voulu tester pour fixer ces 2 paramètres sans élargir nos essaies sur d'autre température et temps.



Figure IV.1 : les poudre des tests de calcination ; A) la première méthode, B) la deuxième méthode.

D'après la littérature et les couleurs de la poudre final obtenue des deux teste, on a choisi la poudre du deuxième teste et on a décidé de fixer la température de calcination à 600C et t=6h pour les prochains essais.

IV.3.1.2. Protocole 1 :

Dans le premier protocole, on a commencé par l'attaque chimique ensuite la calcination. [2] On a répété le protocole avec trois différents acides pour l'attaque chimique : l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique et l'acide sulfurique. Voici le schéma qui résume les étapes suivies pendant le travail :

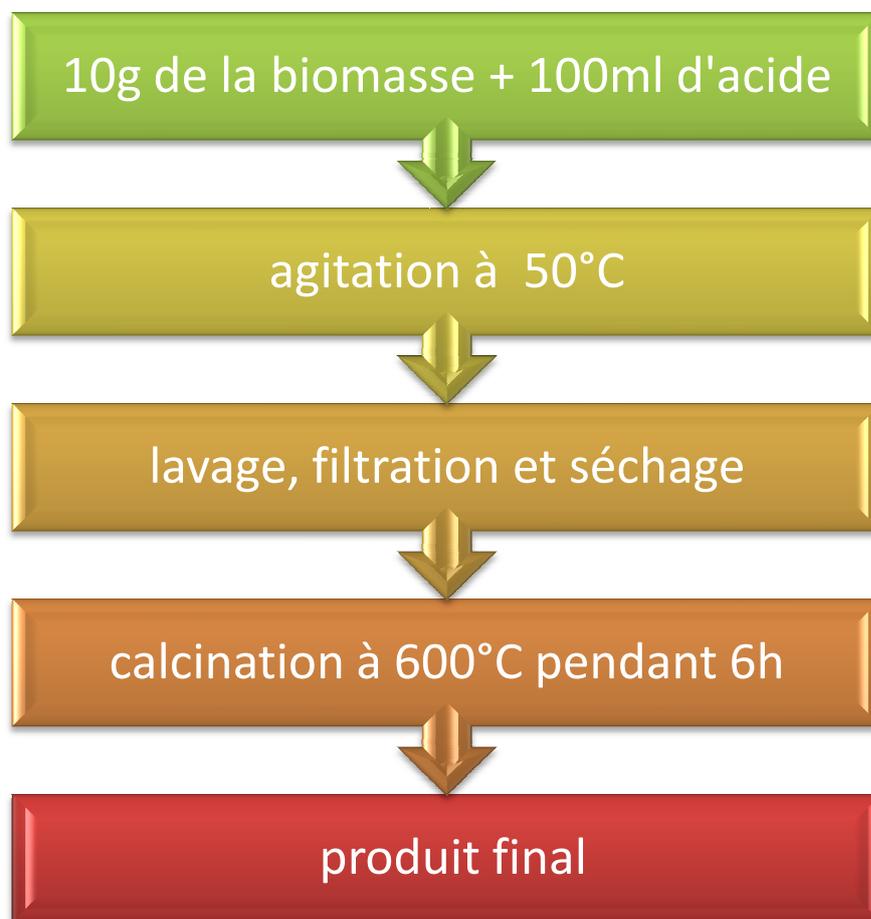


Figure IV.2 : schéma qui représente le protocole 1.

A. L'attaque chimique par acide chlorhydrique :

On prend 10 g de la biomasse prétraitée, on la met dans un bécher et on ajoute 100 ml d'HCl 8N. Le mélange est mis sous agitation 4h à 50°C, 18h à une température ambiante. Le mélange obtenu après le traitement avec l'acide est filtré ensuite lavé avec l'eau distillée.

Le lavage a été fait avec un extracteur de Soxhlet plusieurs fois jusqu'à la stabilisation du pH.



Figure IV.3 : extracteur de Soxhelt

Le solide est récupéré et séché ensuite calciné à 600°C pendant 6h, à la fin on obtient la poudre de silice.



Figure IV.4 : le produit après le séchage. Figure IV.5 : la poudre finale

B. L'attaque chimique par l'acide nitrique :

On mélange 10 g de la biomasse prétraitée avec 100ml de HNO_3 ,8N et on agite à 50°C pendant 4h, ensuite 18h dans une température ambiante.

Le mélange obtenu est filtré et lavé avec l'eau distillé plusieurs fois jusqu'à la stabilisation du pH. Le solide récupéré après la filtration est séché ensuite calciné à 600°C pendant 6h. A la fin, on obtient notre produit qui est la poudre de silice.



Figure IV.6 : le procédé de filtration et lavage. Figure IV.7 : la poudre finale.

C. L'attaque chimique à l'acide sulfurique :

On mélange 10 g de la biomasse prétraitée avec 100ml de H_2SO_4 , 8N et on agite à 50°C pendant 4h, ensuite on agite pendant 18h supplémentaire à une température ambiante.

Le mélange obtenu est filtré et lavé par l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à la stabilisation du pH. La phase solide de la filtration est récupérée est séché ensuite calcinée à 600°C pendant 6h. A la fin, on obtient la poudre de silice.



Figure IV.8 : la poudre de silice après la calcination

IV.3.1.3. Protocole 2 :

Dans le deuxième protocole, on a commencé par la calcination ensuite une attaque chimique, [2] en utilisant trois différents acides : l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique et l'acide sulfurique. Le schéma suivant décrit les étapes de ce protocole :

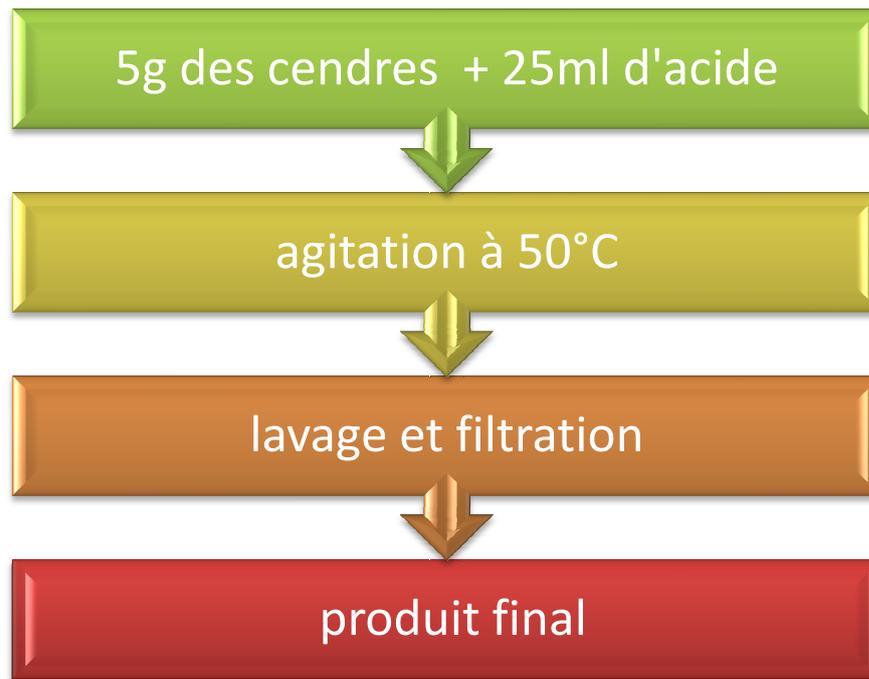


Figure IV.9 : schéma qui décrit le protocole 2.

A. L'attaque chimique avec l'acide chlorhydrique :

On met 5g des cendres de la biomasse calcinée à 600°C, dans un ballon une colle et on ajoute 25ml de HCl, 8N, on les met sous agitation pendant 3h à 50°C ensuite 18h à la température ambiante.

Après la digestion, le mélange obtenu est lavé plusieurs fois jusqu'à la stabilisation du pH et séparé par centrifugation, ensuite séché.



Figure IV.10 : Le mélange de la biomasse et le HCl Figure IV.11 : La poudre de silice.

B. L'attaque chimique par l'acide nitrique :

On mélange 5g des cendres calcinées à 600°C, avec 25ml de HNO_3 8N et on agite pendant 3h à 50°C et 18h à la température ambiante. Après le mélange est séparé par centrifugation et lavé avec l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à la stabilisation du pH, ensuite le précipité est séché pour obtenir la silice.

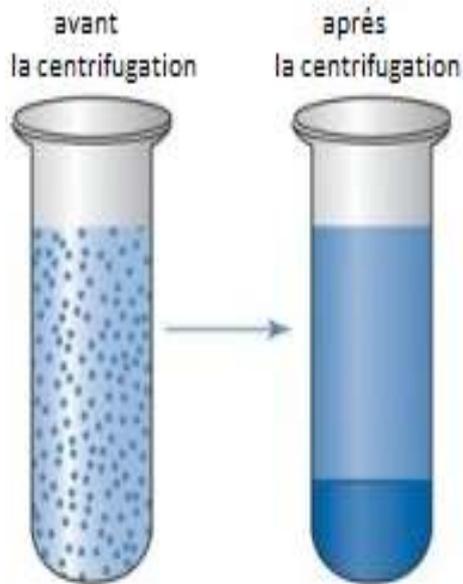
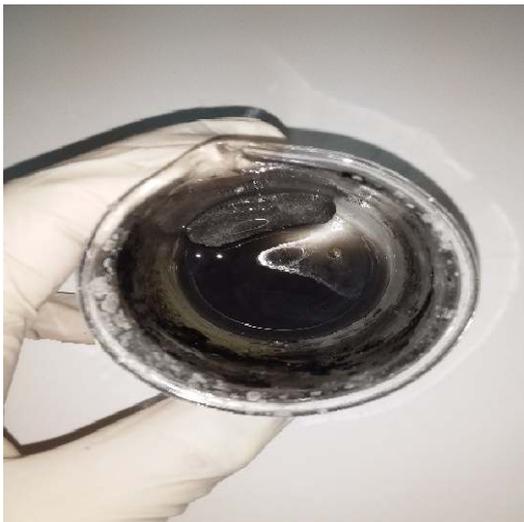


Figure IV.12 : la séparation des phases
Figure IV.13 : la poudre finale de silice. Par centrifugation. [55]

C. Acide sulfurique :

On prend 5g des cendres calcinées à 600°C, et on ajoute 25ml de H_2SO_4 , le mélange est chauffé à 50°C et agitée pendant 3h ensuite 18h à une température ambiante. Après le mélange est séparé par centrifugation et lavé avec l'eau distillé plusieurs fois jusqu'à la stabilisation du pH, le précipité est séché pour obtenir la silice après.



IV.14 : le mélange des cendres
IV.15 : la poudre finale.

Figure
et l'acide
sulfurique.

IV.3.1.4. Protocole 3 :

Dans ce protocole, on va regrouper les deux protocoles précédant pour une meilleure efficacité, on va commencer par une attaque chimique avec un acide ensuite une calcination après une autre attaque chimique avec le même acide. [2] On répète ce protocole avec 3 acides différents : l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique et l'acide sulfurique.

Le schéma suivant décrit ce protocole :

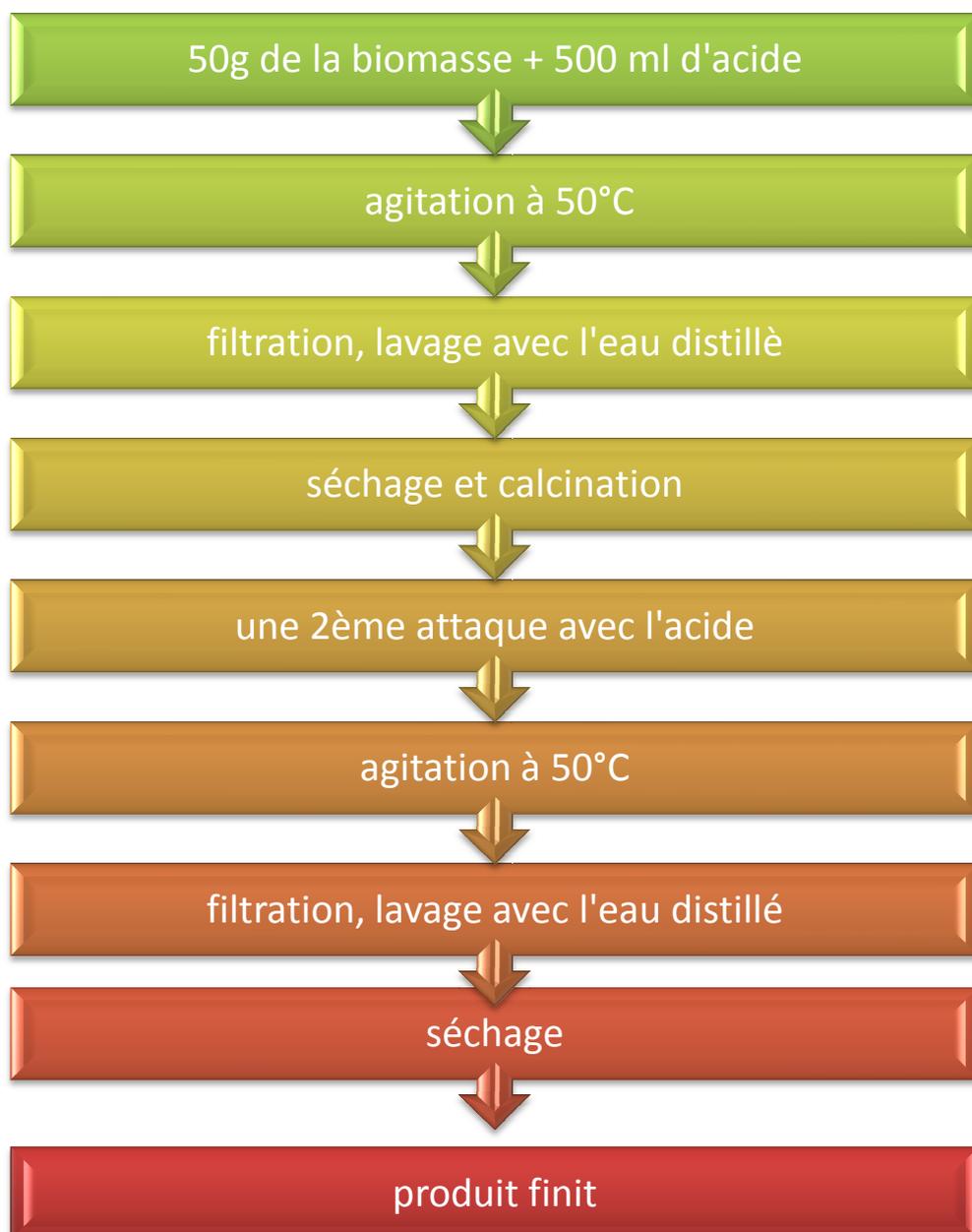


Figure IV.16 : schéma qui résume le protocole 3.

A. L'attaque chimique avec l'acide chlorhydrique :

On met 50g de la biomasse prétraitée dans un bécher et on ajoute 500 ml d'HCl 8N, on chauffe à 50°C et on agite pendant 3h ensuite agitation de 18h à une température ambiante. Le mélange est filtré et lavé (filtration sous vide) ensuite séché et calciné à 600°C pendant 6h.



Figure IV.17 : La filtration sous vide.

Les cendres calcinées sont récupérées dans un bécher et mélangées avec une quantité d'HCl 8N, avec agitation et chauffage 50°C pendant 3h ensuite 18h à température ambiante. Après ce temps, la solution est lavée avec l'eau distillée et filtrée ensuite séchée pour obtenir la poudre de silice.



Figure IV.18 : La poudre de silice finale.

B. Acide nitrique :

On mélange 50g de la biomasse prétraitée avec 500ml d'acide nitrique 8N, on les met sous agitation pendant 3h à une température de 50°C, et 18h à une température ambiante. Après ce temp, la solution est lavée avec l'eau distillée et filtrée par filtration sous vide ; le produit récupéré est séché et calciné à une température de 600°C pendant 6h.



Figure IV.19 : le mélange de la biomasse et l'acide nitrique.

Après la calcination, on met les cendres récupérées dans un bécher avec une quantité d'acide nitrique 8N, on les met sous agitation pendant 3h à 50°C, ensuite 18h à température ambiante. Après ce temp, la solution est lavée avec l'eau distillée et filtrée, ensuite séchée pour obtenir la poudre de silice.



Figure IV.20 : la silice obtenue.

C. Acide sulfurique :

On met 50g de la biomasse prétraitée dans un bécher et on ajoute 500 ml de H_2SO_4 , 8N, on chauffe à $50^\circ C$ et on agite pendant 3h, ensuite une agitation de 18h à une température ambiante. Le mélange est filtré par filtration sous vide et lavé avec l'eau distillée ensuite séché et calciné à $600^\circ C$ pendant 6h.



Figure IV.21 : La récupération du produit après la filtration.

Après la calcination, on fait une deuxième attaque chimique avec l'acide sulfurique 8N, on filtre et on lave avec de l'eau distillée une deuxième fois et on sèche le produit pour obtenir à la fin la poudre de silice.



Figure IV.22 : La poudre de silice finale.

Les poudres de silices obtenues à la fin de chaque protocole, vont être analysé par diffraction de rayon X pour s'avoir si la silice obtenue est amorphe ou cristalline, et par fluorescence X pour connaître la composition chimique de la poudre, plus particulièrement pour connaître le taux de la silice dans la poudre finale.

Le choix de la meilleure méthode se porte sur deux paramètres qui sont : structure amorphe et taux élevé de silice.

Selon la littérature, le meilleur protocole d'extraction de la silice est le protocole qui combine les deux méthodes [2] (attaque chimique, calcination ensuite une autre attaque), et le meilleur acide utilisé est l'acide nitrique (il empêche la coprécipitation de sous-produits solides, tels que le gypse dans le cas de l'acide sulfurique.) [56]

Pour la synthèse du MCM-41 on va choisir la silice extraite suivant le protocole 3 avec l'acide nitrique.

IV.3.2. Procédés de synthèse du MCM-41 :

Dans notre étude, on va synthétiser le matériau mésoporeux MCM-41 en utilisant 2 méthodes de synthèse ; la première méthode consiste à préparer le matériau à partir d'une source de silice commerciale, c'est le silicate de sodium et pour la deuxième, on a utilisé la silice naturelle extraite dans la partie précédente à partir d'une plante. La poudre de silice produite est utilisée en premier pour préparer le silicate de sodium [2] et ce dernier est utilisé dans la synthèse du MCM-41.

Pour faire une comparaison entre les deux produits, on a utilisé le même protocole de synthèse pour les deux.[57]

IV.3.2.1.MCM-41 à base d'une source commerciale :

Le protocole utilisé est le suivant :

0,075g de CTAB a été dissous dans 75ml d'eau distillée et la solution a été agitée à $T=60^{\circ}\text{C}$ jusqu'à ce qu'elle devienne transparente. Le pH de la solution a été augmenté à 11,06 en ajoutant 1,83g d'ammoniaque aqueux (figure IV.23).



Figure IV.23 : l'ajustations du ph de la solution

La solution a ensuite été chauffée à 80°C sous agitation à un certain temps après on arrête le chauffage, puis 6,24g de silicate de sodium ont été ajoutés goutte à goutte (figure IV.24).



Figure IV.24 : un montage à reflux pour ajouter le silicate de sodium

Un précipité blanc apparaît instantanément et la solution a ensuite été agitée vigoureusement pendant 1h (figure IV.25) puis placée dans un autoclave hydrothermal à 100°C pendant 17h (figure IV.26).



Figure IV.25 : l'apparition du précipité blanc



Figure IV.26 : le placement de la solution dans l'autoclave hydrothermique

Le matériau résultant a été récupéré, lavé avec l'eau distillé jusqu'à stabilisation du ph et séché à $T=100^{\circ}\text{C}$ (figure IV.27).

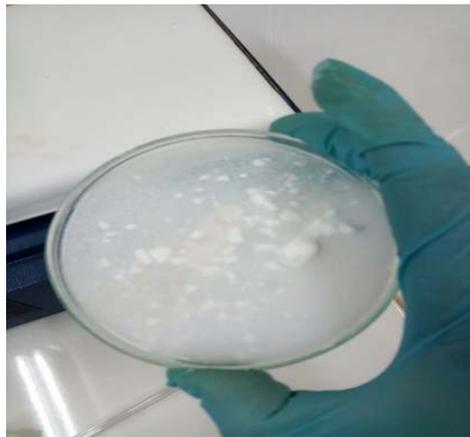


Figure IV.27 : Le matériau avant le séchage.

Finalement, le produit est calciné à $T=550^{\circ}\text{C}$ pendant 4h pour éliminer le gabarit (figure IV.28).



Figure IV.28 : le produit après la calcination.

IV.3.2.2.MCM-41 à base d'une source naturelle :

La synthèse du silicate de sodium est faite à partir de notre silice naturelle (la silice extrait par le 3^{ème} protocole avec l'Acide nitrique) [2], puis on produit le MCM-41 :

A. Méthode de synthèse du silicate de sodium :

Une poudre de silice de 11 g extraite de la biomasse a été pré-dispersé dans 175 ml d'eau distillée dans la présence de 6,25 g de NaOH. Le système a été placé au reflux à une température de 80 °C pendant 24 h. [2]

B. La synthèse du MCM-41:

0,075g de CTAB a été dissous dans 75ml d'eau distillée et la solution a été agitée à T=60°C jusqu'à ce qu'elle devienne transparente. Le pH de la solution a été augmenté à 11,06 en ajoutant 1,83g d'ammoniaque aqueux.

La solution a ensuite été chauffée à 80°C sous agitation à un certain temps ensuite on arrête le chauffage, puis 6,24g de silicate de sodium qu'on a préparé à partir de la silice naturelle ont été ajoutés goutte à goutte.

Un précipité blanc apparait instantanément et la solution a ensuite été agitée vigoureusement pendant 1h puis placée dans un autoclave hydrothermique à 100°C pendant 17h.

Le matériau résultant a été récupéré, lavé avec l'eau distillée jusqu'à stabilisation du pH et séché à $T=100^{\circ}\text{C}$. Finalement, le produit est calciné à $T=550^{\circ}\text{C}$ pendant 4h pour éliminer le gabarit. [57]

CHAPITRE V :

RESULTATS ET DISCUSSIONS.

V.1. Caractéristiques structurelles de la silice extraite :

V.1.1. Résultat de la diffraction de rayons X :

Dans le teste de la calcination, on a obtenu deux poudres différentes. La première poudre est calcinée à 280°C pendant 30min puis à 500°C pendant 60min. Cette poudre est analysée par DRX, le résultat de l'analyse est présenté dans le diffractogramme suivant :

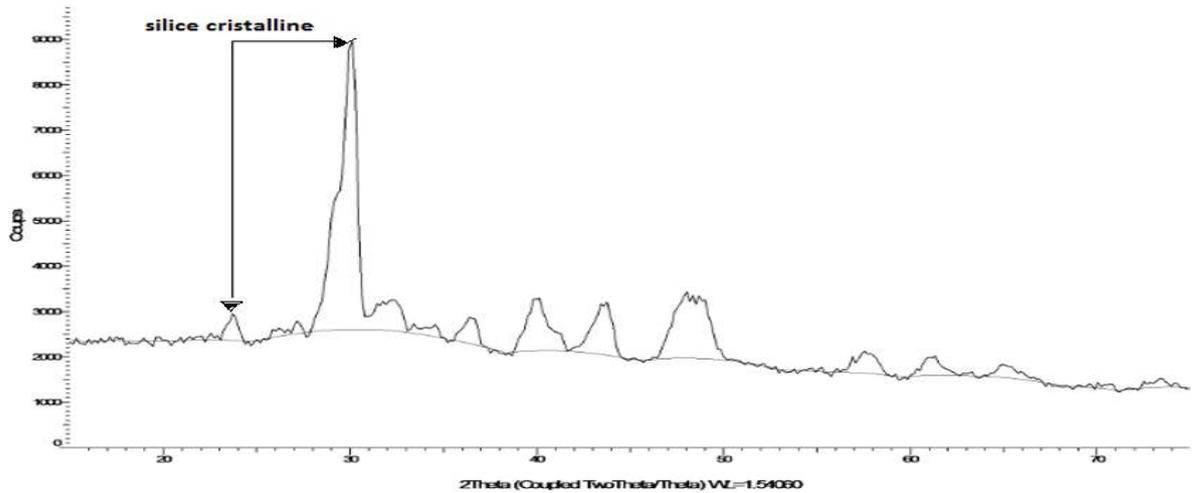


Figure V.1 : spectres de diffraction X de la poudre obtenue à 280°C, 30min puis à 500°C, 60min.

Et pour la deuxième, elle a été calcinée pendant 6h à 600°C, le résultat de DRX de cette poudre est le suivant selon la littérature. [2]

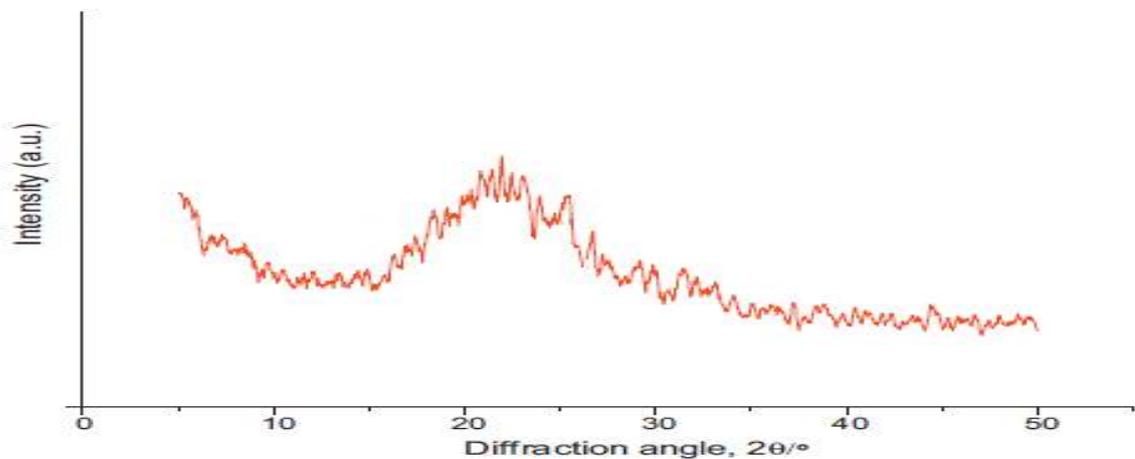


Figure V.2 : Spectres de diffraction X de la poudre de silice calciné à 600°C, 6h.

D'après le premier spectre, Deux pics de diffraction nets à $[2\theta]$ on était marquée, montrent la présence de la silice cristalline. Mais une structure amorphe typique est marquée à 600°C.

Par conséquent, la biomasse a été traité thermiquement à 600 °C pendant 6 h afin de conserver la phase amorphe de silice et également de réduire le carbone non brûlé. [2]

V.1.2. Le résultat de la fluorescence X :

Selon la littérature [2], la composition chimique de la poudre de la silice final dans le cas de l'attaque chimique avec l'acide chlorhydrique est montrée dans le tableau suivant :

Tableau V.1 : la composition chimique de la poudre finale de silice.

Protocole \ (%)	SiO ₂	CaO	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃
1	87,25	6,23	0,60	3,07	0,77	0,38	0,92	-
2	93,82	-	1,50	-	0,20	1,51	0,17	0,36
3	98,05	0,51	0,30	0,19	0,32	0,24	0,21	0,14

D'après le tableau, les principales impuretés dans le premier protocole sont : CaO et SO₃. Ce protocole a éliminé des quantités considérables d'impuretés d'ions métalliques, avec un pourcentage de silice de 87%. Par contre dans le deuxième protocole, on remarque que le pourcentage de silice augmente jusqu'à 93% et les impuretés principales sont K₂O et Al₂O₃. Cependant la plus grande pureté est marquée dans le troisième protocole (98% de silice) et avec des petites quantités d'impuretés.

V.1.3. Le résultat de la microscopie électronique à balayage de la silice :

Selon la littérature [2], La morphologie des cendres de la biomasse a été étudiée par MEB.

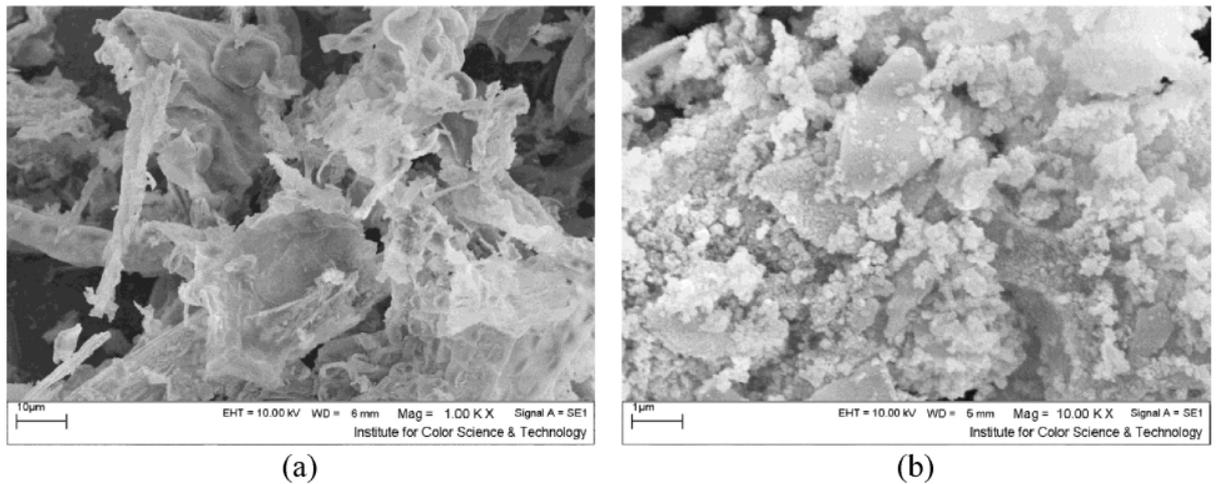


Figure V.3 : microscopie électronique à balayage ; (a) avant le traitement chimique, (b) après le traitement chimique.[2]

La figure V.3a montrée la structure des cendres avant le traitement chimique. Apparemment, la cendre de la biomasse conserve la structure dentelée de la plante et se compose principalement de fragments de flocons lâches avec un squelette comme une structure interne. Dans la figure V.3b indique que les particules de cendre après le traitement chimique sont devenues beaucoup plus petites et la structure cellulaire a disparu. Les différentes études précédentes ont rapporté que le traitement chimique modifiait la morphologie, dans des conditions de traitement chimique fortes, presque tous les composants qui lient la structure fibrillaire de la biomasse ont été éliminés, permettant ainsi aux fibres d'être séparées en une forme individuelle. [2]

V.2. Caractérisation de la silice mésoporeuse MCM-41 :

V.2.1. Résultat de DRX du MCM-41 :

Selon la littérature [58], la silice mésoporeuse hexagonale (MCM-41) est un exemple de phases de silice hautement périodiques et cela est normalement reflété par les signatures DRX très distinctes à de faibles angles 2θ de $1,6^\circ$ à 10° comme le montre la figure suivante : [58]

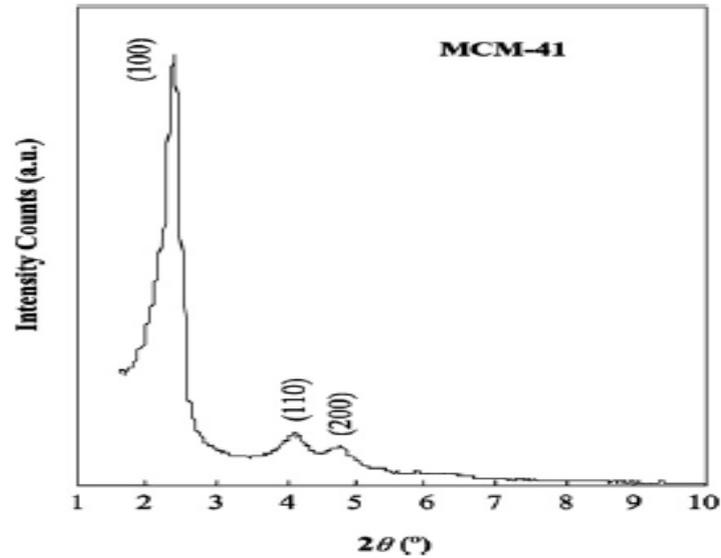


Figure V.4 : DRX du MCM-41. [58]

Un pic de Bragg net attribué au pic de la réflexion plane de 1 0 0 de la structure des pores hexagonaux à $2\theta = 2,4^\circ$ dans l'échantillon de MCM-41, deux faibles pics de diffraction à $2\theta = 4,12^\circ$ et $4,82^\circ$ attribuables à la réflexion du plan (1 1 0) et (2 0 0) respectivement, ont également été observés. Cela indique la formation réussie de silice mésoporeuse avec une structure de pores hexagonaux bidimensionnels. [58]

V.2.2. Résultat de la microscopie électronique à transmission (MET) :

L'analyse TEM représentée sur la figure suivante a été effectuée afin d'obtenir des informations supplémentaires sur la structure des pores de matériau.

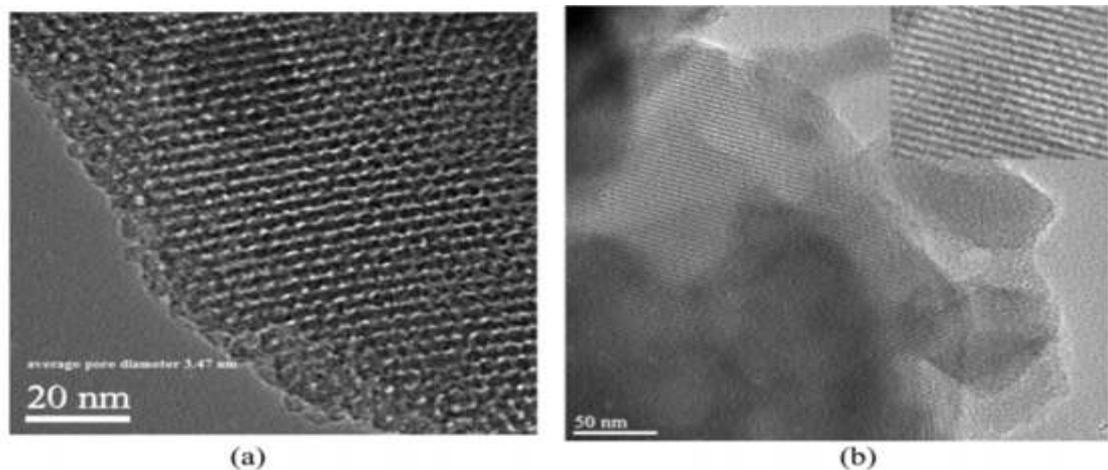


Figure V.5 : l'analyse TEM du MCM-41. [2]

Les résultats TEM montrent à la fois des vues de dessus (a) et de côté (b) qui ont indiqué les images tridimensionnelles de MCM-41. Le MCM-41 hautement ordonné consiste en un groupement de silicates sphériques. Les motifs en coupe transversale (vue de dessus) ont montré une structure hexagonale ou en nid d'abeille qui est la caractéristique distinctive du MCM41. Les diamètres de pores estimés à partir de la vue de dessus étaient d'environ 3,47 nm. [2]

V.2.3. Résultat de la microscopie électronique à balayage (MEB) :

Selon la littérature [2], ils ont trouvé les résultats du microscope électronique à balayage suivants :

Au cours de la période de vieillissement de la synthèse du MCM-41, les espèces silicates ont été progressivement cristallisées pour former un réseau siloxane (Si – O – Si).

Lamicrographie MEB du MCM-41 sur la figure V.6 montre des particules agglomérées de forme sphérique ayant une distribution de taille de 0,3 à 1 µm. Les minuscules impuretés mélangées aux particules de MCM-41 représentées sur la figure V.6 ont été attribuées aux impuretés descendres. [2]

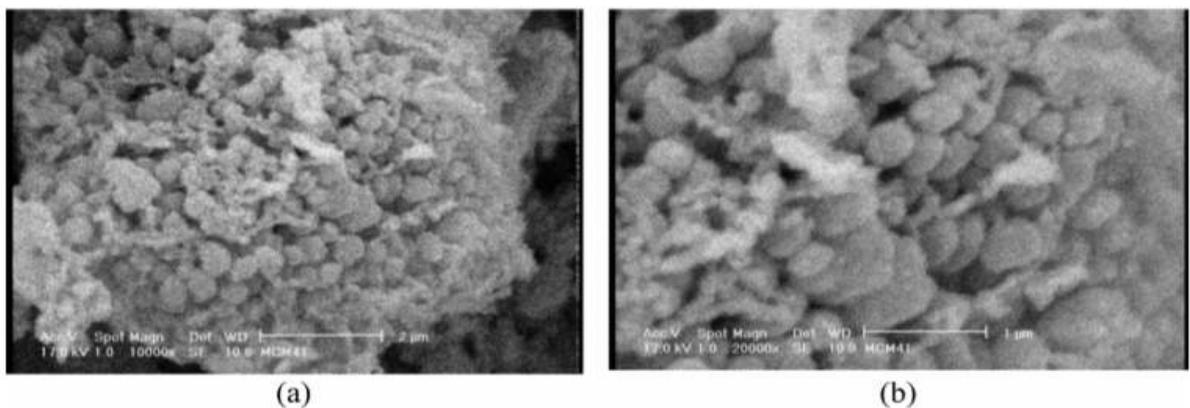


Figure V.6 : Images MEB du MCM-41 avec différents grossissements. (a) 10 000 et
b) 20 000. [2]

V.2.4. Résultat de la surface spécifique BET du matériau MCM-41 :

D'après la littérature [2] qui ont synthétisé un matériau mésoporeux MCM-41 à partir d'une source naturelle, ils ont trouvé les résultats de BET suivants :

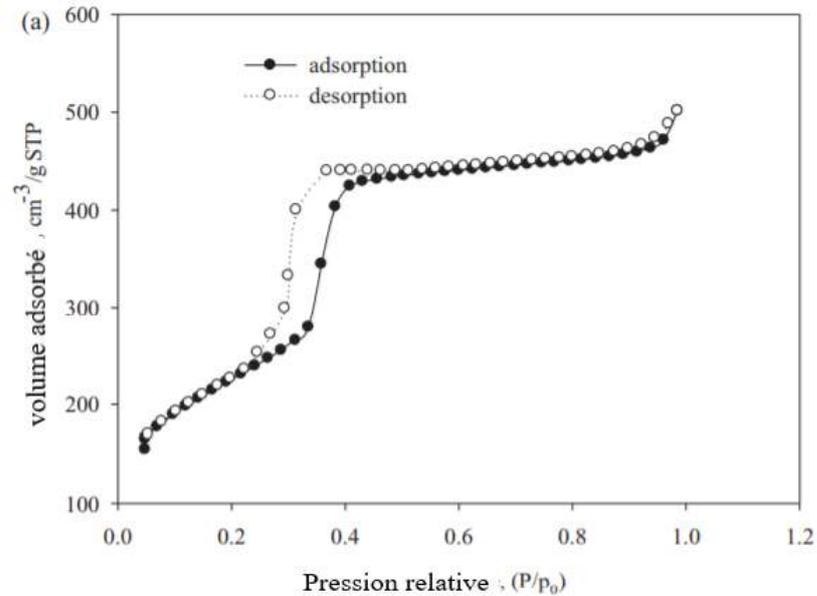


Figure V.7 : Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote sur MCM-41.[2]

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote sur MCM-41 montre l'isotherme de type IV typique basé sur la nomenclature IUPAC pour MCM-41 (Figure V.7). Les isothermes indiquent qu'à une pression relative (P / P_0) comprise entre 0,097 et 0,335, l'adsorption d'azote se fait en couche mince sur les parois (couverture monocouche). Une inflexion prononcée à 0,358-0,408 est liée à la condensation capillaire et confirme l'existence de pores uniformes.

La valeur de la superficie trouvée d'après cette littérature est : $1174\text{m}^2/\text{g}$. [2]

Selon la littérature [59], où ils ont utilisé une source de silice commerciale pour synthétiser un matériau mésoporeux MCM-41, voici la figure qui montre le type d'allure d'isotherme d'adsorption /désorption d'azote :

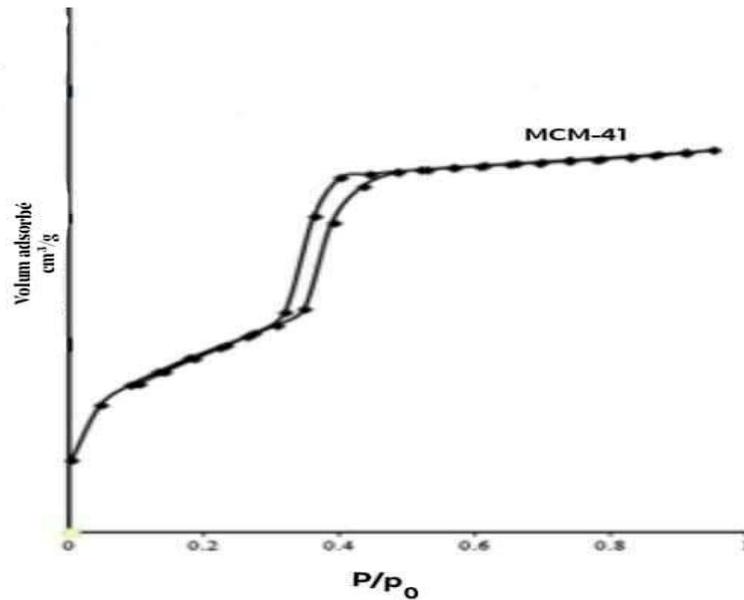


Figure V.8 : Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote du MCM-41 à partir une source de silice commerciale.[60]

Les isothermes sont classés dans le type IV selon la nomenclature IUPAC. Ainsi, elles indiquent une augmentation linéaire du volume adsorbé à basse pression due à l'adsorption monocouche sur les parois des pores, suivie d'une forte augmentation de la prise d'azote à une pression relative de $0,25 < P/P_0$ due à la condensation capillaire à l'intérieur des mésopores, hautement caractéristique du MCM-41.

Ils ont trouvé une valeur de la surface spécifique égale à $1438 \text{ m}^2/\text{g}$. [59]

CONCLUSION GENERALE :

Les travaux mis en œuvre dans le cadre de ce mémoire ont permis d'étudier, dans une première étape, l'extraction d'une silice amorphe avec une grande pureté à partir d'une biomasse, cette silice est utilisée dans la deuxième étape pour la préparation du silicate de sodium, ce dernier est utilisé dans la synthèse d'un matériau mésoporeux de type MCM-41 par une méthode hydrothermale.

Pour l'extraction de la silice, on a voulu commencer par un test de température de calcination pour vérifier les études précédentes pour cela une quantité de biomasse est calcinée à 280°C pendant 30min puis on augmente la température à 500°C pendant 60min, on a obtenu une poudre grise, d'après l'analyse du DRX qu'on a fait, elle est cristalline. Dans le deuxième teste, on a calciné la biomasse à 600°C pendant 6h, la poudre obtenue est blanche, cette couleur indique l'existence d'une grande quantité de silice, malheureusement on n'a pas pu faire le test de DRX mais, selon les résultats des recherches précédentes, on peut dire que cette poudre est amorphe, alors on a fixé ce paramètre pour la suite de notre travaille à : $T = 600^{\circ}\text{C}$ et $t = 6\text{h}$.

On a suivi 3 différents protocoles et chaque protocole est répété avec 3 différents acides : l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique et l'acide sulfurique.

Dans le premier protocole, on a commencé par l'attaque chimique ensuite la calcination, par contre dans le deuxième, on a commencé par la calcination puis l'attaque chimique. Le troisième protocole regroupe les deux premiers ; en premier temps, l'attaque chimique de la biomasse avec un acide après on l'a calciné, ensuite, on a fait une deuxième attaque avec le même acide.

A la fin de la partie de l'extraction, on a obtenu des échantillons qui devront être analysés par DRX, fluorescence X, MEB et MET. Mais on n'a pas eu le temps de faire ces analyses, on a apporté les résultats des autres recherches sur l'étude d'extraction avec les 3 protocoles. Ils ont trouvé que le troisième protocole est le meilleur qui élimine le plus grand nombre des impuretés, et donne une silice avec une grande pureté.

L'utilisation de l'acide nitrique HNO_3 est la meilleur pour l'extraction par rapport à l'acide chloridrique HCL et l'acide sulfurique H_2SO_4 , car il permet d'éliminer une grande quantité d'impuretés minérales, il est plus facile que l' HCL dans le lavage, puisque

l'utilisation de l'HCL prend beaucoup de temps jusqu'à la stabilisation du pH pendant le lavage et ça cause une perte de matière et du temp. Pour l'acide sulfurique, il conduit à la formation des sous-produits comme le gypse.

La deuxième partie de notre étude, consiste à synthétiser le MCM-41 avec le silicate de sodium commerciale et un autre MCM-41 à partir du silicate de sodium préparé par la silice extraite dans la première partie, en utilisant une méthode simple, c'est par la pré-dispersion d'une quantité de la poudre de silice dans l'eau distillée en présence du NaOH. Les deux mésopores sont synthétisés pour faire une comparaison entre leurs caractéristiques. L'objectif est d'avoir la similarité ou presque.

La silice mésoporeuse MCM-41 ordonnée a été obtenue par la méthode hydrothermale, c'est la méthode la plus utilisée et les moyens de cette méthode sont disponibles dans le laboratoire en utilisant le CTAB comme tensioactif cationique.

On a seulement synthétisé le MCM-41 avec la source de silice commerciale, on n'a pas eu le temps pour faire la synthèse avec la source de silice naturelle ni les analyses de caractérisations, mais selon les études précédentes, les isothermes d'adsorption/désorption d'azote du MCM-41 étaient de type IV avec une surface BET élevée, il doit avoir une structure hexagonale ou en nid d'abeille. Selon les recherches précédentes, ils ont trouvé que les caractéristiques du MCM-41 synthétisé par une source naturelle proche aux caractéristiques du MCM-41 synthétisé par une source commerciale.

Pour les perspectives on voit les choses comme suite :

- Modifier la concentration des acides dans l'attaque chimique pour l'extraction de la silice.
- Utilisation d'une base forte dans l'attaque chimique comme l'ammoniaque pour l'extraction de la silice.
- Utiliser l'attaque chimique pour l'élimination de gabarits dans la synthèse du MCM-41.
- Utiliser d'autre méthode de synthèse du MCM-41 comme la méthode du micro-onde.

LES REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:

- [1]: José Arnaldo S. Costaa,b, Roberta A. de Jesusc , Danilo O. Santosd , João F. Manoa , Luciane P.C. Romãod,e , Caio M. Paranhosb, Recent progresses in the adsorption of organic, inorganic, and gas compounds by MCM-41-based mesoporous materials, September 2019.
- [2]: F. Ghorbani, H. Younesi, Z. Mehraban, M.S. Celik , A. Asghar Ghoreysi, M. Anbia, Preparation and characterization of highly pure silica from sedge as agricultural waste and its utilization in the synthesis of mesoporous silica MCM-41, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2013, p 822.
- [3] Abidet .A. “préparation et caractérisation d’un matériau poreux à partir du quartz “ thèse de magéstaire.2013. 30-33.
- [4] : B. Bolland, G. Barbotin, Defects in silica films, their nature their properties tire de instabilities in silicon devices, G. Barbottin et A. Vapaille, Elsevier editions, vol.1.1986.104-149.
- [5] : <http://www.minerauxdmarmet.com/>
- [6] : Alexandre Fersman, La géochimie récréative, Éditions en langues étrangères, 1958
- [7] : M. ABDEL FETTAH Riad, Préparation et Caractérisation d’un Xérogel Monolithique de Silice par voie Sol-Gel, thèse de mastère, 2016. 4-6.
- [8] : F. Bartoli, B. Souchier. Cycle et rôle du silicium d’origine végétale dans les écosystèmes forestiers tempérés, 1978. 14.
- [9] : Jiao Jin, Jing Ouyang, Huaming Yang, One-step synthesis of highly ordered Pt/MCM-41 from natural diatomite and the superior capacity in hydrogen storage, Appl. Clay Sci. 99, 2014. 246–253.
- [10] : Hongyun Chen, Siyao Fu, Liangjie Fu, Huaming Yang, Deliang Chen, Simple synthesis and characterization of hexagonal and ordered Al-MCM-41 from natural perlite, Minerals. 9(5)264.
- [11] : Chunfang Du a,b, Huaming Yang, Investigation of the physicochemical aspects from natural kaolin to Al-MCM-41 mesoporous materials, J. Colloid Interface Sci. 216-222.
- [12]: Julien Degoulange. Purification et caractérisations physico-chimiques et électriques de silicium d’origine métallurgique destiné à la conversion photovoltaïque. Matériaux. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2008.
- [13]: Huaming Yang, Yuehua Deng, Chunfang Du, Shengming Jin, Novel synthesis of ordered mesoporous materials Al-MCM-41 from bentonite, Appl. Clay Sci. 47

- [14]: Radauceanu, A. Guichard, Y. Grzebyk, M, Toxicité des silices amorphes nanostructurées : état des connaissances et intérêt des biomarqueurs d'effets précoces dans la recherche, 2019.
- [15]: K. CHETTAH, Etude des propriétés physiques des couches minces et des poudres du SiO₂ dopées au Cobalt, thèse de magistère, 2014. 14-16.
- [16]: S. GOUBERT-RENAUDIN, synthèse, caractérisation et réactivité en milieu aqueux de matériaux à base de silice fonctionnalisée par des ligands dithiocarbamate et cyclame, thèse de doctorat, 2007. 13-15.
- [17]: Lucelia Alves De Macedo. Torréfaction de biomasse lignocellulosique : effet catalytique du potassium sur les espèces condensables. Matériaux. Université de Lorraine, 2017. 33.
- [18]: Clara Censi, Tom Beneteau, Charlotte Ané, Bernard Reilhac. 2020. Bioressource : Définition. Dictionnaire d'Agroécologie.
- [19] : Ayoub Missaoui. Etude de la conversion de la biomasse en énergie par un procédé hydrothermal de carbonisation - Caractérisation des produits issus des grignons d'olive, thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2018.5
- [20]: J.F. Ma, Y. Miyake, E. Takahashi, silicon as a beneficial element for crop plants sci. 8, 2001. 17-39
- [21] : Jean-Dominique Meunier, Le rôle des plantes dans le transfert du silicium à la surface des continents The role of plants in the transfer of silicon at the surface of the continents, article, 2003. 1201-1202
- [22] : Paulin BUCHWALTER, synthèse et caractérisation de nanoparticules de phosphore de cobalt dans des solides mésoporeux organiques, thèse de doctorat (octobre 2013).
- [23]: Sunil Kumara, M.M. Malik and Rajesh Purohit, Synthesis Methods of Mesoporous Silica Materials (2017).
- [24]: K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A. W. Haul, L. Moscou, J. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, Pure Appl. Chem. 1985, 57, 603–619.
- [25] : Galo J. de A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, Chem. Rev. 2002, 102, 4093–4138.
- [26]: CHANG-SIK HA SUNG SOO PARK, Periodic Mesoporous Organosilicas Preparation, Properties and Applications P 2,3 15-20.
- [27] : BOUYAHIA Fatiha, Synthèse et modification d'un matériau mésoporeux type MCM-48 ; Application à l'adsorption d'un polluant organique, thèse de magister en chimie 2013.

- [28]: N. Rahmat, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, J. Am, Appl. Sci. 7, 1579–1586 (2010)
- [29]: C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, Nature 359, 710–712 (1992)
- [30]: BOUHALI Hosna, nouvelles méthodes de synthèses de matériaux poreux silicique : influence des conditions de synthèse et adsorption de cov. thèse de doctorat (avril 2016).
- [31]: Taissire Benamor. Synthèse et caractérisation de silices mésoporeuses hydrophobes à porosité contrôlée, thèse de doctorat (Juin 2012).
- [32]: J.I. Salger, surfactifs : types et usage, cahier FIRP 300 A, 2002.
- [33]: F. Boukaa, propriétés physico chimiques de phase micellaire d'un surfactant cationique partiellement fluoré, thèse de magister, Univ d'Oran, 2000
- [34]: T.F. Tadors, applied surfactants. Principles and applications, WILEY-VAH, 2005.
- [35]: Yong Ma, Chongyin Zhang, Chunping Hou, Hao Zhang, Hepeng Zhang, Qiuyu Zhang, Zhanhu Guo, Cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) micellar templates directed synthesis of water-dispersible polyaniline rhombic plates with excellent processability and flow-induced color variation, article, 2017.
- [36]: GUERBA HADJIRA, Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux mésoporeux de type SBA-15 à propriétés texturales et structurales contrôlées. Application dans la réaction d'oxydation totale de CO et d'époxydation d'éthylène, Doctorat en sciences Option: Génie chimique, 23 / 06 / 2014.
- [37]: K. K. Kang; H. K. Rhee; —Synthesis and characterization of novel mesoporous silica with large wormhole-like pores: Use of TBOS as silicon source. Micropor. Mesopor. Mater. 2005, 84, 34–40.
- [38]: A. Sayari; Y. Yang; —Highly Ordered MCM-41 Silica Prepared in the Presence of Decyltrimethylammonium Bromide. J. Phys. Chem. B 2000, 104, 4835-4839.
- [39]: MOHAMMED YACINE, ANALYSE SPECTRALE EN CHIMIE Par LATRECHE Synthèse et caractérisation d'un Al-MCM-41 et application à l'adsorption d'un colorant cationique, thèse de master MASTER, (mai 2016).
- [40]: B. Lefevre; A. Galarneau; J. Iapichella; C. Petitto; F. Di Renzo; and F. Fajula; —Synthesis of Large-Pore Mesoporous Micelle-Templated Silicas as Discrete Spheres. Chem. Mater. 2005, 17, 601- 607.
- [41]: E. Armengol, M.L. Cano, A. Corma, H. Garcia, M.T. Navano, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 519-520, 1995.
- [42]: A. Corma, A. Martinez, V. Martinez-Soria, J.B. Monton, J. Catal., 153, 1995, 25.

- [43] : J.Y.Ting,C.P.Mehnert,M.S.Wong,Angew.Chem.Int.Ed.,38,1999,56.
- [44] : X.S.Zhao,Q.Ma,G.Q.Lu,Energy&Fuels,12,1998,1051.
- [45] : D.P.Serrano,G.Calleja,J.A.Botas,F.J.Gutierrez,Ind.Eng.Chem.Res.,43,2004,7010
- [46]: Zhao Y.X.,Ding M.Y.,Chen D.P.,Anal.Chim.Acta,542,2005,193.
- [47]: K.Hanna,I.Beurroies,R.Denoyel,D.Desplandier-Giscard,A.Galarneau,F.Di Renzo,J.Coll.Inter.Sci.,252,2002,276.
- [48]: H.Zhao,K.L.Nagy,J.S.Waples and G.F.Vance,Environ.Sci.Tech.,34,2000,4822.
- [49] :S. Bhattacharyya , G. Lelong & M.-L. Saboungi (2006) Recent progress in the synthesis and selected applications of MCM41: a short review, Journal of Experimental Nanoscience.385.
- [50] : Michelot.A,immobilisation de catalyseurs sur un support solide inorganique à l'aide d'une chaîne moléculaire afin de permettre leur recyclage, thèse de doctorat,2015. 44-48
- [51]:Mourad MAKHLOUF, synthèse de silice mésoporeuse hybrides organiques-inorganiques. Application dans la réaction d'époxydation de cyclohexène et dans l'élimination de polluants organiques.thèse de doctorat, 2012.p38
- [52] :Mariam Karaki, Matériaux à porosité contrôlée sulfonés : Synthèse, Caractérisation, Etude des propriétés catalytiques,thèse de doctorat, Juillet 2013.
- [53] :CHELAL nabila, utilisation des matériaux siliciques mésoporeux : Elimination et piégeage des contaminants, thèse de doctorat, juin 2015. P38-39
- [54] :J. D. Theunissen, A Method for Isolating and Preparing Silica Bodies in Grasses for Scanning Electron Microscopy, 1994, p 291-292.
- [55]:<https://knf.com/en/us/laboport>
- [56]:Qadeer Alam, Yuri Hendrix, Luuk Thijs, Alberto Lazaro, Katrin Schollbach, H.J.H. Brouwers. Novel low temperature synthesis of sodium silicate and ordered mesoporous silica from incineration bottom ash, Journal of Cleaner Production, 2019, P 876.
- [57]:Ge'rald Lelong, Sanjib Bhattacharyya, Steve Kline, Thomas Cacciaguerra, Miguel A. Gonzalez, and Marie-Louise Saboungi, Effect of Surfactant Concentration on the Morphology and Texture of MCM-41 Materials, Mai 2008.
- [58]: Halina Misran a, Ramesh Singh a, Shahida Beguma, Mohd Ambar Yarmo b, Processing of mesoporous silica materials (MCM-41) from coal fly ash, October 2006
- [59]:Asli Nalbant Ergün , Züleyha Özlem Kocabaş , Mustafa Baysal , Alp Yürüm & Yuda Yürüm (2013) SYNTHESIS OF MESOPOROUS MCM-41 MATERIALS WITH LOWPOWER MICROWAVE HEATING, Chemical Engineering Communications, 200:8, 1057-1070

[60]: Mohamed. S. Abdel Salam. a, Mohamed A. Betiha. a, Seham.A. Shaban a, Ahmed. M. Elsabagh a, Reda M. Abd El-Aal b, Fathy Y. El kady a. Synthesis and characterization of MCM-41-supported nano zirconia catalysts. Egyptian Journal of Petroleum. 2015.