

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

UNIVERSITE Saad Dahlab-Blida1

Faculté de technologie

Département de Génie des procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Intitulé du mémoire

**Caractérisation de la Structure Amorphe de la Silice dans
la Synthèse des MCM et Application.**

Présenté par :

REZZOUG Fatma Zohra

BENFODIL Salima

Encadré par :

M^{me} : BOUCHENAFI SAIB.N

Co-encadré par :

M^r : AIT BENHAMMOU Nabil

2020/2021

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans le **Laboratoire de Chimie Physique des Interfaces des Matériaux Appliqués à L'environnement** de l'Université Saad Dahlab-Blida, et le laboratoire du Département de Génie des procédés **Laboratoire de Génie Chimique (LGC)**.

En premier lieu, nous tenons à remercier **DIEU** tout puissant de nous avoir donné la force pour accomplir ce modeste travail.

Notre haute gratitude, nos profonds respects et sincères remerciements à notre promotrice Madame **BOUCHENAFSA-SAIB Naima** de nous avoir encadré, de nous avoir choisi un thème précieux avec lequel nous avons appris pleins de choses, nous tenons aussi à la remercier pour le temps qu'elle a consacré à nous apporter les outils méthodologies indispensables à la conduite de cette recherche, Ainsi pour sa patience, sa gentillesse.

Nous tenons à remercier notre Co-promoteur **AIT BENHAMMOU Nabil** pour toute sa collaboration continue, son assistance permanente, et le temps qui nous a consacré durant toute notre étude, pour nous avoir guidé dans l'utilisation des divers instruments pour la réalisation de ce travail, Ainsi que sa gentillesse envers nous, et surtout son soutien moral.

Nous tenons à remercier notre Chef d'option madame **ZERMANE Faiza** pour sa gentillesse, qui a été toujours correcte avec nous en mettons tous les moyens nécessaires à notre disposition pour nous faciliter nos études, pour son aide et ses conseils précieux qui nous ont aidés durant le cycle de notre formation,

Nos vifs remerciements vont à titre particulier à tous nos **enseignants** du département de Génie des procédés.

Nos remerciements pour toute l'équipe de **Laboratoire de Chimie Physique des Interfaces des Matériaux Appliqués à l'Environnement** qui nous ont permis de réaliser notre travail, et surtout madame **ZERMANE**.

Nous remercions également Monsieur **BOUTOUMI Houcine** qui nous a permis de travailler dans son laboratoire (LGC).

Nous remercions Monsieur **BOUCHEFFA Youcef** directeur de laboratoire d'étude physico chimique des matériaux et application à l'environnement USTHB.

Enfin, nous tenons à gratifier les membres de **Jury** pour l'intérêt qu'ils portent à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail.

Dédicace 1

Du profond de mon cœur, je dédie ce travail aux personnes qui me sont très chers.

Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donnée la vie, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère Amel.....

A mon père Mohamed, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, qui a veillé à me donner l'aide, à m'encourager et à me protéger, que dieu les gardes et les protèges.

A mes adorables sœurs Khadidja et Meriem, ainsi que mes nièces et mes neveux.

A mon très cher mari Karim qui a été toujours à mes coté et qui m'a soutenu.

A mes grands-parents que j'adore, A mon cher grand-père paternel qui est décédé, ainsi qu'à toute ma famille adorée.

A mes très chères amies : Rania, Yasmine, Saïda, Myriame qui me sont très chers, ainsi que toute ma promo (les GPM).

A ma copine et sœur Salima mon binôme avec laquelle j'ai partagé des moments inoubliables, Ainsi qu'a toute sa famille.

A toutes les personnes avec lequel nous avons travaillé au laboratoire,

Je remercie du fond de mon cœur toutes les personnes qu'on a connues durant tout le cycle de nos études.

FATMAZOHRA

Dédicace 2

A l'aide de dieu tout puissant, qui trace le chemin de ma vie j'ai pu arriver à réaliser ce modeste travail que je dédie :

A celle qui m'a comblé de tendresse, d'espoirs et d'amour, a la mère des sentiments maternelle qui m'a bénie par ces prières, ma mère Malika.

A mon support dans la vie, qui m'a appris, m'a encouragé et m'a dirigé vers la gloire, mon père Salah.

A ma chère sœur, et mon frère, qui n'ont pas cessée de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études

A mes adorables neveux et nièce.

A ma chère cousine Sarah qui est toujours à mes côtés.

A mes copines Yasmine,saïda ,myriam , Rania , Imene.

A toute la promo GPM 2020/2021

A tous ceux qui mes sont chers.

A ma chère copine avant qu'elle soit mon binôme Fatma Zohra pour le parcours que nous avons fait ensemble ainsi qu'à toute sa famille.

SALIMA

الملخص

الهدف من عملنا هو التوصيف في البنية غير المتبلورة للسيليكا في تصنيع السيليكا متوسطة المسام. تخليق مادة مسامية من النوع سيليكا متوسطة المسام هي بالطريقة الحرارية المائية من مصدرين مختلفين ا: أحدهما طبيعي (الكتلة الحيوية) والآخر تجاري (سيليكات الصوديوم). تتم دراسة خصائص العينات التي تم الحصول عليها بواسطة: انحرافات الأشعة السينية والأشعة تحت حمراء وقياس السطح المحدد. تطبيق موادنا متوسطة المسام الطبيعية والتجارية في الامتزاز.

الكلمات الرئيسية: الكتلة الحيوية، استخلاص السيليكا، المواد المسامية، سيليكات الصوديوم، الامتزاز.

Résumé

L'objectif de notre travail est la caractérisation de la structure amorphe de la Silice dans la Synthèse des matériaux mésoporeux de type MCM-41 et application.

La synthèse d'un matériau mésoporeux de type MCM-41 est 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). Nos matériaux sont caractérisés par différentes méthodes d'analyse : DRX, FTIR, BET, et l'application de notre matériau MCM-41 naturel et commercial dans l'adsorption.

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

ABSTRACT

The objective of our work is the characterization of the amorphous structure of Silica in MCM-41 Synthesis and application.

The synthesis of a mesoporous material of MCM-41 type is by the hydrothermal method from two different sources of silica: one is natural (biomass) and the other is commercial (sodium silicate). The materials are characterized by different analysis methods: XRD, IR-FT, BET after that the application of our natural and commercial MCM-41 material in adsorption.

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

Sommaire

REMERCIEMENTS

DEDICACE

RESUME

INTRODUCTION..... 1

CHAPITRE1: Généralité sur la silice.

1.1. La silice3

1.2. Historique de la silice.....3

1.3. Les types de la silice.....3

1.3.1. Les silices naturelles.....3

1.3.2. Les silices synthétiques.....4

1.4. Structure de la silice.....4

a. Silice minéral.....5

b. Silice végétale5

c. Silice organique.....5

1.4.1. Silice cristalline.....6

1.4.2. Silice amorphe6

1.5. Les sources de la silice7

1.6. Propriétés de la silice7

Chapitre2: Matériaux poreux.

2.1. Introduction sur matériaux poreux.....9

2.2. Les matériaux mésoporeux.....10

2.3. Historique des matériaux mésoporeux.....10

2.4. Les différentes familles des matériaux mésoporeux.....11

2.4.1. La famille des SBA.....	11
2.4.2. La famille des MSU.....	11
2.4.3 La famille des M41S.....	11
2.4.4. Structure de la MCM-41.....	12
2.5. Les techniques de synthèse des matériaux mésoporeux	12
2.5.1. Technique assistées par modèle.....	12
2.5.2. Technique sol-gel.....	13
2.5.3. Technique de gravure chimique.....	13
2.5.4. Technique assistées par micro-ondes.....	14
2.6. Tensioactifs.....	14
2.6.1. Classification des tensioactifs.....	15
2.6.1.1. Tensioactifs anionique.....	15
2.6.1.2. Les tensioactifs cationiques.....	15
2.6.1.3. Les tensioactifs zwitterionique.....	15
2.6.1.4 Les tensioactifs non ioniques.....	15
2.7. Les applications des matériaux mésoporeux.....	15
2.7.1. Adsorbants.....	16
2.7.2. Catalyse.....	16
2.7.3. Support de catalyseur.....	16
2.8. Techniques de caractérisations physico chimiques.....	16
a. Diffraction des rayons X.....	17
b. Détermination de la surface spécifique.....	18

c. La spectroscopie Infrarouge de la transformation de Fourier.....	19
---	----

Chapitre3 : Matériels et méthodes.

3.1.Produits chimiques et appareillage.....	22
3.1.1.Produits utilisés.....	22
3.1.2. Appareillages.....	22
3.2. Partie expérimentale.....	23
3.2.1. Extraction de la silice.....	23
3.2.2. Etape1 : calcination.....	23
3.2.3. Etape 2 : Attaque chimique – calcination.....	24
3.2.4. Etape 3 : Calcination - Attaque chimique.....	25
3.3. Synthèse de la MCM-41.....	28
a.A base d'une source commerciale.....	28
b.A base d'une source naturelle.....	29
3.4. Evaluation de l'activité d'Adsorption.....	30
3.4.1. Spectroscopie UV-Visible.....	30
3.4.2. Domaine UV-Visible.....	30
3.4.3. Polluant modèle.....	31
3.4.4. La courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.....	32
3.4.5. Tests d'adsorption sur le bleu de méthylène.....	32

Chapitre4 : Résultats et discussion.

4. Caractérisation de la silice extraite et des matériaux de silice mésoporeuse.....	35
---	----

4.1. Caractéristiques structurales de la silice extraite.....	35
4.1.1. Diffraction des rayons X de test calcination.....	35
4.1.2. Diffraction des rayons X de test Attaque-calcination de la biomasse.....	36
4.1.3. Diffraction des rayons X de test Calcination-attaque de la biomasse.....	37
4.2. Caractérisation de la silice mésoporeuse MCM-41.....	37
4.2.1. Diffraction des rayons X.....	37
4.2.2. Infrarouge de la transformée de Fourier IRTF.....	39
4.2.3. Caractérisation de la surface spécifique BET.....	40
4.3 Test d'adsorption.....	42
4.3.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	43
1. Modèle cinétique de pseudo premier ordre de MCM-41.....	43
2. Modèle cinétique de pseudo second ordre de MCM-41.....	44
3. Modèle cinétique de pseudo premier ordre de bio-MCM.....	46
4. Modèle cinétique de pseudo second ordre de bio-MCM-4.....	46
CONCLUSION	48
 Références	
 Annexes	

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Motif de base de la silice.....	4
Figure 1.2 : Représentation plane du réseau de la silice.....	5
Figure 1.3 : Structure de la silice amorphe.....	6
Figure 2.1 : structure des principaux membres de la famille MCM-41.....	12
Figure 2.2 : Méthode assistée par modèle (modèle de matière molle) pour les matériaux mésoporeux.....	13
Figure 2.3 : Processus de gravure chimique.....	14
Figure 2.4 : Représentation schématique d'une molécule amphiphile.....	14
Figure 2.5 : Principe de la loi de Bragg.....	17
Figure 3.1 : Les cendres récupérées à différentes températures.....	23
Figure 3.2 : Schéma présentant le Protocole attaque chimique-calcination.....	24
Figure 3.3 : Illustration du lavage de l'attaque chimique récupérer.....	25
Figure 3.4 : Schéma du protocole calcination-attaque à 545 °C.....	26
Figure 3.5 : Illustration d'agitation de l'attaque chimique.....	26
Figure 3.6 : La poudre finale obtenue.....	27
Figure 3.7 : Protocole de la synthèse de MCM-41 à base d'une source commerciale.....	28
Figure 3.8 : photographie de la préparation de MCM-41 à base d'une source commerciale.....	29
Figure 3.9 : Photographie de la préparation de MCM-41 à base d'une source naturelle.....	29
Figure 3.11 : Structure chimique du bleu de méthylène.....	31
Figure 3.12 : Spectre UV-Visible de bleu de méthylène.....	32
Figure 4.1 : Spectres de diffraction X des poudres obtenues dans la calcination des cinq températures	35
Figure 4.2 : Spectre de test Attaque-calcination de la biomasse.....	36
Figure 4.3 : Spectre de teste Calcination-attaque de la biomasse.....	37
Figure 4.4 : Diffractogrammes des matériaux mésoporeux.....	38

Figure 4.5 : Spectre IRTF de MCM-41Commerciale.....	39
Figure 4.6 : Spectre IRTF de bio MCM-41.....	39
Figure 4.7 : Isothermes d'adsorption de MCM-41 et bio MCM-41.....	41
Figure 4.8 : Evaluation de la concentration de BM en fonction du temps pour différentes masses de MCM-41	42
Figure 4.9 : Evaluation de la concentration de BM en fonction du temps de bio-MCM-41	43
Figure 4.10 : Modèle cinétique de pseudo premier ordre MCM-41	44
Figure 4.11 : Modèle cinétique de pseudo second ordre MCM-41	45
Figure 4.12 :Modèle cinétique de pseudo premier ordre bio-MCM-41	46
Figure 4.13 :Modèle cinétique de pseudo premier ordre bio-MCM-41	46

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1: Les différentes classes des matériaux poreux et leurs critères de classement.....	9
Tableau 3.1: les produits chimiques utilisés.....	22
Tableau 3.2 : Les masses des cendres.....	23
Tableau 3.3 : Propriétés physico-chimiques de bleu de méthylène.....	31
Tableau 4.1 : Comparaison entre les paramètres de MCM-41 et bio-MCM-41.....	42
Tableau 4.2 : Constantes cinétiques de l'adsorption de BM sur le MCM-41.....	45
Tableau 4.3 : Constantes cinétiques de l'adsorption de BM sur le bio-MCM-41.....	47

LISTE DES ABREVIATIONS

- BET : La théorie Brunauer, Emmett et Telle
- BM : Bleu de méthylène
- CTAB : Bromure de cétrimonium
- DRX : Diffraction des Rayons X.
- 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
- LCTA : Approche par matrice à cristaux liquides
- MCM-41 : Matériaux cristallins mobiles
- MOC : Mobil Oil Corporation.
- M41S : Matériaux mésoporeux nanostructurés
- MSN : Nanoparticules de silice mésoporeuses
- MSU : Mesoporeuse de silice uniforme
- SMO : Solides mésoporeux organisés
- SBA : Santa Barbara amorphe
- TEOS : L'orthosilicate de tétraéthyle
- TMOS : L'orthosilicate de tétraméthyle
- VOC : Composants Organiques Volatiles.

INTRODUCTION

Une des tendances actuelles en matière de recherche scientifique est la production des différents nanomatériaux comprendre leurs propriétés et fonctionnalités afin d'améliorer leurs propriétés structurales, texturale et catalytique. Ayant déjà bouleversé, au cours de ces dernières années, les domaines de l'électronique appliquée aux technologies de l'information et de la communication, de l'informatique, des semi-conducteurs et des matériaux composites, les nanotechnologies sont aujourd'hui un outil irremplaçable dans l'étude chimique, biologique et médicales du vivant.

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.[1]

La synthèse des matériaux mésoporeux a été marquée par des développements extraordinaires depuis une quinzaine d'années. La découverte des matériaux mésoporeux et plus précisément de la famille désignée par M41S (MCM-41, MCM-48, et MCM-50) par la compagnie Mobil a été un événement scientifique très important dans l'histoire des solides poreux.[2]

Parmi ces types des MCM, nous nous sommes intéressés par le MCM-41, ce dernier est synthétisé à partir d'une source naturelle de la silice.

L'objectif de notre travail s'inscrit en premier lieu dans le cadre de trouver de nouvelle source de silice le moins couteux pour remplacer celle utilisé maintenant et qui présente un danger pour la santé et l'environnement, et avoir également des sources renouvelables.

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres :

- Le premier et deuxième chapitre regroupe les données bibliographiques concernant la silice et les matériaux mésoporeux.
- Le troisième chapitre décrit matériels et méthodes utilisées pour l'extraction de la silice et la synthèse des matériaux mésoporeux.
- Dans le quatrième chapitre les résultats sont présentés et discuter et on termine notre travail par une conclusion.

Chapitre1 : La silice.

1.1 La silice

Le dioxyde de silicium ou silice est le nom donné à un groupe de minéraux composés de silicium et d'oxygène, les deux éléments les plus abondants de l'écorce terrestre, le dioxyde de silicium ou silice est le composé chimique de formule SiO_2 , c'est un minéral très abondant dans l'écorce terrestre (55% en masse). La majorité de la silice naturelle est cristalline. On la trouve sous des formes très variées comme par exemple le quartz (dans le sable, le grès, le granit, les roches magmatiques.....), la trydimite ou la cristobalite, mais elle peut aussi être synthétique. La silice est constituée d'un réseau tridimensionnel d'atomes de silicium dans un environnement tétraédrique liés entre eux par des ponts de type siloxane (Si-O-Si) avec en surface des groupements hydroxyle appelés silanols Si-OH. Selon les méthodes de synthèse, elle peut se présenter sous des formes très variées (comme les fibres, les sols, les gels, les particules...) qui permettent l'accès à un grand nombre d'applications. On la retrouve en tant que matériaux de structure pour améliorer les propriétés mécaniques, en tant que support de catalyseurs, comme agent de séparation en chromatographie ou encore comme matériau fonctionnalisé lorsque les silanols de surface réagissent avec une molécule donnée en particulier pour des applications biologiques.[3]

1.2 Historique de la silice

Un des composés du silicium, la silice (dioxyde de silicium), était déjà connue dans l'Antiquité et a été considérée comme élément par les alchimistes puis les chimistes. C'est un composé très abondant dans les minéraux.[4]

1.3 Les types de la silice

1.3.1 Les silices naturelles

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

Dans ce cas, la surface active du matériau, qui est impliquée dans les procédés d'interactions chimiques et physiques avec le milieu extérieur, est limitée à la surface externe des particules, la surface spécifique de la silice.

1.3.2 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'introduire 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 importantes que les silices cristallines, ce qui leur confère un intérêt particulier pour les applications physiques ou chimiques, la surface spécifique, la taille des particules le volume et la taille de pores sont autant de facteurs gouvernant la réactivité de la silice et qui peuvent être contrôlés indépendamment uns des autres par le choix de la méthode de préparation et des paramètres spécifiques de celle-ci.[5]

1.4 Structure de la silice

La silice peut se trouver sous trois formes allotropiques (même composition chimique, mais avec des arrangements atomiques différents) : cristalline (ordre cristallographique à longue distance), vitreuse (ordre à courte distance) et amorphe (absence d'ordre).

La structure obtenue par oxydation thermique est la silice vitreuse. Elle est amorphe dans le cas d'un mauvais contrôle de la croissance de l'oxyde. L'unité structurale de base de la silice est un atome de silicium entouré de quatre atomes d'oxygène constituant les sommets d'un tétraèdre.

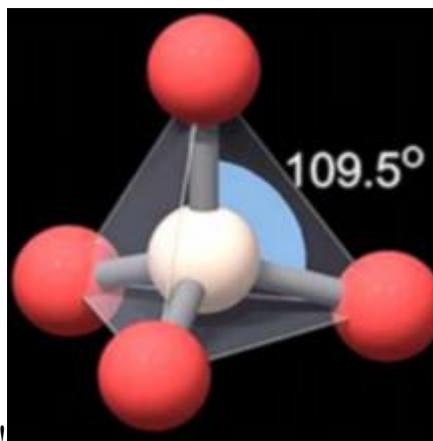


Figure 1.1. Motif de base de la silice. [5]

La silice est constituée d'un arrangement de tétraèdres SiO_4 reliés entre eux par l'intermédiaire des sommets oxygènes. Ces tétraèdres sont caractérisés par la distance atomique Si-O entre 1,6 à 1,63 Å, et par la valeur de l'angle θ entre les liaisons O-Si-O (θ varie de 110° à 180° , avec une valeur moyenne de 144° pour la silice amorphe).

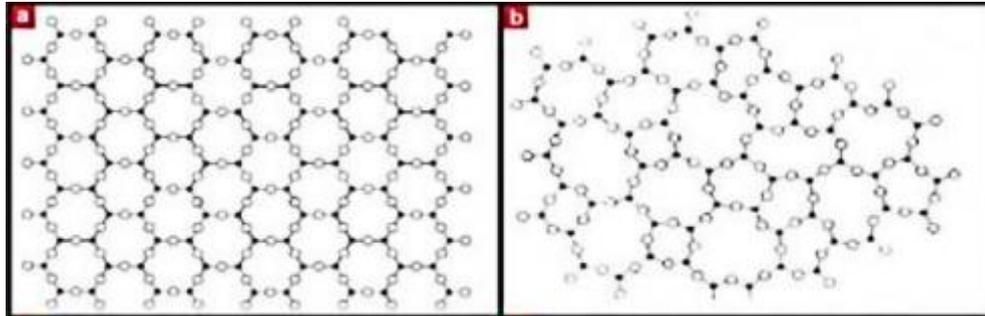


Figure 1.2. Représentation plane du réseau de la silice : (a) cristalline et (b) amorphe. [6]

La silice existe sous différentes formes :

a. Silice minérale

Elle se trouve dans la matière minérale sous forme cristallisée (quartz, sable, silex, pierre, roche). Grâce à sa dureté et son inertie, ou neutralité avec les autres éléments, elle joue un rôle structurant très apprécié dans de multiples applications industrielles et environnementales pour produire différents produits de la vie quotidienne (verre, vaisselle, éléments informatiques...).

b. Silice végétale

Elle se trouve de forme inerte dans certains végétaux et aliments (algues, ortie, bambou, prêle). Cette forme est très peu assimilée par l'organisme.

c. Silice organique

La silice organique est la forme naturellement présente dans les principaux tissus de soutien du corps humain comme les muscles, les os, les articulations, les tendons ou les cartilages. Elle se trouve aussi dans la carapace de certains animaux.

La silice organique est également présente dans les compléments alimentaires sous forme d'acide orthosilicique. Cette composition est très assimilée par l'organisme et dispose d'une bonne capacité d'absorption au niveau intestinal.[7]

1.4.1 La silice cristalline (structure tridimensionnelle régulière)

La silice cristalline est dure, chimiquement inerte et présente un point de fusion élevé. Ce sont des qualités recherchées pour diverses applications industrielles, La silice cristalline, quant à elle, est utilisée pour la fabrication du verre. On la retrouve aussi dans divers autres procédés industriels et elle est présente dans de nombreux produits tels que les bétons, les enduits de façade, etc

1.4.2 La silice amorphe (d'origine le plus souvent synthétique (à l'exception des terres de diatomée)

Peut être d'origine naturelle ou synthétique. La silice amorphe d'origine naturelle correspond essentiellement à la terre diatomée. Elles entrent dans la composition de nombreux produits comme les pneumatiques, les aliments pour animaux, les pâtes dentifrices, les cosmétiques, les peintures, les encres, etc.

La toxicité des silices amorphes de synthèse demeure faible, contrairement à celle des silices cristallines.

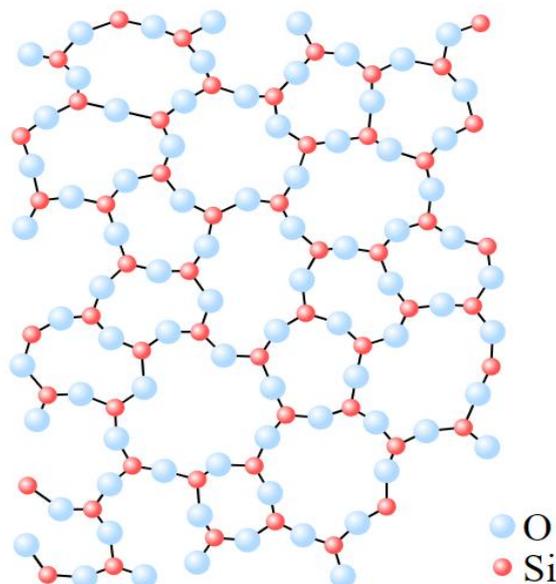


Figure 1.3. Structure de la silice amorphe [8].

1.5 Les sources de la silice

A l'état minéral, il est présent dans des roches telles que le quartz, le sable, le cristal de roche, l'améthyste, la citrine ou encore l'opale.

La silice pure est un minéral dur. Elle existe sous des formes variées dans la nature :

- principal constituant des roches sédimentaires détritiques (sables, grès), elle représente 27 % de la croûte terrestre ;
- Fréquente dans les roches métamorphiques ;
- Fréquente dans les roches magmatiques : quartz dans les roches magmatiques acides, cristallisée ou amorphe dans les roches volcaniques.
- Présente dans la plupart des roches, du sable et de l'argile et dans les produits comme les briques et le béton.
- De nombreuses plantes et biomasses contiennent de la silice. Les produits agricoles tels que les balles de riz.[9]
- Le son du blé [10]

1.6 Propriétés de la silice

- Très bon isolant électrique
- Chimiquement stable
- Transparent dans la lumière visible
- La surface spécifique varie de 25 à 1000 m².g⁻¹
- La silice peut être microporeuse (diamètre inférieur à 2 nm), mésoporeuse (diamètre compris entre 2 et 50 nm) ou macroporeuse (diamètre supérieur à 50 nm). [11]

Chapitre 2 : Matériaux poreux

2.1 Introduction sur les matériaux poreux

Les matériaux poreux sont des composés qui possèdent par définition une grande surface spécifique et un volume poreux très important. Ce sont en quelques sortes des éponges à l'échelle moléculaire qui possèdent des réseaux de canaux et de cavités qui communiquent avec l'extérieur.

En termes de définition, il y a plusieurs façons de considérer les matériaux poreux. Tout d'abord en fonction de leur différence de taille qui peuvent aller du domaine **microporeux** inférieur à 10 Angströms, **mésoporeux** jusqu'à 500 Angströms et au-delà ce sont des solides **macroporeux** comme par exemple les aérogels.

On peut également les classer selon leur composition chimique ou leur structure, par exemple dans le domaine des microporeux, les zéolithes qui sont des microporeux inorganiques. Dans le domaine des solides hybrides on peut distinguer les "MetalOrganic Framework" qui sont des solides hybrides qui possèdent soit des micropores soit des mésopores. Et on peut également accéder à des solides poreux organiques comme par exemple les charbons actifs.[12]

Tableau 2.1 : Les différentes classes des matériaux poreux et leurs critères de classement [12]

Dimensions des pores	Dénomination du solide	Nature des squelettes	Nature du Template	Coordinnence du cation	Dimensionnalité du sous-réseau inorganique	Famille
$\varnothing \leq 20 \text{ \AA}$	<i>Nanoporeux</i>	<i>Inorganique (cristallisé)</i>	Organique amines, complexes	4	3D	<i>Zéolithes Aluminosilicates (phosphates)</i>
				≥ 4	3D	<i>Germanates métallophosphates arsenates</i>
		<i>Hybride (cristallisé)</i>	Solvant	≥ 4	0 à 3D	<i>Polymères de coordination MOF-MILs</i>
$20 \leq \varnothing \leq 500 \text{ \AA}$	<i>Mésoporeux</i>	<i>Inorganique (amorphe)</i>	Micelles polymères	≥ 4	3D	<i>MCM et dérivés</i>
$\varnothing \geq 500 \text{ \AA}$	<i>Macroporeux</i>	<i>Inorganique (amorphe)</i>	Micelles polymères	≥ 4	3D	<i>Opales</i>

2.2 Les matériaux mésoporeux

La découverte des premiers solides mésoporeux organisés, a considérablement bouleversé la science des corps poreux.

De nombreux laboratoires se sont alors intéressés à ces nouveaux composés, et plus particulièrement au matériau nommé MCM-41. Ce dernier est constitué par une charpente à base de silice et présente un arrangement hexagonal quasi régulier de mésopores cylindrique (15-100 Å), en plus d'une distribution en taille de pores étroite, ce matériau présente une grande surface spécifique, des capacités d'adsorption non négligeables et une bonne stabilité thermique. Sa synthèse est basée sur l'utilisation d'un tensioactif cationique, dont l'arrangement sous forme de micelles cylindriques permet de structurer des canaux, dans une matrice de silice ou de silice-alumine. L'intérêt pour les phases de type MCM-41 est confirmé par le nombre impressionnant de publications qui leur sont consacrées.

2.3 Historique des matériaux mésoporeux

Le premier matériau mésoporeux silicate a vu le jour en 1971, obtenu par l'hydrolyse et la condensation du Tetraethoxysilicate (TEOS) en présence de tensioactif cationique, ce résultat n'a pas gagné d'attention car les propriétés structurantes et la porosité de ce matériau n'ont pas été reportées.[13]

En 1991, l'équipe de recherche de société Mobil Oil ont introduit dans le milieu de synthèse de Zéolithes ces mêmes agents tensioactifs de types ammonium quaternaire, les molécules organisées de taille plus importante que celle inhabituellement utilisée pour la synthèse des Zéolithes ; [14]

En 1992, la même équipe de recherche de la société Mobil Oil a publié la première série des solides mésoporeux, appelée M41S avec tailles de pores allant de 1.5 à 10 nm [15], cette nouvelle famille d'aluminosilicates regroupe notamment la MCM-41 de structure hexagonale, la MCM-48 de structure cubique et la MCM-50 de structure lamellaire (MCM : composition of matter).[16]

En 1994, une autre famille de matériaux mésoporeux appelée SBA-n a été synthétisée de G.D Stucky. Huo et al, ont rapporté la synthèse de matériaux de types SBA-n préparés à partir de tensioactifs anioniques et cationiques.[16]

En 1995, tanev et al, ont proposé une nouvelle voie de synthèse en réutilisant des tensioactifs neutres, la première famille de matériaux obtenus a été nommé HMS (Hexagonal Mesoporous silica) synthétisé a partir d'amine.[17]

De nombreuses autres structures ont été découvertes au cours des dernières années telles que les structures de type MIL, CMI, FDU. L'ensemble de ces solides mésostructurés sont présentés par Zhao.[18]

2.4 Les différentes familles des matériaux mésoporeux

2.4.1. La famille des SBA

Une famille de matériaux mésoporeux appelée SBA comporte plusieurs matériaux tels que SBA-15 , SBA-16 , SBA-12 , SBA-2 et SBA -1, Ce matériaux possède une structure hexagonale et un diamètre de pore ($>50 \text{ \AA}$) [19]

2.4.2 La famille des MSU

D'autres matériaux ont été rapportés par Attard et Al . Appelés MSU-X (Mesoporous Silicates Uniforms) sont préparé à partir des agents structurants non ioniques de types éthers de polyoxyéthylène [20 -21]. Ces matériaux sont adoptés aussi par Pinnaviaet Al, et possèdent une structure hexagonale.[22]

2.4.3 La famille des M41S

En 1992, la Mobil Oil corporation a découvert une nouvelle famille de matériaux silicatées mésoporeux, appelée M41S, dont les silices MCM font partie [23] . Dans cette famille on peut citer plusieurs membres tels que :

- Les MCM-41, dont les pores sont arrangés de façon hexagonale dans l'espace ;
- Les MCM-48, de structure cubique, dont les pores s'organisent dans les trois dimensions de l'espace ;
- Les MCM-50, a organisation lamellaire consistant en un empilement de couches de silice séparés par des bicouches de tensioactif.

Ces matériaux mésoporeux possèdent des diamètres de pores de 2 à 50nm.

2.4.3.1 La structure de la MCM-41

Les matériaux mésoporeux de type MCM-41 présentent un arrangement hexagonal des mésopores cylindrique uniformes [24], dont le groupe spatial est P6mm [25]. Elle est caractérisée par une surface thermique importante et une faible stabilité hydrothermique. [26]

La figure suivante montre les structures principaux membres de la famille MCM-41

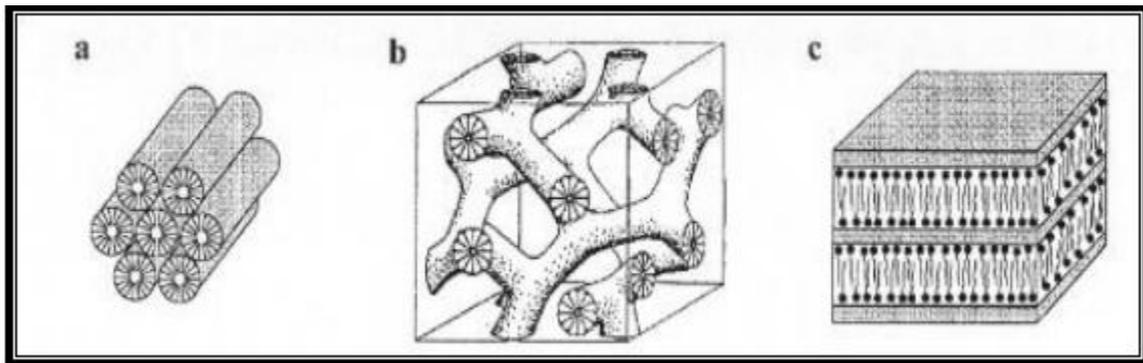


Figure2.1 : structure des principaux membres de la famille MCM41.

(a) MCM41 (Hexagonal ,1d) ; (b) MCM-48 (cubique, a trois dimensions) ; (c) MCM-50 (Lamellaire ,2d) [26]

2.5 Les techniques de synthèse des matériaux mésoporeux

Il y'a plusieurs techniques pour synthétiser les matériaux mésoporeux qui sont :

- Techniques assistées par modèle,
- Traitement sol-gel,
- Technique de gravure chimique,
- Techniques assistées par micro-ondes.

2.5.1 Technique assistée par modèle

La technique assistée par matrice est une technique bien connue et moins chère pour synthétiser des matériaux mésoporeux ordonnés. La figure suivante montre une méthode de synthèse par cette technique.

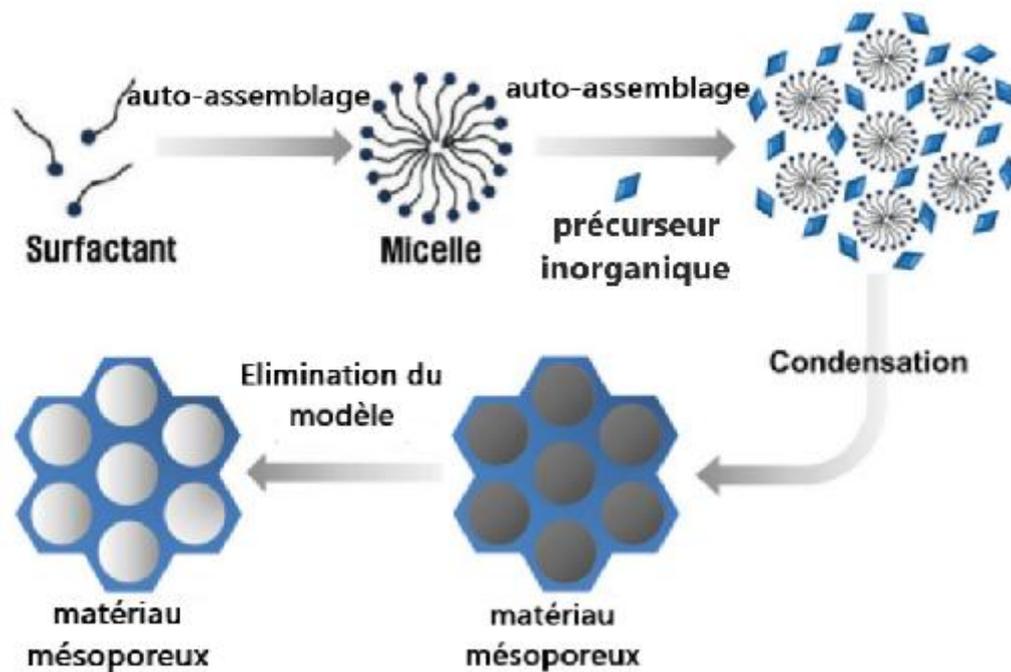


Figure 2.2. Méthode assistée par modèle (modèle de matière molle) pour les matériaux mésoporeux [27]

2.5.2 Technique 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.

2.5.3 Technique de gravure chimique

Dans cette technique, les mésopores de type creux sont créés sur la base des différences structurelles entre le noyau et l'enveloppe d'une structure 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.

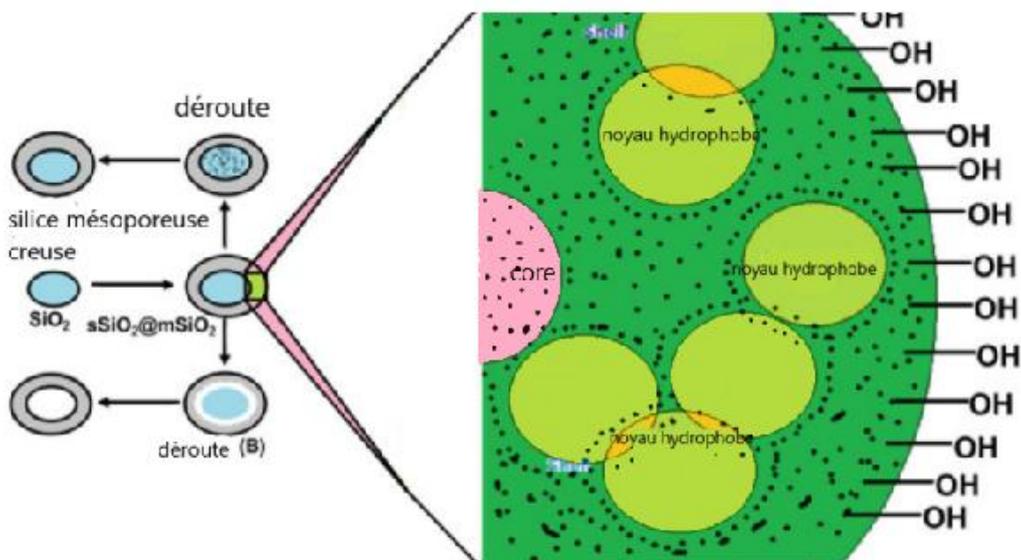


Figure 2.3 : Processus de gravure chimique.[27]

2.5.4 Technique assistée par micro-ondes

Des techniques assistées par micro-ondes ont également été valorisées 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.[27]

2.6 Tensioactifs

Les tensioactifs ou nommé aussi les surfactants possèdent un caractère amphiphile, c'est à dire qu'ils sont composés de deux groupements avec des polarités et des solubilités différentes. Une partie, peu polaire, présente un caractère hydrophobe ou lipophile, tandis que l'autre partie, plus polaire, a un caractère hydrophile.[28]

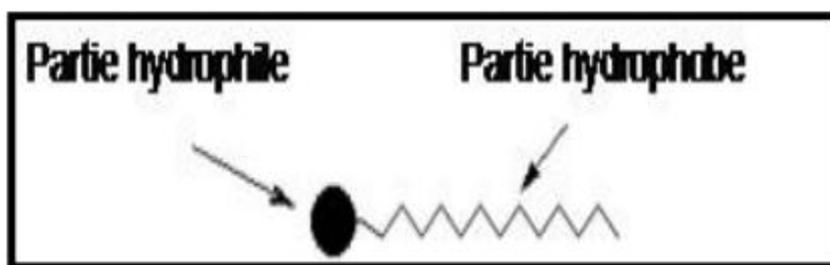


Figure 2.4 représentation schématique d'une molécule amphiphile. [28]

2.6.1 Classification des tensioactifs

On peut classer les tensioactifs d'après la structure de leur molécule, ou exactement d'après le type de dissociation qu'ils subissent dans l'eau. On distingue les surfactants ioniques (cationiques, anioniques), les surfactants non ioniques et les surfactants zwitterionique. [28]

2.6.1.1 Tensioactifs anionique

Les tensioactifs anioniques se dissocient en un anion et un cation, qui est en général un métal alcalin ou un ammonium quaternaire. Dans cette catégorie, on trouve des détergents synthétiques comme les alkyl benzène sulfonâtes, les savons tels que les sels de sodium d'acides gras, des agents moussants comme le lauryl sulfate, des humectants su type sulfosuccinate, ect....

2.6.1.2 Les tensioactifs cationiques

Les tensioactifs cationiques se dissocient en solution aqueuse en un cation organique et un anion, généralement du type halogénure. La grande majorité de ces tensioactifs sont des composés azotés de types sel d'amine grasse ou d'ammonium quaternaire. En raison de leur toxicité, ces tensioactifs ne sont utilisés que dans des applications, particulières qui font appel a leurs propriétés bactéricides, ou à leur capacité de s'adsorber facilement sur des substrats biologiques ou inertes, possédant une charge négative.

2.6.1.3 Les tensioactifs zwitterionique

La combinaison dans une même molécule, des deux caractères anionique et cationique produit un tensioactif appelé zwitterionique ou amphotère,

2.6.1.4 Les tensioactifs non ioniques

Il y'a une autre classe des tensioactifs qui s'appelle les tensioactifs non ioniques.

2.7 Les applications des matériaux mésoporeux

Après la découverte des matériaux mésoporeux les chercheurs se sont intéressés à leurs applications dans différents types ; ainsi que les matériaux mésoporeux sont depuis longtemps utilisés comme adsorbants ou comme supports catalytique ou comme un catalyseur grâceà leur surface spécifique très élevée. Les mésopores organisés peuvent aussi être utilisés pour la croissance de nanoparticules de taille contrôlées.[29]

2.7.1 Adsorbants

La MCM-41 est l'un des matériaux mésoporeux qui occupe une place unique comme référence pour l'étude de l'absorption dans les mésopores

Les applications des silices mésoporeuse en tant qu'adsorbants de polluants organiques dans l'eau ont été étudiées, entre autres, par Zhao [30] qui utilise des matrices MCM avec et sans tensioactif pour l'adsorption d'acide mono-, di- et trichloroacétique.

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. [31] Les matériaux mésoporeux purement siliciques non calciné ont été largement employés dans l'absorption.

2.7.2 Catalyse

La combinaison de la grande stabilité hydrothermique, la mésoporosité et la structure bien ordonnée, font de composite mésoporeux un excellent matériau pour l'application en catalyse. [32] Déjà en 1995, Armengol [33] et Corma [34] 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.

2.7.3 Support de catalyseur

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. [35]

2.8 Techniques de caractérisations physico chimiques

De nombreuses techniques peuvent être utilisées pour caractériser le matériau obtenu. Les matériaux préparés dans le cadre de notre travail ont été analysés par : la diffraction des rayons X (DRX), la surface spécifique par physisorption de CO₂ (BET), et spectroscopie Infrarouge (FTIR).

a. Diffraction des rayons-X

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse permettant de visualiser la structure de la matière. Cette méthode non destructrice permet d'identifier les composés cristallins par comparaison avec des spectres de composés référencés dans une base de données. Elle consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur un échantillon de poudre déposé uniformément sur un porte-échantillon en verre. Le faisceau de rayons X, émis par une source fixe, atteint l'échantillon mobile autour de son axe support. Par réflexion, le rayon diffracté est détecté par un compteur à scintillations et vérifie la loi de Bragg [37] :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda(1)$$

Tel que :

d_{hkl} (Å): distance inter réticulaire d'un faisceau.

hkl : indices de Miller du plan considéré et désignent la direction considérée dans le cristal.

θ : demi-angle de diffraction (moitié de l'angle faisceau incident – faisceau diffracté).

n : ordre de réflexion (= $(1-2)\theta$).

λ : longueur d'onde de la raie du cuivre (1,54 Å).

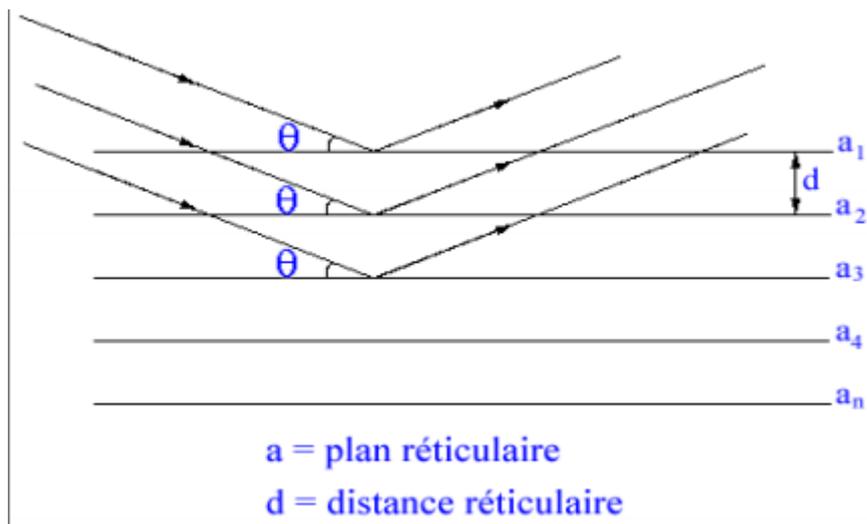


Figure2.5. Principe de la loi de Bragg.[37]

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. Les principales informations obtenues à partir de diffractogrammes :

1-Les orientations préférentielles.

2-Les paramètres de mailles, par connaissance des positions des pics.

3-La taille des cristallites, en calculant les largeurs des pics à mi-hauteur ou FWHM. (Full Width at Half Maximum).

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 de l'électron (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.[38]

b. Détermination de la surface spécifique

La surface spécifique des solides est déduite de l'isotherme d'adsorption en utilisant la méthode développée en 1938 par Brunauer, Emmet et Teller (BET).

Cette méthode a été mise au point en se fondant sur les hypothèses suivantes : La surface est homogène et l'adsorption se déroule sur des sites bien définis, qui possèdent la même énergie et qui n'admettent qu'une seule molécule adsorbée, La molécule d'adsorbat est suffisamment petite pour bien recouvrir la surface du solide, Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables,

A partir de la deuxième couche adsorbée, l'énergie d'adsorption est constante et équivalente à la chaleur de liquéfaction. Ceci implique que l'interaction avec le solide devient négligeable au-delà de la monocouche ; ce phénomène est réversible à tout instant et donc il y a un équilibre permanent entre le nombre de molécules qui s'adsorbent et se désorbent. Ce model

ne permet d'identifier que les surfaces spécifiques des solides méso et macroporeux. Dans le cas des solides microporeux, ceci n'est pas réalisable vu que le phénomène d'adsorption ne peut pas être décrit par les hypothèses précédentes, et le calcul de la surface spécifique s'effectue par l'usage de l'équation BET, en pratique, on utilise pour les calculs l'expression linéarisée dans le domaine de la monocouche ($0,05 < P/P_0 < 0,35$) ; [39]

$$P/[V(P_0-P)] = [1 / (V_m.C)] + [(C-1) / (V_m.C)] P / P_0 \quad (2)$$

Avec :

P : Pression d'équilibre,

P₀ : Pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure,

V : Volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P,

V_m: Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono moléculaire d'adsorbat,

C : Constante caractéristique du système gaz / solide étudié

. Le tracé de $P/[V(P_0-P)]$ en fonction de P/P_0 nous donne une droite de pente α ($\alpha = (C-1) / (V_m.C)$), et d'ordonnée à l'origine β ($\beta = 1 / V_m.C$). Ces deux valeurs nous permettent d'accéder à la valeur de $V_m = 1/(\alpha+\beta)$. Ainsi, la surface BET est donc calculée à l'aide de la formule suivante :

$$S_{BET} \text{ (m}^2 \text{ /g)} = N \cdot A \cdot V_m \cdot 10^{-20} / m \cdot V_M \quad (3)$$

Avec :

m : masse du solide analysée.

A : aire occupée par une molécule d'adsorbat (16,2 Å² pour N₂).

N : nombre d'Avogadro.

V_M : volume molaire.

La technique utilisée dans notre étude est la physisorption de CO₂. C'est une technique qui peut avoir une idée sur la surface spécifique.

L'appareil utilisé est un ASAP 2420V où le CO₂ a été utilisé comme gaz adsorbé.

c. La spectroscopie Infrarouge (IFTR)

La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier est une des méthodes les plus couramment utilisées pour l'identification des groupements fonctionnelles des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Dans cette technique, les énergies mises en jeu sont principalement les énergies vibrationnelles. Pour qu'une vibration donne lieu à une absorption, elle doit posséder un moment dipolaire permanent. L'intensité absorbée est d'autant plus grande que la variation du moment dipolaire est grande. Cette analyse permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans un matériau.[40]

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

Les vibrations fondamentales des MCM-41 se situent généralement entre 450 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} . A 1650 cm^{-1} .

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques.

Chapitre 3 :

Matériels et méthodes

Introduction

Dans ce chapitre nous allons relater les différents matériaux utilisés durant notre étude. Cette expérience nous a fait découvrir les différentes techniques pour la caractérisation des propriétés physicochimique : DRX, BET, FTIR, dont le but principal est de contrôler la structure amorphe de la silice dans la synthèse des MCM.

3.1 Produits chimiques et appareillage

Nous rappelons que l'objectif fondamental de cette présente étude est d'avoir une silice amorphe pour la synthèse des MCM.

3.1.a produits utilisés :

Tableau3.1 : les produits chimiques utilisés.

Désignation	Marque	Pureté
Acide nitrique HNO_3	Panreac	99%
Hydroxyde de sodium NaOH	SPECILAB	99%
Bromure de cétyltriméthylammonium CTAB	SIGMA – ALDRICH	$\geq 96\%$
Silicate de sodium Na_2SiO_3	SIGMA – ALDRICH	-
Ammoniaque NH_4OH	Honeywell / Fluka	33%

3.1.b Appareillages

Les appareils utilisés sont présentés en Annexe A.

On a utilisé aussi : une pompe sous vide, une hotte, un autoclave et un soxhelt.

3.2 PARTIE EXPERIMENTALE

Dans cette partie on va faire trois testes pour fixer les paramètres d'extraction, à savoir : test de température, test d'attaque chimique avant et après calcination.

3.2.1 Extraction de la silice

Avant d'entamer notre travail nous avons procédé à la préparation de la biomasse, cette dernière a été déjà lavée, séchée et coupée en petit morceaux (<1mm).

3.2.2 Etape1 : calcination

Dans notre étude, nous avons testé cinq températures de calcination (545 °C, 570 °C, 600 °C, 615 °C, 630 °C) et ce, pour sélectionner la température idéale afin d'extraire une silice amorphe.

Tableau 3.2 : les masses des cendres.

Température (°C)	545	570	600	615	630
Masse des cendres (g)	5.99	5.94	5.74	5.14	4.10
η (%)	30%	29.7%	28.7%	25.7%	20.5%

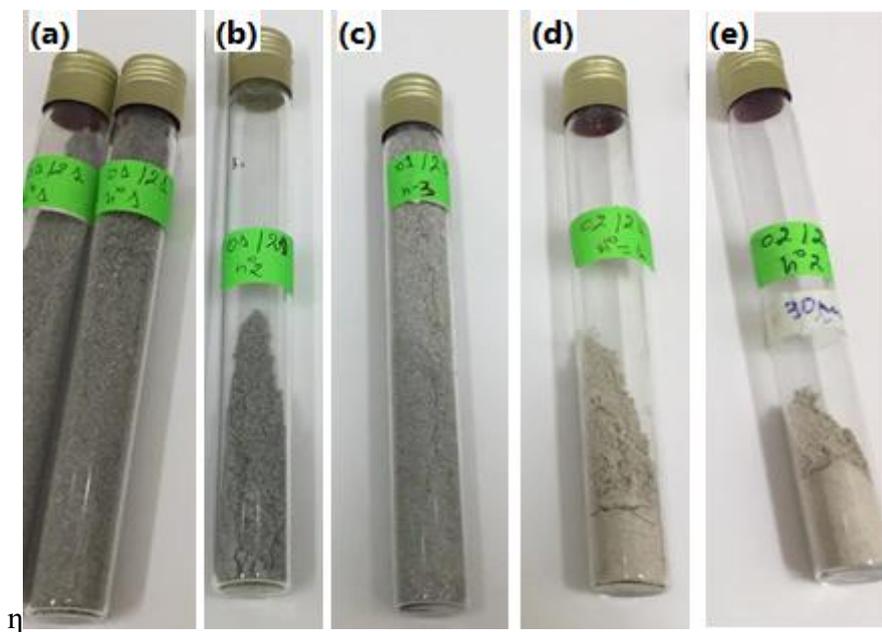


Figure3.1 : Les cendres récupérées a : (a) : T=545 °C, (b) : T= 570 °C, (c) : T=600, (d) : T= 615 °C, (e) : T=615 °C.

D'après les diagrammes préliminaires de la DRX on a pu fixer la température de calcination à 545°C.

3.2.3 Etape 2 : Attaque chimique - calcination

Dans cette étude on a procédé avec un autre protocole à savoir une attaque chimique et calcination par la température optimisée, ce schéma représente les étapes de notre attaque chimique :

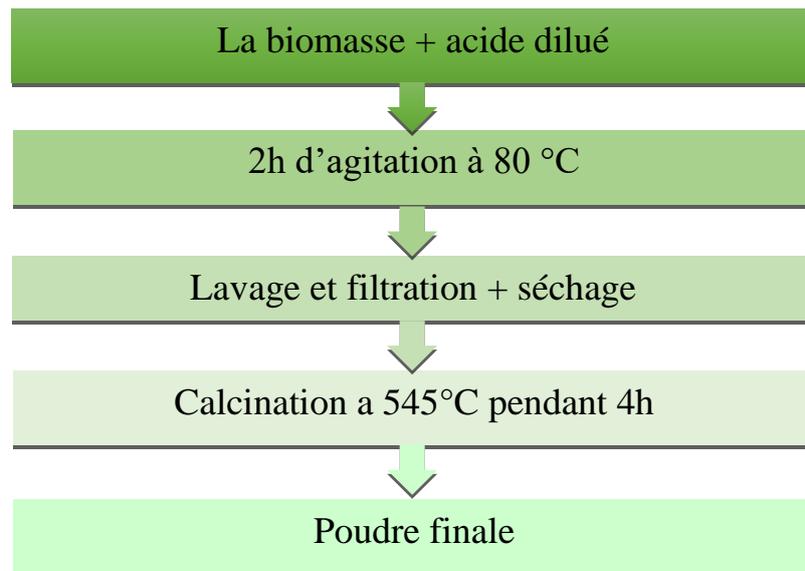


Figure3.2 : schéma présentant le Protocole "attaque chimique-calcination".

On a mis une quantité de 30g de biomasse dans un bécher de 1000ml et on a ajouté l'acide nitrique dilué 8N, le mélange est mis sous agitation à 80 °C pendant 2h.

Le mélange obtenu a été filtré avec un papier filtre et l'entonnoir et laver avec un soxhelt.

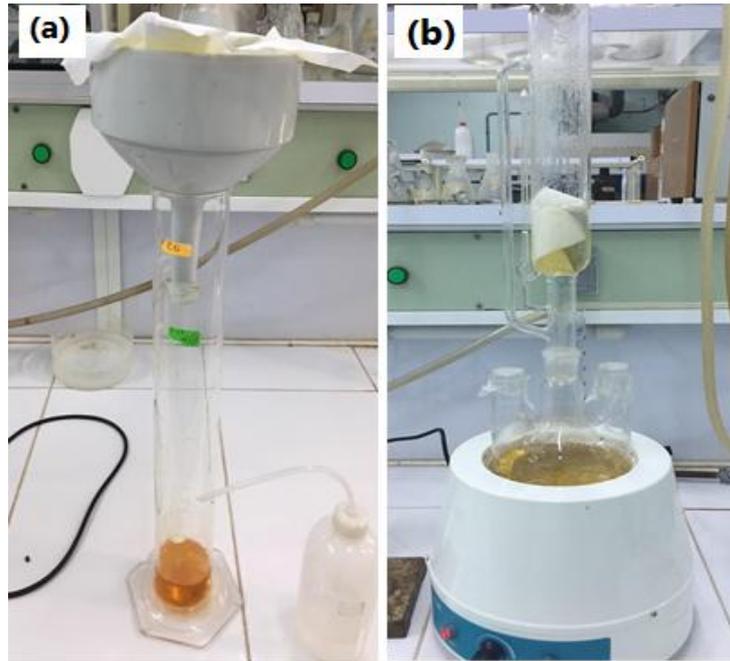


Figure 3.3 : Illustration du lavage de l'attaque chimique récupérer :(a) : filtration du mélange attaqué avec l'acide nitrique, (b) : lavage avec un soxhelt.

Après le lavage et le séchage on a procédé à la calcination de la poudre récupérée à 545°C pendant une durée de 4 heures.

3.2.4 Etape 3 : Calcination - Attaque chimique

Dans cette partie, on a inversé les étapes d'abord on a fait une calcination à $T=545\text{ }^{\circ}\text{C}$ puis attaque chimique à l'acide nitrique.

On a mis une quantité des cendres de la biomasse calcinée à 545°C, dans un bûcher et on a ajouté HNO_3 dilué 8N, le mélange est porté sous agitation pendant 2h à 80°C. On a ensuite lavé le mélange obtenu avec centrifugeuse plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à la stabilisation du pH, et on a terminé par le séchage dans l'étuve. Le schéma suivant décrit les étapes de ce procédé :

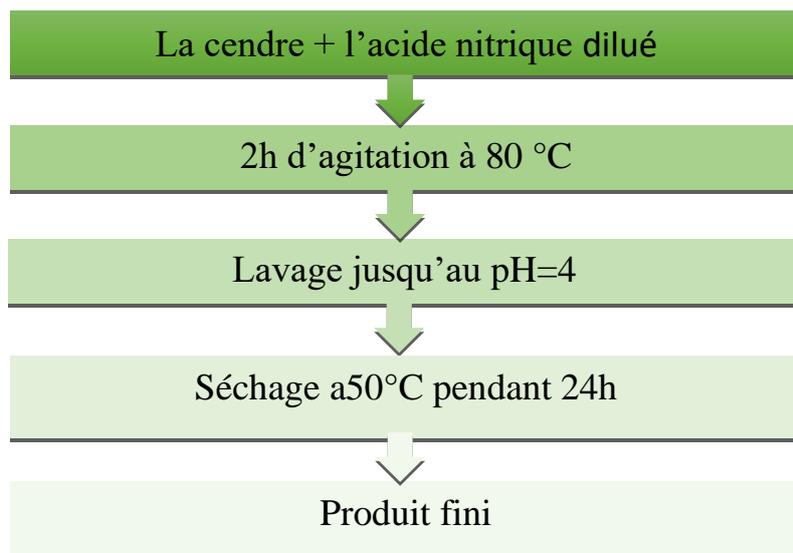


Figure3.4 : Schéma du protocole "calcination-attaque" à 545 °C.

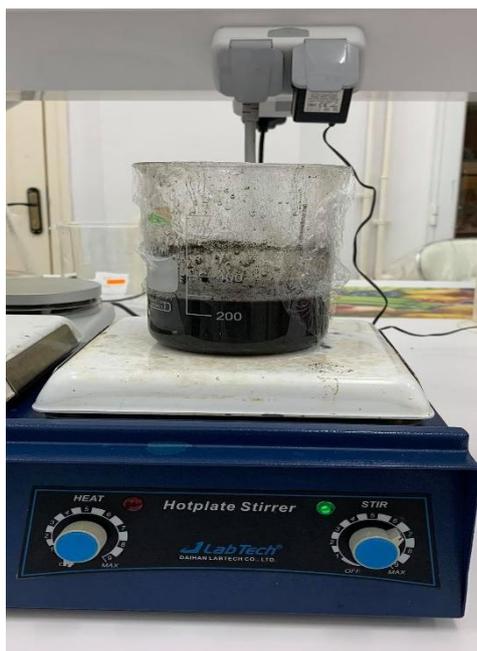


Figure3.5 : Agitation de l'attaque chimique.

La poudre obtenue est fine et de couleur brune comme la montre la figure3.6 suivante :



Figure3.6: La poudre finale obtenue.

Les diagrammes préliminaires de DRX ont montré que le protocole (calcination-attaque) donne de meilleurs résultats que le protocole (attaque-calcination).

Ce qui nous a conduit à préparer une grande quantité environ 3g de la poudre de silice pour la synthèse des MCM-41.

3.3 Synthèse de la MCM-41

Dans notre étude, le matériau mésoporeux MCM-41 a été synthétisé en utilisant une seule méthode avec deux sources de silice différentes : la silice commerciale (silicate de sodium) et silice naturelle extraite à partir de la plante riche en silicium.

a. MCM41 à base d'une source commerciale

Dans cette étude, on a utilisé ce protocole :

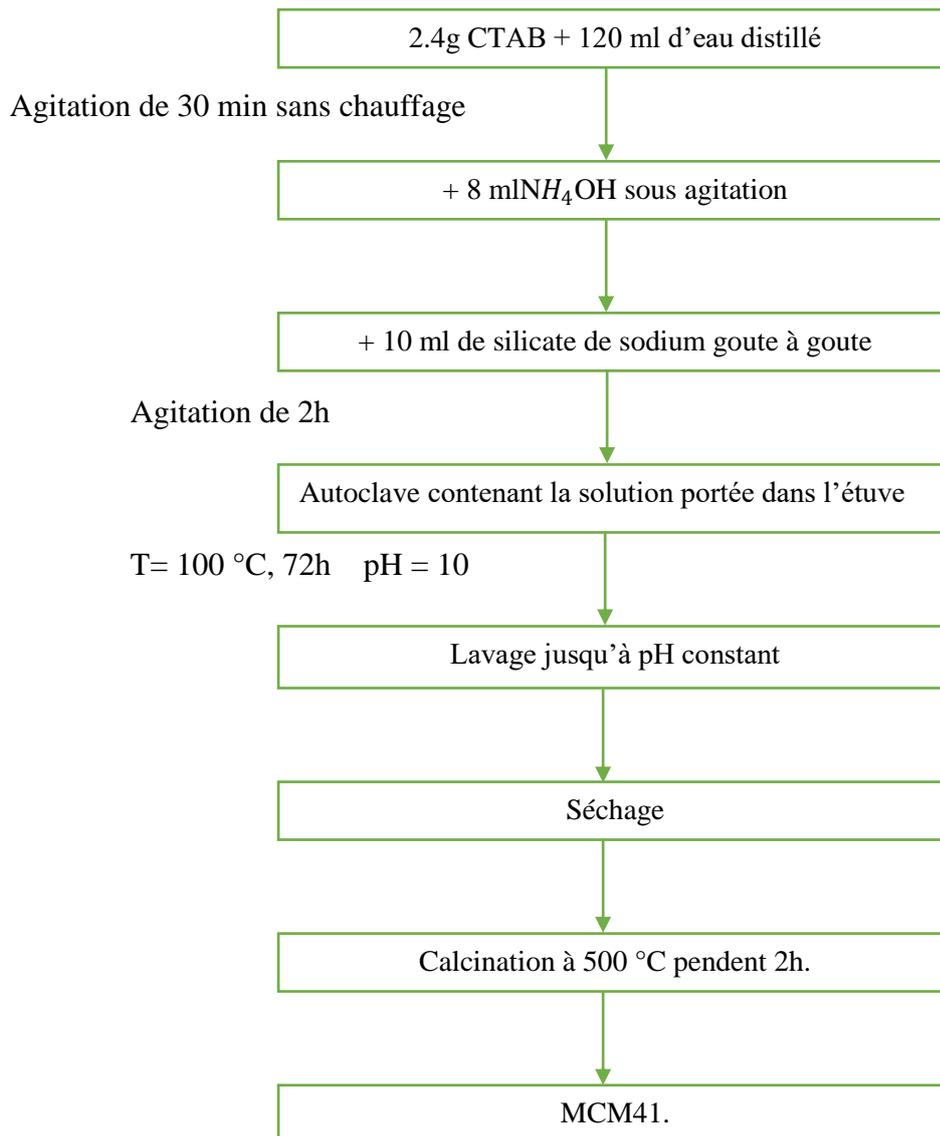


Figure3.7: Protocole de la synthèse de MCM-41 à base d'une source commerciale.[36]

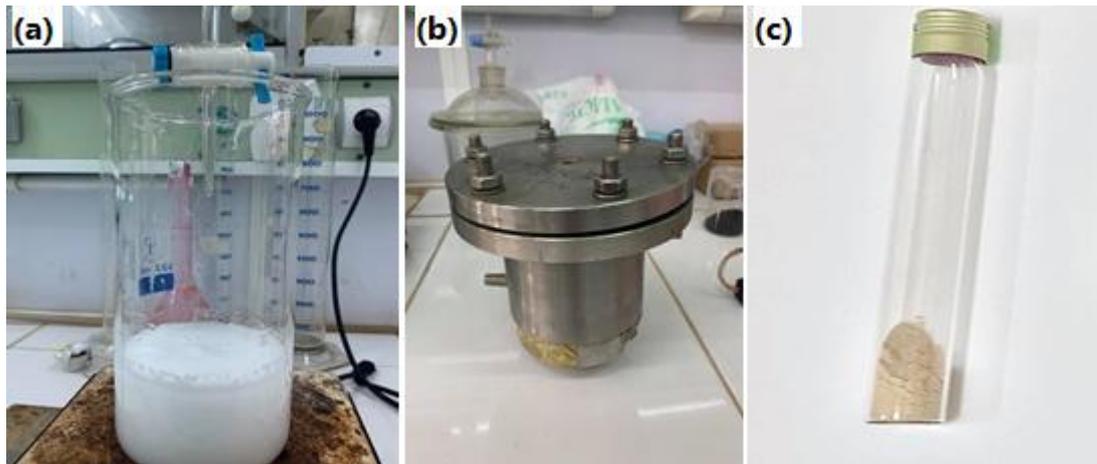


Figure 3.8 : photographie de la préparation de MCM-41 à base d'une source commerciale: (a) : l'ajout de silicate de sodium goutte à goutte, (b) : autoclave utilisé, (c) : MCM-41 après calcination.

b. A base d'une source naturelle

Dans cette étude, on a suivi le même protocole que précédemment sauf qu'on a remplacé silicate de sodium commercial par le bio silicate (naturelle) obtenue à partir de la poudre récupérée après calcination-attaque à l' HNO_3 . Les photographies de la solution de préparation ainsi que la bio MCM sont présentées à la figure III.9 :

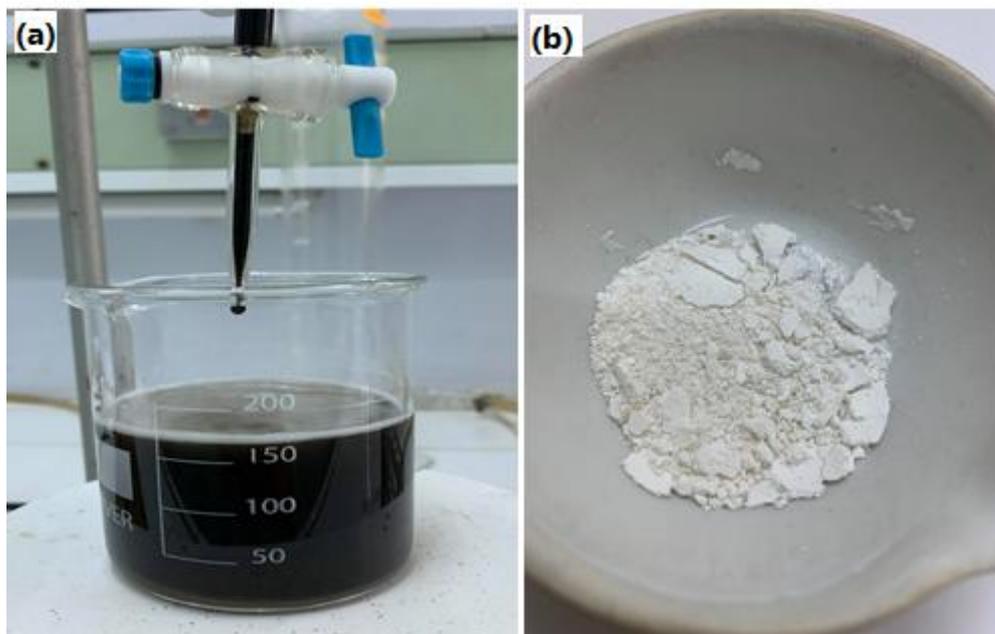


Figure 3.9 : Photographie de la préparation de MCM-41 a base d'une source naturelle : (a) : l'ajout de silicate de sodium naturelle, (b) : MCM-41 naturelle.

3.4 EVALUATION DE L'ACTIVITE D'ADSORPTION

L'évaluation de l'activité d'adsorption a été réalisée au sein du département de génie des procédés (laboratoire de chimie physique des interfaces des matériaux appliqués à l'environnement) à l'université de Blida I, le suivi a été réalisé par la technique d'UV-Vis.

3.4.1 Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et visible est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

3.4.2 Domaine UV-Visible

Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région de l'ultraviolet et du visible.

Le domaine UV-visible s'étend environ de 10 à 800 nm.

- Visible : 400 nm -800 nm.
- Proche-UV : 200 nm -400 nm.
- UV-lointain : 10 nm- 200 nm.

L'appareil utilisé est de type spectrophotomètre UV-vis SHIMADZU UV-1900 à double faisceaux, piloté par un micro-ordinateur avec une cellule de 10 mm [41]

3.4.3 Polluant modèle

Le colorant (polluant) considéré dans cette étude est le bleu de méthylène (BM) (colorant cationique).

Le bleu de méthylène est un colorant cationique d'indice CI 52015, sa formule est $C_{16}H_{18}ClN_3S$. C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines, sa structure chimique est représentée dans cette figure :

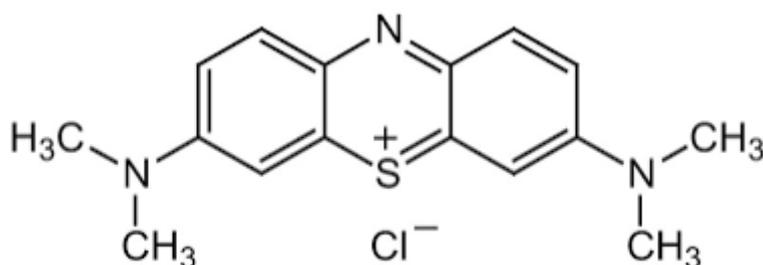


Figure 3.10 : structure chimique du bleu de méthylène.[42]

Tableau 3.3 : Propriétés physico-chimiques de bleu de méthylène. [42]

Couleur	Bleu foncé
Odeur	Inodore
Etat physique	Solide
Aspect	Poudre
Température de fusion	180 °C
Masse molaire	319.85 mol/g
λ_{max} (nm)	664
Type	Cationique
Pka	3.8 - 5.9
Solubilité dans l'eau	4.36 g/100 ml (25°C)
Degré de pureté	99%

3.4.4 la courbe d'étalonnage de bleu de méthylène

Dans cette étude, on a balayé la solution de bleu de méthylène de concentration 20 mg /l pour voir la longueur d'onde maximale d'absorption. En effet le spectre a montré un maximum d'Adsorption à 664 nm comme le montre la figure 3.12 :

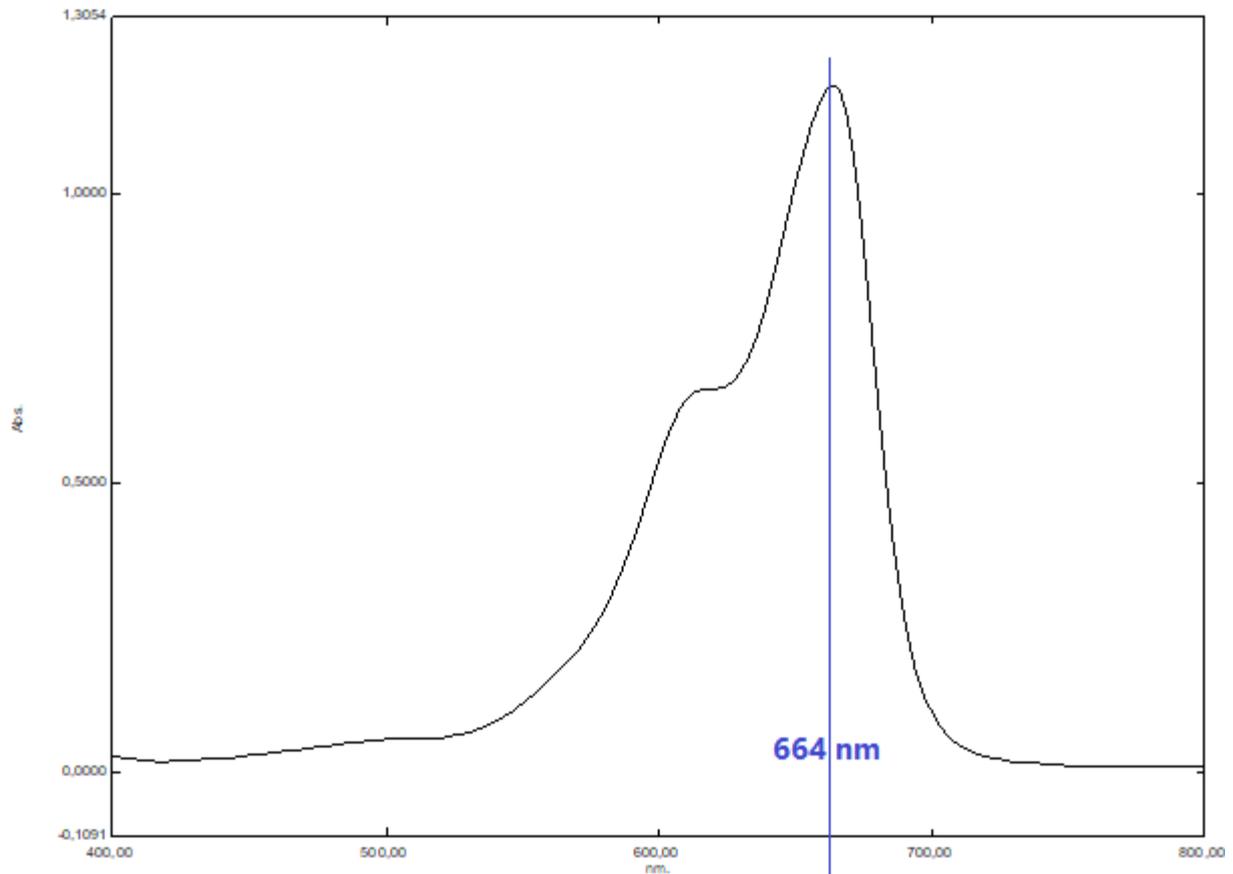


Figure3.11 : Spectre UV-Visible de bleu de méthylène.

3 .4.6 Tests d'adsorption sur le bleu de méthylène

Les tests d'adsorption sur les matériaux MCM 41 commercial et naturel ont été effectués pour confirmer la capacité d'Adsorption sur la surface développée des MCM41.

Le matériau mésoporeux MCM-41 est l'un des matériaux mésoporeux qui occupe une place unique comme référence pour l'étude de l'adsorption dans les mésopores. La distribution homogène de la taille de pore permet des études plus précises de la physique des phases adsorbées.

Un volume de 1000 ml d'une solution aqueuse du polluant (bleu de méthylène) est utilisé à une concentration $C=100\text{ppm}$ à une température ambiante, Une quantité de MCM41 commercial est ajoutée, on a varié les masses du MCM-41 : $m_1= 0.1\text{g}$, $m_2= 0.2\text{g}$, $m_3=0.02\text{g}$, $m_4=0.05\text{g}$, $m_5= 0.08\text{g}$.

On a mis dans un bécher de 200ml 0.1g de MCM-41 puis on a jouté 100ml de bleu de méthylène, la solution est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique, on a prélevé chaque 5 min, 15min..., L'échantillon prélevé a été centrifugé à 5000 tr/min pour séparer les matériaux mésoporeux MCM-41 de la solution. Puis mesuré par spectrophotométrie UV-Visible pour déterminer la concentration.

D'après les résultats du UV on a vu que la masse 0.2g d'adsorbant (MCM-41) est la meilleure.

Pour cela on a fait le même protocole pour bio-MCM-41 avec $m=0.2g$.

CHAPITRE 4 : RESULTATS ET DISCUSSIONS.

Introduction

Dans ce chapitre, nous résumons nos résultats expérimentaux ainsi que leurs interprétations. Nous analysons respectivement les tests de calcinations suivis par les résultats de tests attaque-calcination, suivis par les résultats de tests calcination-attaque, et on termine par les résultats de MCM-41 commerciale et bio-MCM-41.

4. Caractérisation de la silice extraite et des matériaux de silice mésoporeuse :

4.1 Caractéristiques structurales de la silice extraite :

4.1.1. Diffraction des rayons X de test calcination :

Dans le teste de la calcination, on a obtenu cinq poudres différentes. La poudres(cendres) sont calcinés a des températures : 545°C, 570°C, 600°C, 615°C et 630°C.

Ces poudres sont analysées par DRX, les résultats de l'analyse sont présentés dans le diffractogramme suivants :

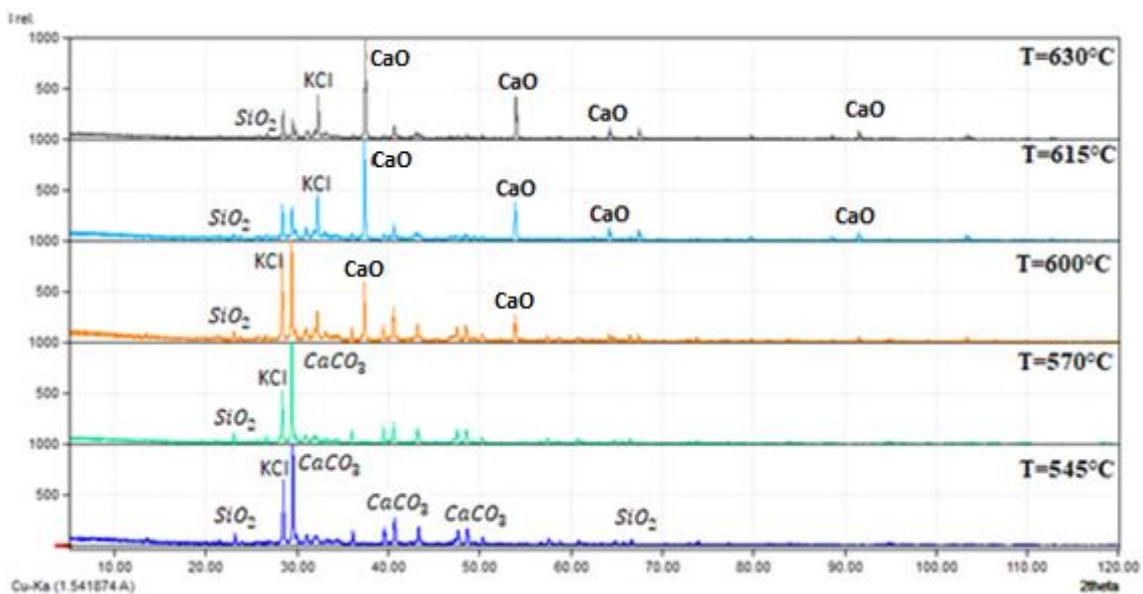


Figure 4.1: Spectres de diffraction X des poudres obtenu a la calcination des cinq températures.

D'après les résultats obtenus on remarque que les cinq spectres montrent que les pics des minéraux (KCl et $CaCO_3$) et l'oxyde de calcium CaO sont intenses par apport à la silice (ses piques sont très faibles).

Les spectres des températures 545°C et 570°C sont identiques, et les pics dominants représentent la calcite $CaCO_3$ et le chlorure de potassium KCl.

Les spectres de températures 600°C, 615°C et 630°C sont identiques, avec des pics intenses et moins intenses d'oxyde de calcium CaO.

D'après ces résultats on a choisi la température de calcination à 545°C vu qu'elle donne le même résultat que les autres températures, en plus on va économiser l'énergie.

4.1.2 Diffraction des rayons X de test Attaque-calcination de la biomasse

La figure (4.2) montre le spectre de la poudre finale de teste attaque-calcination, on a obtenu des pics intenses et moins intenses de la silice a [21°, 26°, 32°, 43°, 50°, 60°, 68°, 75°] après une attaque chimique avec l'acide nitrique et une calcination à 545°C on a éliminé tous les minéraux et les matières organiques, ces résultats nous ont aidé à savoir que cette poudre est riche en silice SiO_2 .

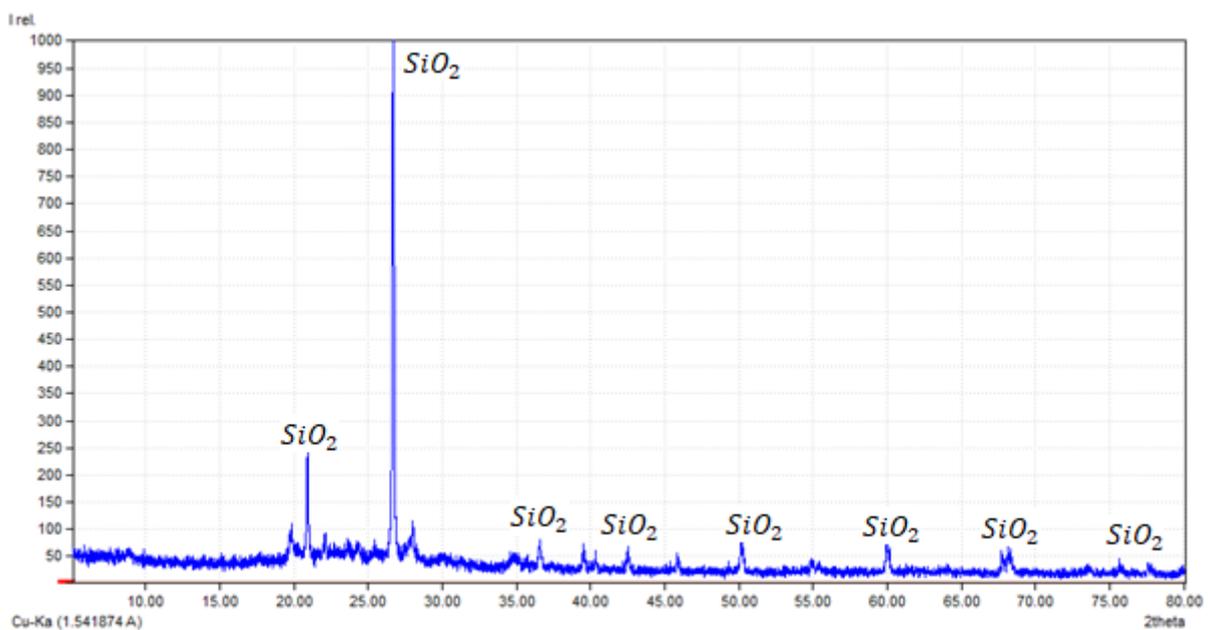


Figure 4.2 : Spectre de test Attaque-calcination de la biomasse.

4.1.3 Diffraction des rayons X de test Calcination-attaque de la biomasse

La figure (4.3) montre le spectre de test calcination-attaque de la biomasse, on a obtenu un pic amorphe large a [15°-35°] avec deux pics intérieurs cristallines intenses de SiO_2 [21°-26°], et d'autres pics moins intenses de SiO_2 , ces résultats montrent que le test Calcination-attaque donne de bons résultats de la silice, et que la biomasse est bien riche en SiO_2 (d'une forme : amorphe et cristalline).

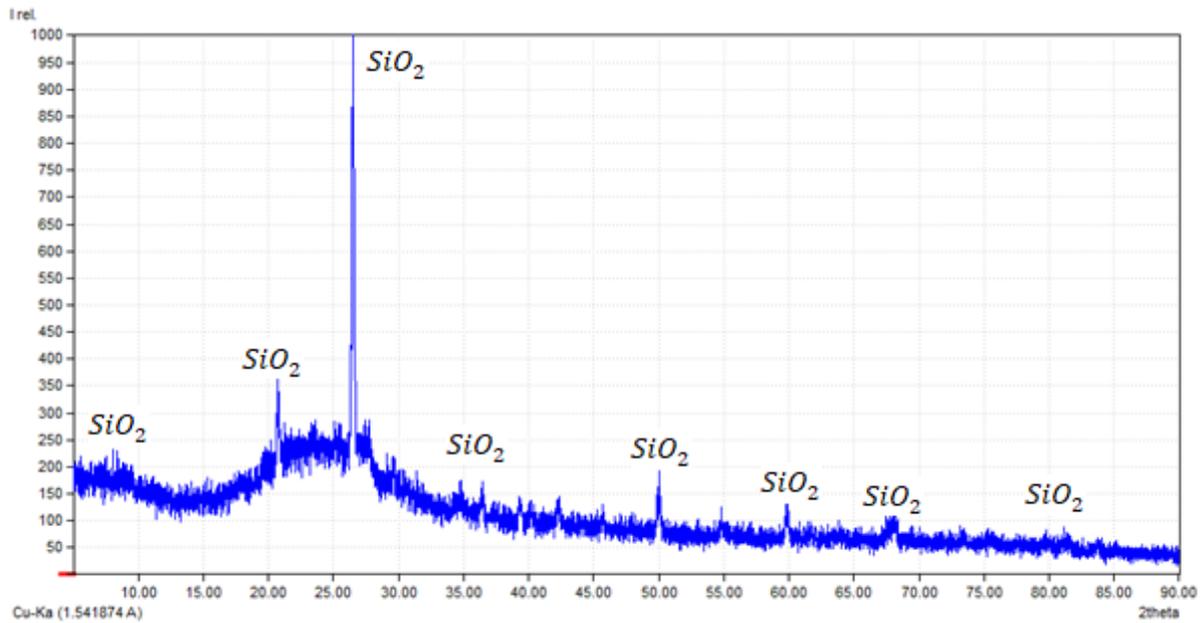


Figure4.3 : Spectre de teste Calcination-attaque de la biomasse.

4.2 Caractérisation de la silice mésoporeuse MCM-41

4.2.1 Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction illustré dans la **figure(4.4)** sont des diffractogrammes obtenus à l'aide d'une technique de diffractions des rayons X à bas angles 2θ [1.5° - 7°]. L'analyse effectuée sur les matériaux MCM-41 et bio MCM-41 montre la présence des trois grands pics caractéristiques de diffraction (100, (110) et (200)).

L'examen du spectre DRX confirme que le matériau possède une structure hexagonale mésoporeuse bien ordonnée avec la présence d'un pic intense attribué à la réflexion (100) à $2\theta = 2.3^\circ$ et deux pics moins intenses attribués aux réflexions (110) (200) à $2\theta = [3.7^\circ - 5.5^\circ]$, pour bio MCM-41 le pic le plus intense est à $2\theta = 2.5^\circ$.

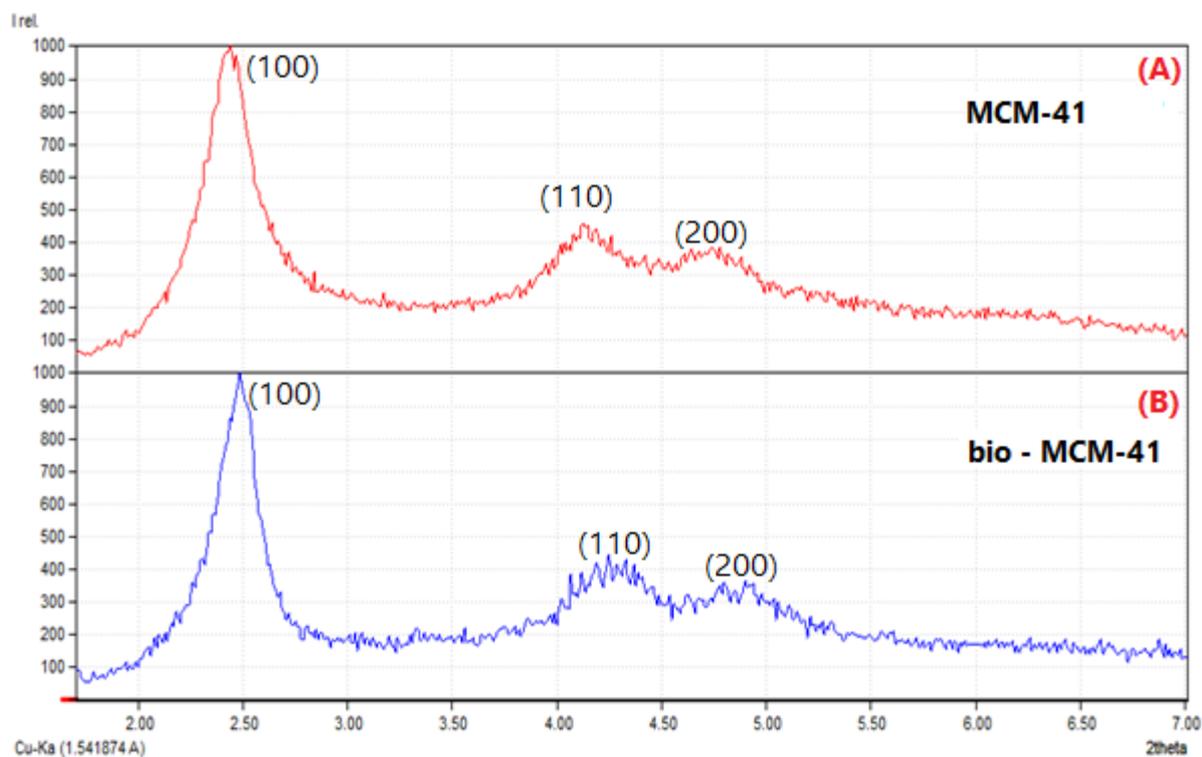


Figure 4.4 : Diffractogrammes des matériaux mésoporeux (A) MCM-41 et (B) bio-MCM-41.

Ces résultats montrent que la silice mésoporeuse bio-MCM-41 synthétisée à partir du silicate de sodium préparée à partir de la silice naturelle présente des caractéristiques structurales presque identiques avec MCM-41 synthétisée à partir de silicate de sodium commerciale.

4.2.2 Infra rouge de la transformée de Fourier IRTF

Les spectres infrarouges de la transformée de Fourier (IRTF) de MCM-41 commercial et bio MCM-41 sont illustrés dans ces figures :

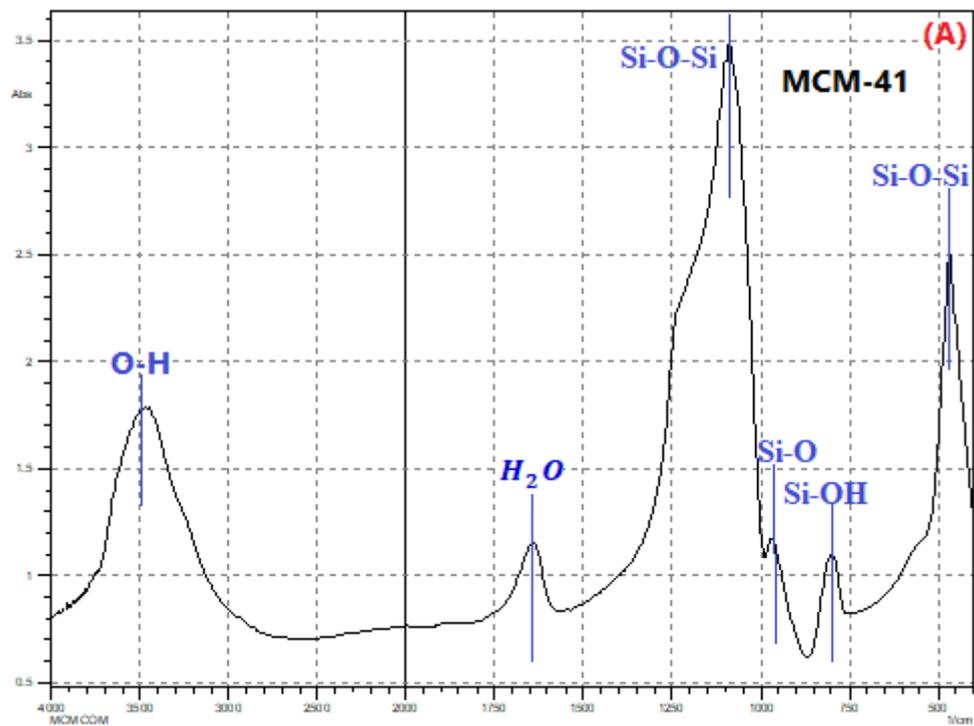


Figure4.5 :Spectre IRTF de MCM-41Commerciale.

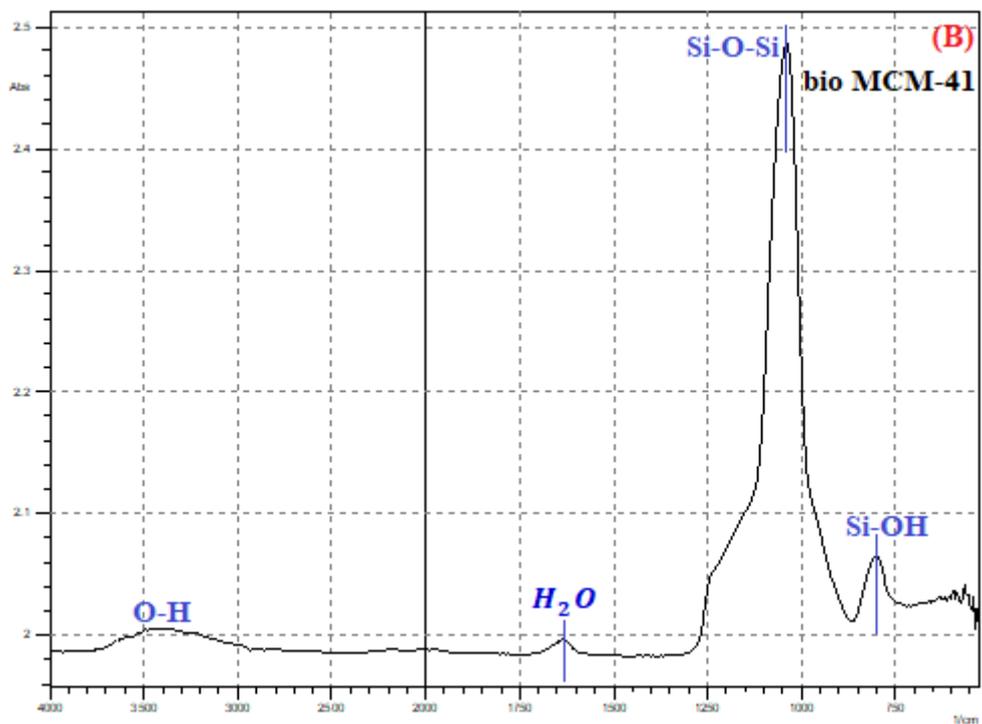


Figure4.6 : Spectre IRTF de bio MCM-41.

Les spectres infrarouges des échantillons de MCM-41 synthétisés et commerciaux ont montré des modes vibrationnels dans la région de 4000 à 450 cm⁻¹ :

Les spectres FTIR enregistrés pour l'échantillon **MCM-41** montrent une large et longue bande centrée à 3500 cm⁻¹, ce qui correspond à l'étirement OH provenant de l'eau adsorbée et du groupement Si-OH, alors que le pic à 1630 cm⁻¹ peuvent être attribués à la vibration de l'eau. Une bande intense centrée à 1030 cm⁻¹ peut être attribuée à l'étirement asymétrique Si-O-Si, tandis que deux autres pics à 950 cm⁻¹ et 800 cm⁻¹ correspondent à l'étirement Si-OH et Si-O-Si symétrique vibrations, respectivement. Enfin, la bande à 460 cm⁻¹ correspond au mode de vibration Si-O-Si.

Les spectres FTIR enregistrés pour l'échantillon **bio-MCM-41** montrent une étroite et très petite bande moins intense centrée à 3400 cm⁻¹, ce qui correspond à l'étirement OH provenant de l'eau adsorbée et du groupement Si-OH, alors que le pic qui est moins intense à 1630 cm⁻¹ peuvent être attribués à la vibration de l'eau. Une bande intense centrée à 1150 cm⁻¹ peut être attribuée à l'étirement asymétrique Si-O-Si, tandis que le pic à 800 cm⁻¹ correspond à l'étirement Si-OH, [43]

Les résultats du FTIR indiquent que MCM-41 et bio-MCM-41 sont proches chimiquement, sauf que dans notre cas on a eu des pics étroits et faibles dans bio-MCM-41 parce que la quantité de silicate de sodium naturelle était faible, ainsi que la silice.

V.2.3 Caractérisation de la surface spécifique avec Brunauer, Emmett et Teller BET

Les résultats des isothermes d'adsorption sont présentés à la figure (IV.7), et les surfaces obtenues sont présentées dans le tableau (4.1).

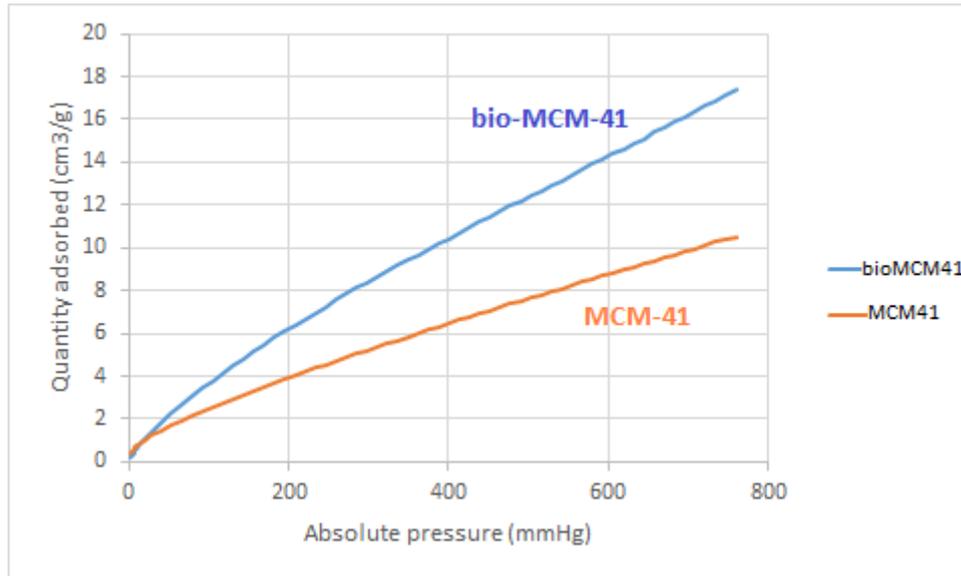


Figure 4.7 : Isothermes d'adsorption de MCM-41 et bio MCM-41.

D'après ces deux courbes d'isothermes d'adsorption du CO_2 à $30^\circ C$, On remarque une augmentation rapide de la quantité adsorbée de CO_2 par bio-MCM-41, par rapport au MCM-41 commercial on a une faible augmentation de la quantité adsorbée de CO_2 .

D'après la classification IUPAC des courbes d'isothermes d'adsorption, celle de la figure (4.7) sont de type I (Adsorbant microporeux ayant une petite surface externe).

L'isotherme de type I est caractérisée par une augmentation rapide de la quantité adsorbée dans le domaine des faibles pressions d'équilibre suivie par un palier approximativement horizontal jusqu'à la pression de vapeur saturante. Cette isotherme est généralement attribuée à l'adsorption sur une surface comportant des micropores, c'est-à-dire des pores de diamètres inférieurs à 2 nm selon la classification IUPAC.[44]

Selon les résultats obtenus on peut dire que l'adsorption a été partielle parce que les molécules des CO_2 sont plus grands et ces derniers ne pénètrent pas dans certains pores des MCM-41, par contre l'azote pénètre bien dans les pores des MCM-41 à cause de sa petite taille et nous donne une adsorption adéquate.

La surface spécifique obtenue par CO_2 n'est pas vraiment réelle, parce que le CO_2 est plus grand que N_2 et ne peut pas rentrer dans tous les pores pour déterminer la vraie surface.

Tableau4.1 : Comparaison entre les paramètres de MCM-41 et bio-MCM-41.

Échantillon	Volume poreux cm^3/g	Surface spécifique m^2/g
MCM-41	10.53	47.43
Bio-MCM-41	17.36	78.20

Les résultats du BET montrent que la surface spécifique de bio-MCM-41 est plus grande que MCM-41 commerciale ainsi que le volume poreux.

4.3. Test d'adsorption

4.3.1. Test d'adsorption

Les courbes de la figure (4.8) représente l'évolution de la concentration de BM en fonction du temps pour ces différentes masses : $m_1=0.02g$, $m_2=0.05$, $m_3=0.08$, $m_4=0.1g$ et $m_5=0.2g$, on remarque que la masse 0.2g est la meilleure, de ce fait on a fixé la masse d'adsorbant a 0.2g pour le teste du bio-MC-41.

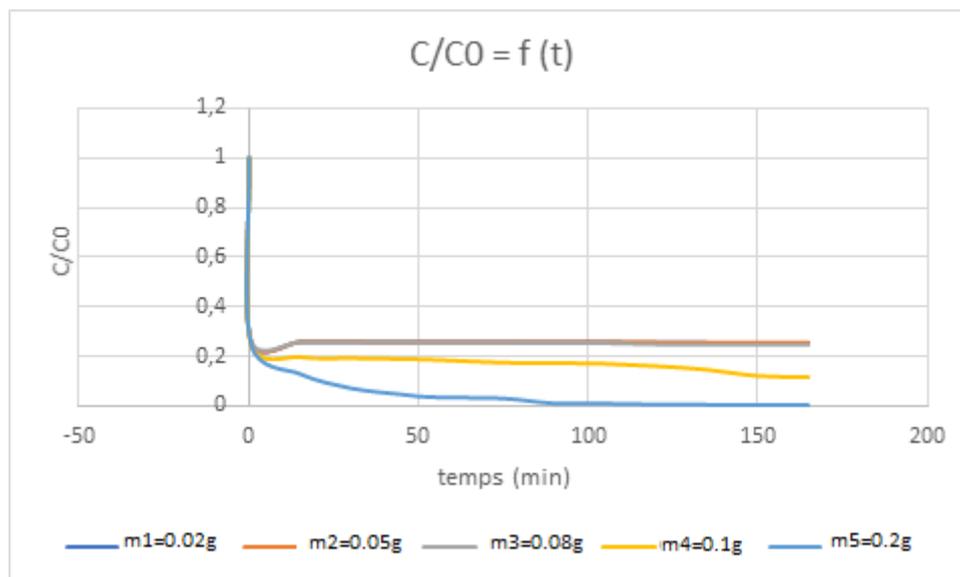


Figure4.8 :Evolution de la concentration de BM en fonction du temps pour différentes masses de MCM-41.

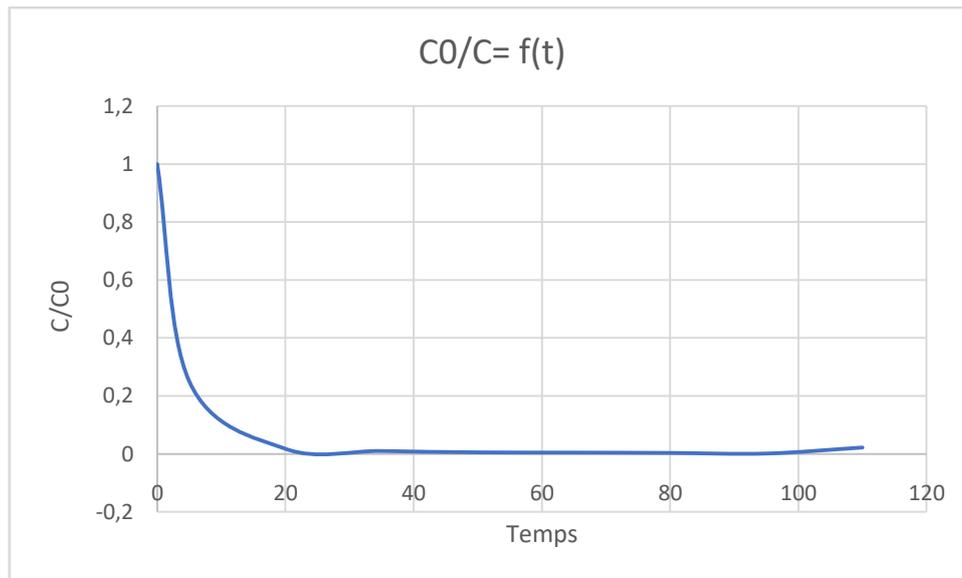


Figure4.9 :Evolution de la concentration de BM en fonction du temps pour différentes masses de bio-MCM-41.

Cette courbe représente l'évolution de la concentration de BM en fonction du temps pour $m=0.2g$ de bio-MCM-41, après avoir comparé cette dernière avec la courbe de la figure (IV.8) (pour $m=0.2g$) on constate que les deux courbes sont identiques.

4.3.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les modèles cinétiques les plus utilisés pour décrire le phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur la MCM-41 et bio-MCM-41 sont le modèle de pseudo premier ordre et le modèle de pseudo second ordre.

1. Modèle cinétique de pseudo premier ordre de MCM-41

Ce modèle est décrit par l'équation (1), il est généralement applicable durant les premières minutes du phénomène d'adsorption en phase solide.

$$\text{Avec :} \log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1)$$

k_1 : La constante cinétique du modèle (mg/g.min)

Q_t : La quantité d'acide benzoïque adsorbée au temps t (mg/g)

Q_e : La quantité d'acide benzoïque adsorbée à l'équilibre (mg/g)

La constante cinétique k_1 est déterminée graphiquement en traçant la courbe

$\log(Q_e - Q_t)=f(t)$ illustrée par la figure 4.10 :

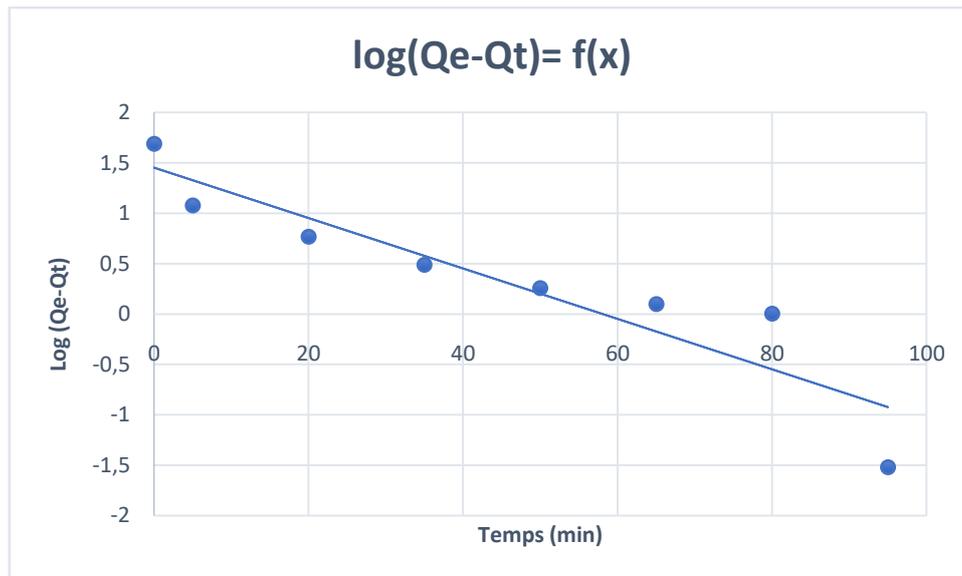


Figure 4.10 : Modèle cinétique de pseudo premier ordre (MCM-41).

Les résultats obtenus représentés par la courbe $\text{Log}(Q_e - Q_t) = f(t)$ suivent une variation linéaire donnée par l'équation représentative d'une cinétique de pseudo premier ordre. Ce modèle donne ainsi une bonne description de la cinétique d'adsorption avec un facteur de corrélation $R^2 = 0.8555$ et une constante de vitesse k_1 de l'ordre de 0.05 min^{-1} .

2. Modèle cinétique de pseudo second ordre

Ce modèle représenté par l'équation (2) est généralement utilisé pour décrire le phénomène d'adsorption de type chimisorption. :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (2)$$

Avec :

K_2 : Constante cinétique du modèle (mg/g.min).

Q_t : Quantité de l'acide benzoïque adsorbée au temps t (mg/g)

t : temps (min)

L'intégration de l'équation (3) donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (3)$$

La constante de vitesse k_2 et la quantité d'acide benzoïque adsorbée à l'équilibre peuvent être déterminées graphiquement en traçant la courbe $\frac{t}{Q_t}=f(t)$ à partir de l'équation (3), représentative de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre.

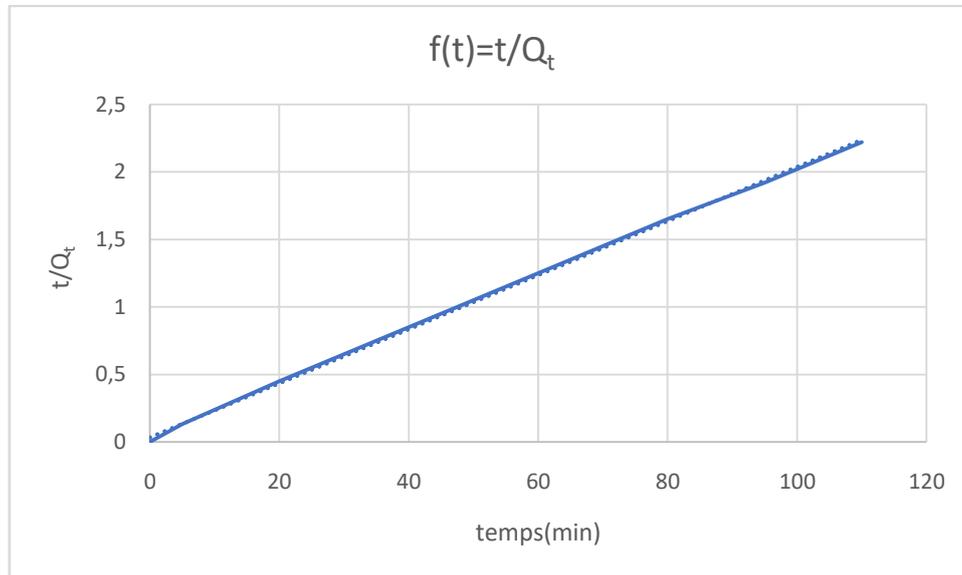


Figure 4.11: Modèle cinétique de pseudo second ordre (MCM-41).

Les résultats obtenus pour ce modèle représentés par la figure (4.11) montrent que la courbe $t/Q_t=f(t)$ suit une variation parfaitement linéaire selon l'équation caractéristique du modèle cinétique de pseudo second ordre. Le facteur de corrélation R^2 obtenu pour ce modèle est très proche de 1 et est égale à 0.999 avec une constante de vitesse $K_2=0.011 \text{ mg. g}^{-1}\text{min}^{-1}$.

Les constantes de vitesse des modèles cinétiques d'adsorption de pseudo premier ordre et pseudo second ordre sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 4.2: Constantes cinétiques de l'adsorption de BM sur le MCM-41.

	Modèle de pseudo 1 ^{er} ordre	Modèle de pseudo second ordre
$K \text{ (mg. g}^{-1}\text{min}^{-1}\text{)}$	0.05	0.011
R^2	0.855	0.999
$Q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	4.28	50

Selon les résultats indiqués sur le tableau (4.2) nous remarquons que le modèle cinétique de pseudo second ordre est mieux adapté à décrire la cinétique d'adsorption pour MCM-41 avec un bon coefficient de corrélation $R^2=0.999$. Il faut noter que la quantité de bleu de méthylène

adsorbée à l'équilibre obtenue par ce modèle ($Q_e=50\text{mg.g}^{-1}$) , elle est proche à la valeur expérimentale ($Q_e=49.43 \text{ mg.g}^{-1}$).

3. Modèle cinétique de pseudo premier ordre de bio-MCM-41

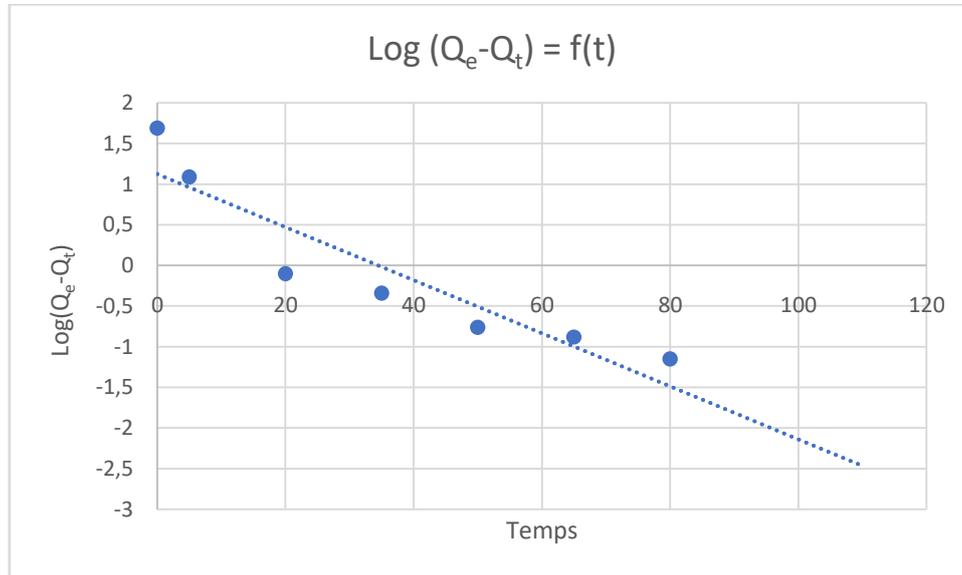


Figure.4.12 : Modèle cinétique de pseudo premier ordre (bio-MCM-41).

4. Modèle cinétique de pseudo second ordre de bio-MCM-41

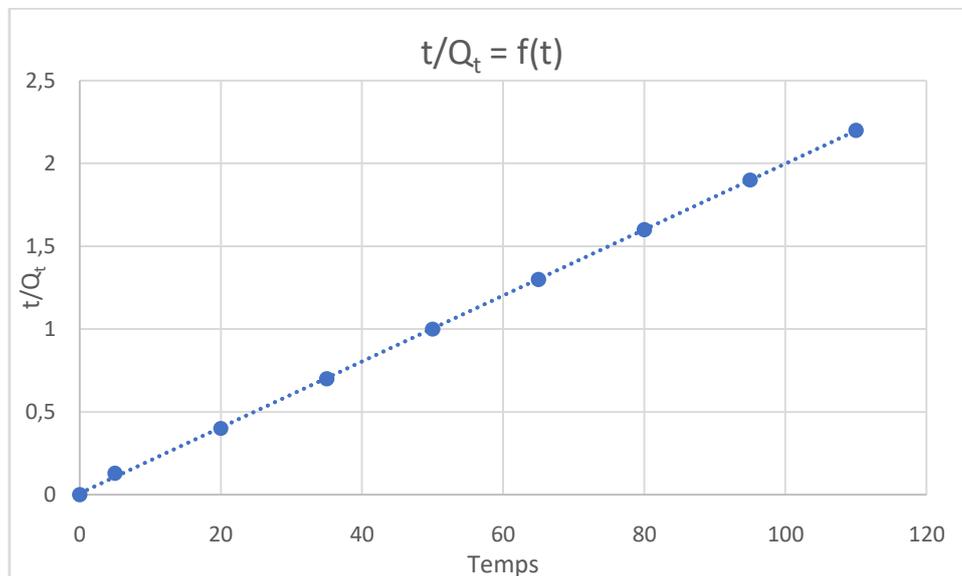


Figure4.13 : Modèle cinétique de pseudo second ordre (bio-MCM-41).

Tableau4.3 : Constantes cinétiques de l'adsorption de BM sur le bio-MCM-41.

	Modèle de pseudo 1 ^{er} ordre	Modèle de pseudo second ordre
K (mg. g-1min ⁻¹)	0.075	0.044
R ²	0.855	0.999
Q _e (mg.g-1)	3.083	50.25

Selon les résultats indiqués sur le tableau (4.3) nous remarquons que le modèle cinétique de pseudo second ordre est mieux adapté à décrire la cinétique d'adsorption pour bio-MCM-41 avec un bon coefficient de corrélation $R^2=0.999$. Il faut noter que la quantité de bleu de méthylène adsorbée à l'équilibre obtenue par ce modèle ($Q_e=50.25\text{mg.g}^{-1}$), elle est proche à la valeur expérimentale ($Q_e=49,98\text{ mg.g}^{-1}$).

CONCLUSION

L'objectif majeur de ce travail est la caractérisation de la structure amorphe de la silice dans la synthèse des MCM.

Les travaux mis en œuvre dans le cadre de ce mémoire ont permis d'étudier ces différentes étapes : l'extraction de la silice à partir d'une biomasse, cette silice est utilisée pour la fabrication du silicate de sodium pour la synthèse des matériaux mésoporeux MCM-41, suivie par une comparaison entre la bio-MCM-41 et la MCM-41 commercial, une application sur les MCM-41 et bio-MCM-41 à savoir l'adsorption sur un polluant test qui est le bleu de méthylène confirme les résultats obtenus par les différentes méthodes de caractérisation.

Après tous les travaux élaborés, tous les résultats obtenus à partir de DRX, BET, IRTF et l'Ultra-Violet, ces derniers nous ont permis conclure que :

La biomasse est bien riche en silice (silice amorphe, et silice cristalline), cette dernière est très importante dans la synthèse des MCM-41 ;

Le silicate de sodium naturel peut remplacer le silicate de sodium commercial ;

Les bio-MCM-41 et MCM-41 obtenus ont une structure hexagonale mésoporeuse bien ordonnée, avec une surface spécifique importante.

L'adsorption de bio-MCM-41 nous a donné des bons résultats par rapport à l'adsorption des MCM-41 car la surface spécifique de bio-MCM-41 est le double de la surface des MCM-41 (plus la surface spécifique est grande, plus le nombre des pores est grand), ce qui nous confirme que c'est un bon matériau mésoporeux.

Et comme perspective on propose pour les personnes qui vont traiter le même sujet de :

- Utiliser un autre acide pour attaque chimique plus facile au lavage.
- Calciner à des températures basses pour un coût moindre de consommation d'énergie.
- Essayer de varier la vitesse de calcination.

Références bibliographiques

- [1] Zhao,D., Feng,J., HuoQ, Melosh,N.,Frederickson,G.H .Chmelka,B.F.,Stucky Science. (1998) 548p.
- [2].Kim, J.M.,Ryoo R , Korean B., Chem. Soc. 17 (1996) 66p.
- [3] Hoffmann M.T., Neiva S.M.C, Martins M.R. et. Franco D.W, dans Chemically Modified Surfaces., Mottola H.A et. Steinmetz Eds J.R, Elsevier, Amsterdam, (1992), 257p
- [4] Absher, M.P., Hemenway, D.R, Leslie, K.O., Trombley, L. &Vacek, P. Intrathoracic distribution and transport of aerosolized silica in the rat. Exp. Lung Res., (1992) 18, 743-757p
- [5].Mozzi, JR.L . Wrren B.E.,the structure of vitreous silica ,J.Appl.cryst.,vol.2,p.164, (1969).
- [6].Blland.B ,Barbottin. G,Defects in silica films,theirnature.their properties tire de instabilities in silicon devices ,G.Barbottin et A.Vapaille,vol. 1,p.104- 149,Elsevier editions (1986).
- [7] Synthèse des évaluations de l’Afssa relatives aux nouvelles formes d’apports de vitamines et minéraux dans les compléments alimentaires. Agence française de sécurité sanitaire des aliments (Afssa). Janvier 2009.
- [8]Centre d’écologie et de toxicologie de l’industrie chimique européenne, *Syntheticamorphoussilica (CAS No. 7631-86-9)* . JACC report / ECETOC; No.51. Bruxelles : ECETOC. (2006).
- [9] Règlement 1170/2009 publié au Journal Officiel de l’Union Européenne le 1er décembre 2009 et modifiant la directive 2002/46/CE et le règlement CE n°1925/2006 – 2) Avis Scientifique– EFSA : Question n° EFSA-Q-2006-189 adoptée 28/01/2009.
- [10] RAOUI Mohamed, Etude comparative d’un support silicique dynthetisé a partir des sources naturelles. These de doctorat 2021-Algerie.
- [11] IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, *Silica, some silicates, coal dust and para-aramid fibrils*. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Vol. 68. Lyon: International Agency for Research on Cancer. (1997).

- [12] : MOOC Nano, COMUE Université Paris Saclay & Université Paris-Sud. Copyright © 2017,
- [13] : Zhao X.S., Lu G.O., *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 1556.
- [14] : Rafael Huirache & al. " SBA-15 as catalytic support for hydrodesulphurization catalysts-Review " *Materials* 2013, 6, 4139-4167.
- [15] : Zhao X.S., Lu G.O., *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 1556.
- [16] : Burkett, S.L., Sims S.D., Mann S., *Chem. Commun.* 1996, 1367.
- [17] : Taguchi A., Schuth F., *Microporous Mesoporous Mater.* 2005, 77, 1.
- [18] : Polat H., Molva & M. Polat M. " capacity & mechanism of phenol adsorption on lignite " *Int. J. Miner. Process.* 79, pp 264-273 (2006).
- [19] : Ying J.Y., Mehnert C.P. and Worg, M.S. *Angew. Chem. Int. Ed.* 38, 56 (1999).
- [20] : Attard, G.S., Glyde J.C. and Goltner C.G., *Nature* 378 (1995) 366.
- [21] : Coleman and Attard, *Microporous and Mesoporous Mater.* (2001) 44, 73.p
- [22] : Bagshaw S.A., Pinnavaia T.J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 35, 1102 (1992).
- [23] : Hoffman F., Cornelius M., Morell J., Froba, M. *Angewandte Chemie, international Edition* 2006.
- [24] : S. Giasson, *Activité à la surface : molécules amphiphiles et agrégation*, chapitre 2 (2004).
- [25] : R. Rayoo, J.M. Kim, C.H. Ko. *Mesoporous Molecular Sieves* 117 (1998).
- [26] : Sayari, A., Liu, P., Kruk M. and Jaroniec M., *Chem. Mater.* 9 (1997).
- [27] : CHANG-SIK HA SUNG SOO PARK, *Periodic Mesoporous Organosilicas Preparation, Properties and Applications* P 2,3 15-20.
- [28] : Rahmat, N., Abdullah A.Z., Mohamed A.R., *Am. J. Appl. Sci.* 7, 1579–1586 (2010).
- [29] : Baca, M., de la Rechefoucauld, E., Ambroise, E., Krafft J.M., Hajjar, P., Man, X., Carrier, J., Blanchard, *Microporous Mesoporous Mater.* (2008).

- [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] : Yu Zhaou, Yu Fei Tao, Jing Yang, weiGrang Lin, MiMi Wan, Ying Wang Jian Hua Zhu .Journal of Hazardous Materials.190(2011).
- [32] : BOUKOUSSA bouhadjar ; synthèse de matériaux mésoporeux et composites alumino et gallosilicates. Application a l'absorption et a la catalyse ; thèse de doctorat. (2014).
- [33]: Armengol E., M.L.Cano,A.Corma,H.Garcia,M.T.Navano,J.Chem.Soc.Chem.Comm. 519-520,1995.
- [34] :Corma,A.Martinez,V.Martinez-Soria,J.B.Monton,J.Catal.,153,1995,25.
- [35] : 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.
- [36] SAADOUDI Hamza Synthèse et caractérisation de matériaux mésostructurés de composition SiO₂, type MCM-41 Application dans l'adsorption de l'acide benzoïque. Thèse de mémoire 2015-Algerie.p 45
- [37]: BOUCHIKHI NORIA, Utilisation d'une nouvelle source de silice dans la synthèse des nanomatériaux : étude de l'effet de la méthode d'insertion de cuivre dans la charpente d'une MCM-41 sur les propriétés structurales et texturales. these de doctorat, 2016.p 40
- [38]: BOUCHIKHI NORIA, Utilisation d'une nouvelle source de silice dans la synthèse des nanomatériaux : étude de l'effet de la méthode d'insertion de cuivre dans la charpente d'une MCM-41 sur les propriétés structurales et texturales. these de doctorat, 2016.p 31
- [39]: 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
- [40]: BOUCHIKHI NORIA, Utilisation d'une nouvelle source de silice dans la synthèse des nanomatériaux : étude de l'effet de la méthode d'insertion de cuivre dans la charpente d'une MCM-41 sur les propriétés structurales et texturales. these de doctorat, 2016.p 36
- [41]: Mu Z., Jun Li J, Catalysis Communications 9 (2008) 1874–1877.
- [42]: Cours d'Analyse instrumentale, Université Ferhat Abbas Sétif -1. Faculté des sciences de la nature et de la vie.
- [43]: 1 Meenakshi Goyal, Sukhmehar Singh and Roop C. Bansal. D 2004. Equilibrium and Dynamic Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Surface Modified Activated Carbons. Journal of Carbon Science Vol. 5, pp. 170-179.

[44]: Yesmin Panecatl Bernal, Synthesis and characterization of MCM-41 powder and its deposition by spin-coating, Article.