

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

جامعة سعد دحلب البليدة
UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA



FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de **Master 2**
En : **Chimie Industrielle**
Option : **Matériaux et produits organiques industriels**

Par : **SADOUDI Hamza**

Sous la direction de : **Pr. O.MOHAMMEDI**

SUJET

*Synthèse et caractérisation de matériaux mésostructurés
de composition SiO_2 , type MCM-41
Application dans l'adsorption de l'acide benzoïque*

Soutenu le 08 / 10 / 2015 devant le jury:

- | | | |
|-------------------------------|------------------------------|-----------------------|
| ➤ M ^r M.O BOURAS | Professeur USDB 1 | Président |
| ➤ M ^{me} O.MOHAMMEDI | Professeur USDB 1 | Directrice du mémoire |
| ➤ M ^r H.BOUTOUMI | Maitre de Conférences USDB 1 | Examineur |
| ➤ M ^{me} H.HAMITOCHE | Maitre de Conférences USDB 1 | Examinatrice |

REMERCIEMENT

Tout d'abord, j'adresse mes sincères remerciements au Professeur MOHAMMEDI pour m'avoir accueilli et permis de réaliser ce travail.

Je tiens également à exprimer mes remerciements à Monsieur Khoudja pour m'avoir accueilli aussi au sein de son laboratoire afin de pouvoir mener à fin ce mémoire.

Je tiens aussi à remercier ma très chère femme pour ses encouragements et sa patience durant toute la période d'achèvement de ce travail.

Un grand merci également, à Madame ZAHIA et à Monsieur HICHAM pour l'aide et le soutien précieux qu'ils m'ont accordé, je tiens encore à leur exprimer ma profonde gratitude.

Je remercie tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin afin de pouvoir réaliser ce travail.

Merci à tous.

DEDICACE

Ce travail est dédié à :

- *Mes parents*
- *Ma femme*
- *Mes frères et sœurs*
- *Tous mes amis*

Résumé

L'objectif de ce travail est la synthèse et la caractérisation de matériaux mésoporeux à base de silice de type MCM-41 à partir de molécules de tensioactifs jouant le rôle d'agent structurant par le procédé sol-gel. Le matériau synthétisé est utilisé dans l'adsorption d'un polluant organique ; l'acide benzoïque.

Nos matériaux sont caractérisés par différentes méthodes d'analyse ; diffraction des rayons X (DRX), adsorption/désorption d'azote (analyse BET) et microscopie électronique à balayage (MEB). La caractérisation par diffraction des rayons X et l'analyse BET montrent que le matériau possède une structure mésoporeuse ordonnée avec un diamètre de pores de 3.9nm disposés en arrangement hexagonal. La surface spécifique du matériau obtenu est égale à 670 m²/g. Les tests d'adsorption sont réalisés pour la MCM-41 non calcinée et la MCM-41 calcinée. La MCM-41 calcinée présente une capacité d'adsorption très faible de l'ordre de 9%, tandis que la MCM-41 non calcinée semble être un adsorbant potentiel vis-à-vis le soluté utilisé avec un rendement de rétention qui a atteint 81.4% et une capacité d'adsorption de 26.04 mg.g⁻¹.

La modélisation de la cinétique d'adsorption de l'acide benzoïque sur la MCM-41 suit le modèle de pseudo second ordre. L'isotherme d'adsorption est de type S et mieux modélisée par l'isotherme de FREUNDLICH. L'étude thermodynamique a montré que le processus d'adsorption est exothermique de type physisorption. La capacité d'adsorption diminue avec le pH de la solution.

ملخص:

ان الهدف من هذا العمل تصنيع و دراسة خواص مركبات ذات الثقوب المتوسطة الحجم المبنية من نوع MCM-41 محضرة انطلاقا من من الجزيئات العضوية محفزات السطوح التي تقوم بدور عناصر مهيكلة. نقوم باستخراج هذه الجزيئات بواسطة المعالجة الحرارية (تكليس).

التحليل البنوي (XRD) بالإضافة إلى تحليل BET يشير إلى أن المركب منظم ويملك ثقوب متوسطة الحجم مرتبة في تماثل سداسي يبلغ قطر مسامهما 3.9 نانومتر و سطح نوعي يساوي 670 م²/غ.

لقد أجريت تجارب الامصاص لحمض البنزين على المركب المحتوي على الجزيئات العضوية و المركب الخالي منها.

كمية الامصاص بالنسبة للمركب المحتوي على ال الجزيئات العضوية محفزات السطوح هي أكبر بكثير (مردود الامصاص في حدود 81.4%) مقارنة بالمركب الذي تم استخراج هذه الجزيئات منه و الذي أثبت أنه بعيد جدا عن كونه ممتص لمركب حمض البنزين (مردود الامصاص في حدود 9%)

نمذجة حركية الإدمصاص حسب نموذج كنية الطراز الثاني و نموذج حراريات الإدمصاص تتبع نموذج

.FREUNDLICH

الدراسة الترموديناميكية لعملية الامصاص أثبتت أن هذه الأخيرة هي عملية باعثة للحرارة من النوع الفيزيائي.

كمية الامصاص تتخفف مع ارتفاع مؤشر الحموضة (pH) للمحلول.

Abstract

The aim of this work is the synthesis & characterization of silicate based mesoporous material prepared by sol-gel procedure from surfactant molecules used as template. The materials prepared has been used in the adsorption of an organic pollutant; benzoic acid.

Our materials are characterized by various techniques such; X-ray diffraction, scanning electron microscopy & adsorption/desorption of nitrogen. The X-rays diffraction & BET analysis show that the material has an organized mesoporous structure with tuned pores arranged in the symmetric plan 2D hexagonal. The pore size obtained is 3.9 nm with an important surface area of 670 m²/g.

The adsorption tests has been conducted for both calcined & uncalcined MCM-41. The calcined MCM-41 presents a poor sorption capacity with 9% of rate, while the uncalcined MCM-41 seems to be a potential adsorbent toward benzoic acid. The sorption efficiency has reached 81.4% with sorption capacity of 26.04 mg.g⁻¹. The kinetic's modeling of the benzoic acid adsorption on uncalcined MCM-41 follows the model of pseudo second order. The adsorption isotherm is S type and follows the model of FREUNDLICH. The thermodynamic survey conducted shows that the adsorption phenomena is an exothermic process which correspond to physisorption type. The capacity of adsorption decreases with the rise of solution's pH.

SOMMAIRE

Résumés

Sommaire

Liste des tableaux et figures

I- INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I : MATERIAUX MESOPOREUX ORGANISES

I-1 DEFINITION DES MATERIAUX MESOPOREUX ORGANISES 3

I-2 HISTTORIQUE DES MATERIAUX MESOPOREUX ORGANISES 4

I-3 PROCEDES DE SYNTHESE DES SILICATES MESOSTRUCTUEES 6

I-3-1 Principe de base 6

I-3-2 Procédé Sol-Gel 9

I-3-3 Mécanisme d'auto-assemblage coopératif (CTM) 10

I-3-4 Mécanisme transcriptif LCT (Liquid Crystal Templating) 10

I-3-5 Interactions tensioactif-précurseur 11

I-4 TECHNIQUES DE CARACTERISATION 14

I-4-1 Diffraction des rayons X (DRX) 14

I-4-2 Manométrie d'adsorption/désorption d'azote (méthode de BET) 16

CHAPITRE II : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

II-1 INTRODUCTION 20

II-2 TYPES D'ADSORPTION 20

II-2-1 Adsorption physique ou physisorption 20

II-2-2 Adsorption chimique ou chimisorption 21

II-2-3 Facteurs influençant l'adsorption 21

II-3 PROCESSUS D'ADSORPTION SUR LA SURFACE POREUSE	23
II-4 ISOTHERME D'ADSORPTION	24
II-5 MODELISATION DE L'EQUILIBRE D'ADSORPTION	25
II-5-1 Modèle de LANGMUIR	25
II-5-2 Modèle empirique de FREUNDLICH	26
II-6 APPLICATION DES SILICATES MESOPOREUSES DANS L'ADSORPTION	26
II-7 ACIDE BENZOÏQUE	27

CHAPITRE III : PROTOCOLE EXPERIMENTAL

III-1 SYNTHESE DE LA MCM-41	29
III-2 ADSORPTION DE L'ACIDE BENZOÏQUE SUR LE MCM-41	31
III-2-1 Cinétique d'adsorption	31
III-2-2 Isothermes d'adsorption	31
III-2-3 Modélisation de l'isotherme d'adsorption	32
III-2-4 Thermodynamique d'adsorption	32
III-2-5 Effet du pH	33

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

IV-1 CARACTERISATION DES MATERIAUX PREPARES	34
IV-1-1 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	34
IV-1-2 Porosimétrie par adsorption/désorption de gaz à 77°K (méthode BET)	36
IV-1-3 Caractérisation par microscopie électronique à balayage	37
IV-2 CINETIQUE D'ADSORPTION:	39
IV-2-1 Modélisation de la cinétique d'adsorption	40
1- Modèle cinétique de pseudo premier ordre	40
2- Modèle cinétique de pseudo second ordre	41

IV-3 DETERMINATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION	42
IV-1-1 Modélisation de l'isotherme d'adsorption	43
1- Modèle empirique de FREUNDLICH	44
2- Modèle de LANGMUIR	45
IV-4 THERMODYNAMIQUE D'ADSORPTION	46
IV-5 EFFET DU pH	49
IV-3 ADSORPTION DE L'ACIDE BENZOIQUE SUR LA MCM-41 CALCINEE	51
CONCLUSION GENERALE	53
Référence bibliographique	
Annexes	

Liste des tableaux

<u>Tableau</u>	<u>Page</u>
<u>Tableau (I-1)</u> : Les différentes classes des solides poreux et leurs critères de classement	3
<u>Tableau I-2</u> : Structures micellaires formées pour différentes valeurs du facteur g	8
<u>Tableau I-3</u> : Quelques matériaux mésoporeux les plus connus avec différentes structures	13
<u>Tableau IV-1</u> : Paramètres de maille de la MCM-41 donnés par DRX	35
<u>Tableau IV-2</u> : Propriétés texturales de la MCM-41 synthétisé	37
<u>Tableau IV-3</u> : Constantes cinétiques de l'adsorption de l'acide benzoïque sur le MCM-41 non calciné	42
<u>Tableau IV-4</u> : Paramètres des isothermes de FREUNDLICH et LANGMUIR pour l'adsorption de l'acide benzoïque sur la MCM-41 non calcinée	46
<u>Tableau IV-5</u> : Propriétés thermodynamiques de l'adsorption de l'acide benzoïque sur la MCM-41 non calcinée	48

Liste des figures

<u>Figure</u>	<u>Page</u>
<u>Figure (I-1)</u> : Mécanisme de formation d'un matériau mésoporeux à partir de molécules de tensioactifs (MCM-41)	4
<u>Figure (I-2)</u> : Synthèse de MCM-41, principe de base	6
<u>Figure (I-3)</u> : Schéma simplifié d'une molécule amphiphile	6
<u>Figure (I-4)</u> : Représentation schématique d'une molécule de tensioactif sous forme d'un cône	8
<u>Figure (I-5)</u> : Différents arrangements micellaires de molécules de tensioactif dans l'eau	8
<u>Figure (I-6)</u> : Représentation schématique du mécanisme d'hydrolyse d'un alcoxyde de silicium selon le procédé « sol-gel ».	9
<u>Figure (I-7)</u> : Représentation schématique du mécanisme de condensation par alcoxylation entre un alcoxyde de silicium partiellement hydrolysé, du type $\text{Si}(\text{OR})_3\text{OH}$, et un alcoxyde non-hydrolysé, $\text{Si}(\text{OR})_4$	9
<u>Figure (I-8)</u> : Mécanisme transcriptif LCT	10
<u>Figure (I-9)</u> : Voies d'interactions entre les molécules du (S) tensioactif et le précurseur de silice (I) selon [Huo et al.,1994]	12
<u>Figure (I-10)</u> : Représentation schématique des plans réticulaires et du vecteur de transfert lors de la diffusion de Bragg.	15
<u>Figure (I-11)</u> : Diffractogramme RX de la MCM-41	15

<u>Figure (I-12):</u> Classification des isothermes d'adsorption/désorption selon l'IUPAC	16
<u>Figure (I-13):</u> Types de boucle d'hystérésis selon l'IUPAC	17
<u>Figure (I-14):</u> Schéma expérimental d'un dispositif d'adsorption de gaz par manométrie discontinue	18
<u>Figure (I-15):</u> Isotherme d'adsorption/désorption de silice mésoporeuse de MCM-41	19
<u>Figure II-1:</u> Schéma de mécanisme d'adsorption d'un soluté sur la surface d'un solide 1- diffusion externe, 2- diffusion interne (dans les pores), 3- diffusion de surface	24
<u>Figure (III-1):</u> Schéma général du protocole de base de la synthèse de silice mésoporeuse de type MCM-41	30
<u>Figure (IV-1):</u> Diffractogramme des rayons X sur poudre de MCM-41	34
<u>Figure (IV-2):</u> Schématisation de l'arrangement des pores 2D hexagonal	35
<u>Figure (IV-3):</u> Isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77 °K pour la MCM-41	36
<u>Figure (IV-4):</u> Microscopie électronique à balayage du matériau MCMC-41 calciné	38
<u>Figure (IV-5):</u> Cinétique d'adsorption de l'acide benzoïque sur la MCM-41 non calcinée	39
<u>Figure (IV-6):</u> Modèle cinétique de pseudo premier ordre	40

<u>Figure (IV-8):</u> Isotherme d'adsorption de l'acide benzoïque sur la MCM-41 non calcinée	43
<u>Figure (IV-9):</u> Forme linéaire [$\log Q_e = f(\log C_e)$] de l'isotherme empirique de FREUNDLICH	44
<u>Figure (IV-10):</u> Forme linéaire [$1/Q_e = f(1/C_e)$] de l'isotherme de LANGMUIR	45
<u>Figure (IV-11):</u> Variation de la quantité adsorbée en fonction de la température	46
<u>Figure (IV-12):</u> Equation de VAN'T HOFF $\ln(Q_e/C_e) = f(1/T)$	47
<u>Figure (IV-13):</u> Effet du pH sur l'adsorption de l'acide benzoïque sur la MCM-41	49
<u>Figure (IV-14):</u> Schéma simplifié de la MCM-41	50
<u>Figure (IV-15):</u> Adsorption de l'acide benzoïque sur la MCM-41 calcinée	51

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

La première partie du présent travail est la synthèse de matériau mésoporeux à base de silice de type MCM-41 à partir de molécules de tensioactifs (CTAB), jouant le rôle d'agent structurant dans le but d'avoir des pores plus large (mésopores).

Le solide préparé a été caractérisé par diffraction des rayons X, manométrie d'adsorption/désorption d'azote et par microscopie électronique à balayage (MEB).

L'examen du spectre DRX indique que le matériau possède une structure bien ordonnée avec des mésopores disposés en arrangement 2D hexagonal caractérisé par trois pics attribués aux réflexions (100), (110) et (200).

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) a été utilisée notamment dans le but d'examiner la morphologie du matériau. Ce dernier (MCM-41 calciné) semble avoir une morphologie régulière et ordonnée avec une structure organisée homogène et il présente une distribution assez homogène du point de vue de sa granulométrie.

L'analyse par adsorption/désorption d'azote (BET) a confirmé la création d'un réseau mésoporeux ayant un diamètre de pores de **3,9 nm** et une surface spécifique importante égale à $670\text{m}^2/\text{g}$.

La deuxième partie de ce travail consiste à appliquer les matériaux dans l'adsorption de l'acide benzoïque en solution aqueuse dans le but de mettre en évidence l'influence de Template de tensioactif sur le pouvoir adsorbant de ce matériau.

Le rendement d'adsorption de l'acide benzoïque sur la MCM-41 calcinée est très faible, dans l'ordre de **9%**, tandis que la MCM-41 non calcinée a présenté un pouvoir adsorbant remarquable vis-à-vis le composé utilisé. Le rendement maximal atteint est de **81.4%**.

L'étude cinétique ainsi que la détermination des isothermes d'adsorption pour la MCM-41 calcinée n'ont pas pu être réalisé en raison de la capacité d'adsorption limitée pour l'acide benzoïque. Pour la MCM-41 non calcinée, la cinétique d'adsorption était rapide où le rendement a atteint **70.8%** au bout de 5 minute. L'équilibre final a été atteint au bout de 40 minutes.

CONCLUSION GENERALE

Le modèle cinétique de pseudo second ordre a donné une meilleur corrélation pour décrire la cinétique d'adsorption avec un coefficient $R^2=0.999$.

L'isotherme d'adsorption obtenue avec la MCM-41 non calcinée correspond au type S.

Le modèle de FREUNDLICH est parfaitement adapté à la description de l'adsorption de l'acide benzoïque sur la MCM-41 non calciné, avec un paramètre de corrélation très proche de 1 égale 0.9798 .

L'étude de la thermodynamique d'adsorption a montré que le processus était exothermique de type physisorption avec une chaleur d'adsorption de l'ordre de $38.73 \text{ KJ.mole}^{-1}$.

L'étude de l'influence du pH a montré aussi que ce dernier affecte considérablement la capacité d'adsorption du matériau. Les résultats indiquent que le pouvoir adsorbant est significativement affaibli dans le domaine de pH basique.

Les résultats obtenus par cette étude indiquent nettement que l'hydrophobicité de la surface de l'adsorbant est un facteur important jouant en faveur de l'adsorption de molécules organiques en solution aqueuse. Dans le cas de la MCM-41 non calcinée l'hydrophobicité est augmentée par la présence de chaînes hydrocarbonées de tensioactif.

En fin, la MCM-41 non calcinée semble être un adsorbant potentiel pour l'acide benzoïque avec une capacité d'adsorption maximale de l'ordre de 26.04 mg.g^{-1} et un rendement d'élimination égal à 81.4% .

I-1 DEFINITION DES MATERIAUX MESOPOREUX ORGANISES:

La créativité des chimistes a multiplié les exemples des solides poreux et généré leur classification en différents groupes. Le critère de sélection peut être soit la dimension des pores, soit la nature du réseau, soit la nature des constituants du squelette, soit la coordinence des cations du réseau, soit la dimensionnalité du sous-réseau inorganique, le tableau (I-1) résume ces différentes classes : [7]

Tableau (I-1) : Les différentes classes des solides poreux et leurs critères de classement

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

Un matériau dit « structuré » est un matériau possédant une structure organisée, c'est-à-dire une structure qui possède au moins un pic de diffusion dans un diagramme de diffusion de rayons X ou de neutrons. Le pic de diffusion observé pour un matériau structuré donné est associé à une distance de répétition caractéristique du matériau considéré appelée aussi « période spatiale de répétition ».

De la, on entend par « matériau mésostructuré », un matériau structuré possédant une période spatiale comprise entre 2 et 50nm (mésostructure).

Les matériaux dits « mésoporeux ordonnés » constituent un cas particulier des matériaux mésostructurés. Il s'agit des solides possédant des pores dits « mésopores » de diamètre moyen compris entre 2 et 50nm faisant de façon caractéristique un agencement spatial organisé (Figure I-1).

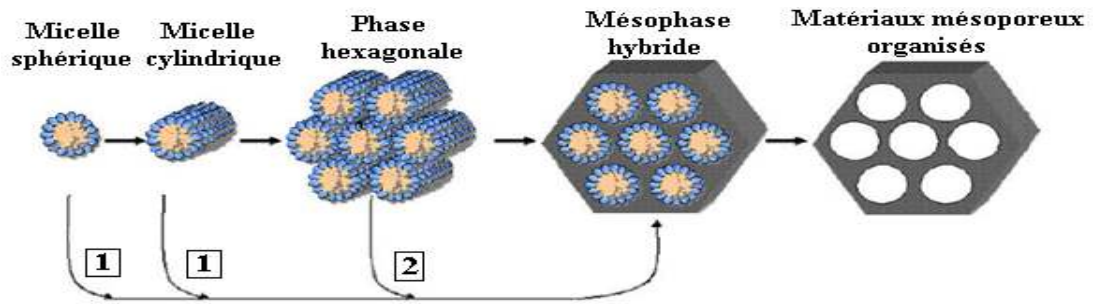


Figure (I-1) : Mécanisme de formation d'un matériau mésoporeux à partir de molécules de tensioactifs (MCM-41)

Le plus souvent et en particulier dans le cas des matériaux mésoporeux ordonnés, l'existence d'une période spatiale de répétition se traduit par l'existence d'une distance de répétition au sein de la mésostructure comprise entre 2 et 50nm. [8]

Compte tenu de la complexité des formules chimiques des solides poreux, la communauté a pris pour habitude d'attribuer pour chaque nouvelle topologie un symbole le plus souvent composé de trois lettres majuscules rappelant l'origine géographique de la découverte suivies d'un numéro relatif à l'ordre de découverte sur le site, ainsi MCM-41 signifie : Mobil Composition of Matter n°41, MIL-101 : Material of Institut Lavoisier n°101 et KIT-6 : Korean Advanced Institut of science & technology n°6.[7]

I-2 HISTORIQUE DES MATERIAUX MESOPOREUX ORGANISES:

Au travers de leur histoire, les nouveaux solides mésostructurés sont devenus des matériaux multifonctionnels stratégiques, vue les progrès apportés par cette nouvelle famille de solides poreux en terme de performances notablement accrues, non seulement dans les domaines habituellement spécifiques de ce genre de solides (séparation, adsorption, catalyse,...etc.) mais également dans les secteurs qui touchent les domaines de l'énergie et du développement durable.

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 [9], ce résultat n'a pas gagné d'attention car les propriétés structurales et la porosité de ce matériau n'ont pas été reportées.

En 1990, YANAGISAWA et al, avaient publié la synthèse de matériaux formés à partir de tensioactifs de type ammonium quaternaire de formule $C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)$ (avec $12 < n < 18$) et

d'un silicate hydraté de structure lamellaire (la kamenite) de formule $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, après la restructuration de l'ensemble un réseau hexagonal de mésopores cylindriques est formé. Les solides obtenus sont appelés FSM-n (FSM : Folded Sheet Material) [10].

En 1991, l'équipe de recherche de la société Mobil Oil ont introduit dans le milieu de synthèse de Zeolithes ces mêmes agents tensioactifs de type ammonium quaternaire, les molécules organisées en micelles jouent le rôle d'agent structurant et formant une structure organisée de taille plus importante que celle habituellement utilisée pour la synthèse des Zeolithes. [11]

En 1992, la même équipe de recherche de la société Mobil Oil a publié la première série des solides mésoporeux appelée M41S avec des tailles de pores allant de 1,5 à 10nm [9], 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 : Mobil Composition of Matter). [12]

Motivés par les propriétés offertes par les matériaux aux pores plus larges, d'autres travaux ont suivi ces découvertes.

En 1994, une autre famille de matériaux mésoporeux organisés appelée SBA-n (SBA : Santa Barbara Amorphous) a été synthétisée par l'équipe de G.D Stucky. Huo et al, ont rapporté la synthèse de matériaux de type SBA-n préparés à partir de tensioactifs anioniques et cationiques [13]. Ces synthèses ont conduit à la formation des matériaux de type SBA-1, SBA-2 et SBA-3. [10]

En 1995, Tanev et al, ont proposé une nouvelle voie de synthèse en utilisant des tensioactifs neutres, la première famille de matériaux obtenus a été nommée HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) synthétisée à partir d'amine primaire. [1]

Bagshaw et al, ont présenté une deuxième famille de matériaux appelée MSU-n (MSU : Meshigan State University) synthétisée à partir d'oxydes polyéthoxylés [14]. Zhao et al, ont synthétisé à partir de tensioactifs non ioniques d'autres types de matériaux de la famille SBA-n comme les SBA-11 et SBA-12 en utilisant des tensioactifs polyéthoxylés ou des SMO (Silice Mésoporeuse organisée) de type SBA-15 et SBA-16 à partir de copolymères à blocs. [15]

De nombreuses autres structures ont été découvertes au cours des dernières années telles que les structures de type MIL [7], CMI, FDU, KIT et TUD. L'ensemble de ces solides mésostructurés sont présentés par Zhao. [16]

I-3 PROCÉDE DE SYNTHÈSE DE SILICATE MESOSTRUCTURÉES :

I-3-1 Principe de base :

La production d'un matériau mésoporeux ordonné met en jeu des micelles de surfactant (tensioactif) en suspension dans l'eau, le système est consolidé en introduisant de la silice amorphe entre ces micelles.

La figure (I-2) illustre le principe de base de synthèse de matériaux mésoporeux (MCM-41) proposé par les chercheurs de Mobil Oil [Kserge et al, 1992] en se basant sur la chimie des tensioactifs.

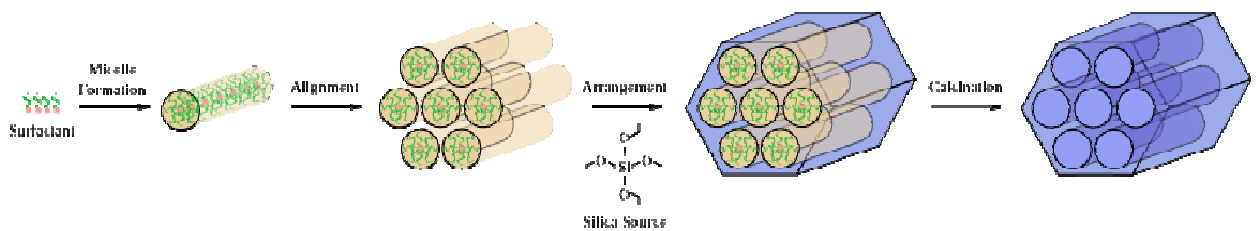


Figure (I-2): Synthèse de MCM-41, principe de base

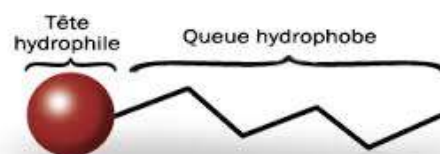
Le mécanisme de synthèse de la MCM-41, suppose que les molécules de tensioactif forment des micelles puis s'organisent en arrangement hexagonal de cylindres. En fin les ions silicates en solution interagissent entre les têtes polaires du tensioactif jusqu'à obtenir la condensation des silicates, ceci conduit par la suite à la formation de polymère inorganique. La dernière étape consiste à extraire le tensioactif afin de libérer la porosité et ne conserver ainsi, que le squelette silicique poreux. Cette extraction se fait généralement par calcination à 550°C et permet d'extraire la totalité du tensioactif. [16]

Le surfactant (tensioactif) :

La figure (I-3) illustre un schéma simplifié de molécules amphiphiles de tensioactif. Elle comporte deux parties distinctes :

- **Tête polaire hydrophile :** généralement constituée d'un ion ou d'un groupement possédant un moment dipolaire et présente une grande affinité pour les molécules d'eau.
- **Une queue hydrophobe :** constituée d'une ou de plusieurs chaînes aliphatiques.

Figure (I-3): Schéma simplifié d'une molécule amphiphile.



Dans l'eau, les molécules du tensioactif se regroupent pour former des micelles à partir d'une certaine concentration, appelée « concentration micellaire critique (CMC) ».

La CMC dépend de la composition chimique de la molécule du tensioactif, plus la partie hydrophobe est longue, plus la CMC sera faible. Ce rapport est expliqué par la tendance des longues chaînes carbonées à se regrouper en amas, ce qui implique une faible énergie et rend le système plus stable [14].

Les tensioactifs sont classés selon la charge ionique de la partie hydrophile, ils sont repartis en quatre groupes :

- **Anioniques** : la tête polaire est chargée négativement et généralement constituée de groupement carboxylate, sulfate, sulfonates ou phosphate. La partie hydrophobe est souvent une chaîne carbonée aliphatique de C_{12} à C_{18} .
- **Cationiques** : la tête polaire est chargée positivement et est généralement à la base d'amine ou d'ammonium quaternaire. La partie hydrophobe est constituée d'une large chaîne d'alkyl.
- **Non-ioniques** : la tête apolaire est un groupement polyéther ou polyhydroxyle, le polyoxyde d'éthyle est le plus fréquent. La partie apolaire est souvent constituée d'un groupement polyoxyde propyle.
- **Zwitterioniques** : la molécule de ce type de tensioactif comporte dans sa structure deux groupements de charges opposées. Ce groupe est généralement constitué d'un groupement d'ammonium de charge positive est un groupement carboxylate faisant la source de la charge négative.

En solution aqueuse, les molécules amphiphiles de tensioactif peuvent donner lieu selon leur concentration à différents arrangements appelés « mésophases » afin de prévoir quelle structure micellaire peut être obtenue (Tableau I-2).

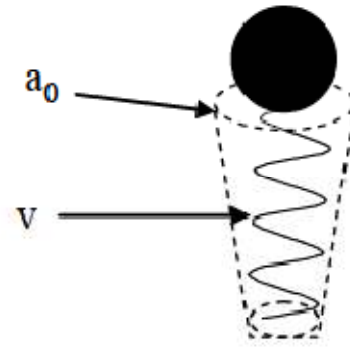
Un modèle basé sur des considérations géométriques a été développé par Israelchivili [16]. Une molécule de tensioactif est alors schématisée par un cône (figure I-2) [11], qui est décrit par trois paramètres :

v : volume occupé par la chaîne hydrophobe du tensioactif

l_c : longueur maximale de la chaîne hydrophobe étirée

a_0 : surface occupée de la tête polaire

Figure (I-4): Représentation schématique d'une molécule de tensioactif sous forme d'un cône



Le paramètre d'empilement g est alors défini comme : $g = \frac{v}{a_0 l_c}$. Ce nombre sans dimension permet de prévoir la géométrie des micelles et donc la symétrie de la mésophase résultante.

Tableau I-2 : Structures micellaires formées pour différentes valeurs du facteur g [16]

Rapport g	Géométrie des micelles	Mésophase
$g < 1/3$	sphériques	cubique (Pm3m)
$1/3 < g < 1/2$	cylindriques	hexagonal (P6m ou P6mm)
$1/2 < g < 1$	vésiculaires ou bicouches	cubique (Ia3d)
$g > 1$	micelles inverses	lamellaire

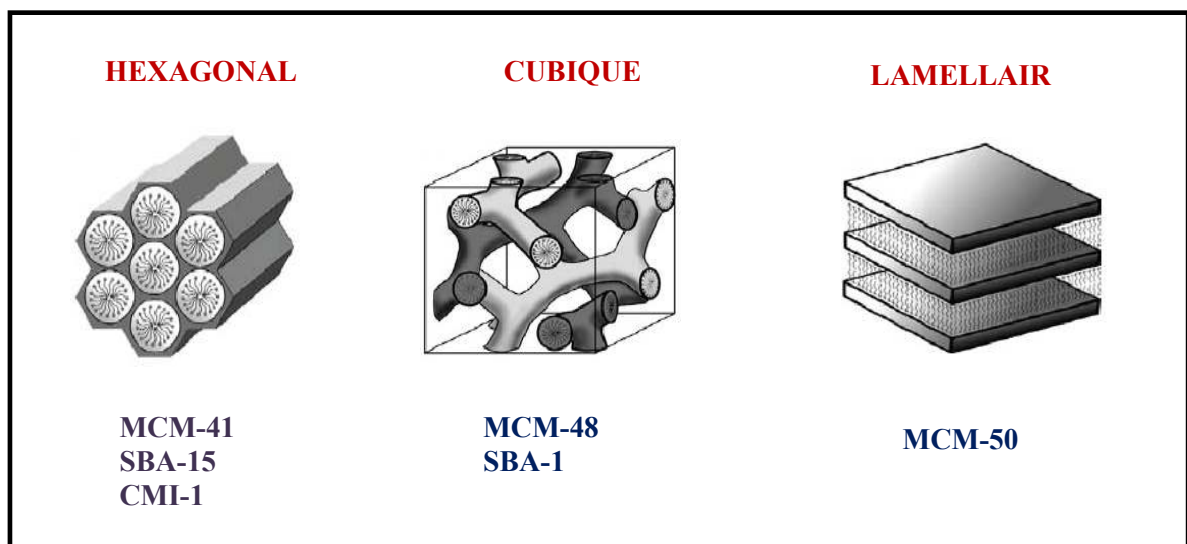


Figure (I-5): Différents arrangements micellaires de molécules de tensioactif dans l'eau

I-3-2 Procédé sol-gel

Découvert par Ebelmann en 1846, le terme sol-gel correspond à l'abréviation de "solution-gélification". Ce procédé est basé sur des réactions de polymérisation d'un précurseur inorganique, le plus souvent un alcoxyde métallique $M(OR)_z$, à température et pression modérées. M est un atome métallique (ou un atome de silicium) et R un groupement alkyle. Les réactions de polymérisation conduisent à des espèces de plus en plus condensées, des particules colloïdales « sol » puis des « gels » [18,19].

La réaction d'hydrolyse initie la formation de fonctions hydroxyles autour du cation. L'alcoxyde de silicium est alors solvaté par les molécules d'eau, puis celles-ci sont déprotonées *via* une réaction de substitution nucléophile, générant des groupements aquo ($Si-(OH_2)$), hydroxo ($Si-OH$) ou oxo ($Si=O$) dans la sphère de coordination du cation (électrophile). Suite à ce transfert de proton, les groupements alkyles sont progressivement éliminés sous la forme de groupes alcools nucléofuges ($R-OH$) (figure I-6).

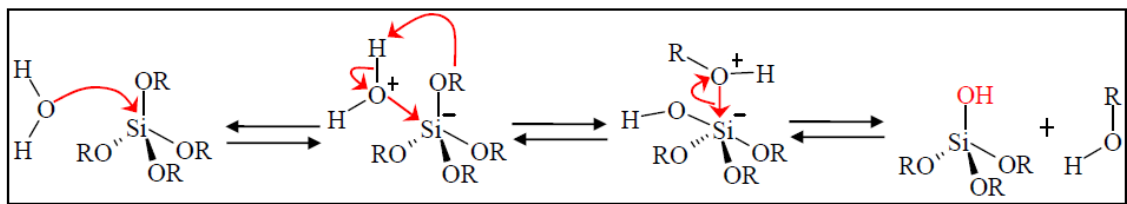


Figure (I-6): Représentation schématique du mécanisme d'hydrolyse d'un alcoxyde de silicium selon le procédé « sol-gel »

L'étape de condensation, qui permet la croissance du réseau inorganique et la formation de ponts siloxanes ($Si-O-Si$), est induite par deux mécanismes différents. L'alcoxolation qui fait intervenir deux alcoxydes, dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé (figure I-7). Le groupe partant, initialement un alcool, est dans ce cas une molécule d'eau.

L'oxolation, où deux alcoxydes préalablement hydrolysés sont mis en jeu. Ce mécanisme est fortement favorisé dans un milieu réactionnel au sein duquel le rapport molaire H_2O/Si , noté généralement r , est supérieur à 2.

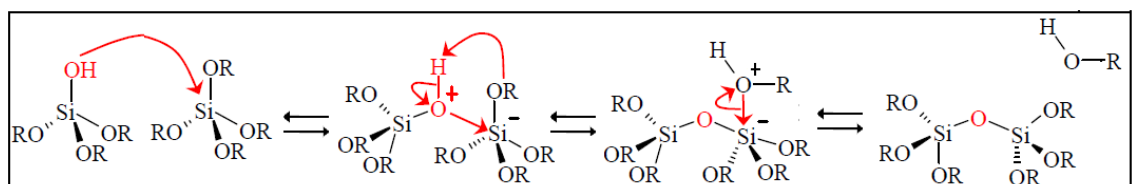


Figure (I-7): Représentation schématique du mécanisme de condensation par alcoxolation entre un alcoxyde de silicium partiellement hydrolysé, du type $Si(OR)_3OH$, et un alcoxyde non-hydrolysé, $Si(OR)_4$

I-3-3 Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM

Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif ou CTM (Cooperative Templating Mechanism) consiste à faire polymériser un précurseur inorganique autour de micelles de tensioactif dans l'eau selon le procédé sol-gel [20].

La polymérisation intra-micellaire est la première étape de ce mécanisme c'est une interaction entre les têtes polaires du tensioactif et le précurseur hydrolysé par liaisons électrostatiques ou hydrogène, en fonction de la nature du tensioactif. Lors de cette étape, le précurseur recouvre les têtes polaires des micelles.

La seconde étape est la condensation inter-micellaire lors de laquelle les micelles recouvertes de précurseur s'auto-associent pour former progressivement une mésophase hybride.

Un traitement hydrothermal est ensuite réalisé afin d'achever le processus d'auto-organisation et de condenser la matrice inorganique.

I-3-4 Mécanisme transcriptif LCT (Liquid Crystal Templating) :

Ce mécanisme a réellement été utilisé pour la première fois par Attard et al en 1995, pour préparer des silices mésostructurées à partir de tensioactifs hydrogénés non ioniques [21]. Il consiste à utiliser directement des cristaux liquides comme empreinte.

Dans le cas d'une phase cristal liquide hexagonale, le précurseur inorganique polymérise autour des cylindres de tensioactif et une mésophase hybride est ensuite formée (figure I-8).

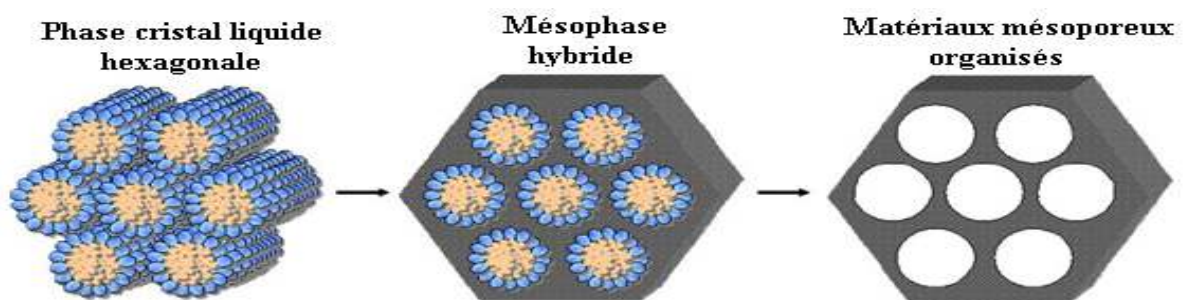


Figure (I-8): Mécanisme transcriptif LCT

I-3-5 Interactions tensioactif-précurseur:

Le mécanisme proposé par Mobil a été mis en question [Cheng et al, 1995]. A des faibles concentrations les molécules de tensioactif ne forment pas d'arrangement hexagonal mais des micelles isolées les unes des autres.

Selon Davis et al (figure I-6) [Davis et al, 1994] des micelles cylindriques se forment au hasard, puis au contact d'oligomères de silicates, conduisent à la formation de micelles cylindriques isolées entourées de deux ou trois couches de silice. La condensation basique entre silicate de cylindres voisins explique l'arrangement hexagonal des cylindres. Un temps ou une température de synthèse plus élevée favorisent la condensation des silanols et ainsi améliore la stabilité du matériau.

Le groupe de Stucky a étudié les différents types de tensioactifs et a développé un modèle faisant intervenir des espèces organiques et inorganiques dans un arrangement tridimensionnel [Huo et al, 1994].

Selon l'équipe de Stucky, la formation des solides mésoporeux dépend directement de la charge des deux espèces et se fait en deux étapes :

- Liaisons multi-dentées de l'oligomère silicate avec le tensioactif cationique
- Polymérisation préférentielle du silicate à l'interface

A l'aide de la technique de dispersion de neutrons à bas angle (Small Angle Neutron Scattering : SANS), la structure des matériaux a été examinée à différents moments de la synthèse [Glink et al.1995]. Cette étude montre que la germination et la croissance ne sont pas régies par l'arrangement des micelles pré-assemblées. Calabro et al. 1996, ont parvenu à la même conclusion en utilisant un ATR/FTIR in situ. La densité de charges à l'interface control l'arrangement et la structure finale.

Le groupe de Stucky a ensuite proposé quatre schémas de synthèses (figure I-9) mettant en jeu les différents types de molécules tensioactifs et des espèces inorganiques chargés [Huo et al, 1994].

Lorsque la réaction se déroule dans un milieu basique où les précurseurs de silice sont anioniques et que l'agent structurant est un cation ammonium quaternaire, l'interaction se modélise en S^+I (S : désigne l'agent structurant et I : le polymère inorganique).

Lorsqu'elle se déroule en milieu acide, c'est-à-dire en dessous du point isoélectrique des silanols Si-OH, soit $\text{pH}=2$, ceux-ci sont chargés positivement. Il est donc nécessaire d'utiliser un anion médiateur X^- (typiquement un halogénure), l'interaction se définit donc en $S^+X^-I^+$.

Quand le tensioactif employé est chargé négativement (phosphate d'alkyl par exemple), il est possible de travailler en milieu basique mais, un contre ion M^+ doit intervenir pour assurer l'interaction modélisée en $S^-M^+I^+$. En milieu acide par contre, aucun ion médiateur est nécessaire (voie S^-I^+) [19].

Dans le cas où des tensioactifs non-ioniques sont utilisés et les précurseurs sont non chargés, les interactions mises en jeu font appel à des liaisons hydrogènes (S^0 : amine à longue chaîne ou N^0 : propylène glycol), elles sont modélisées en S^0I^0 et N^0I^0 .

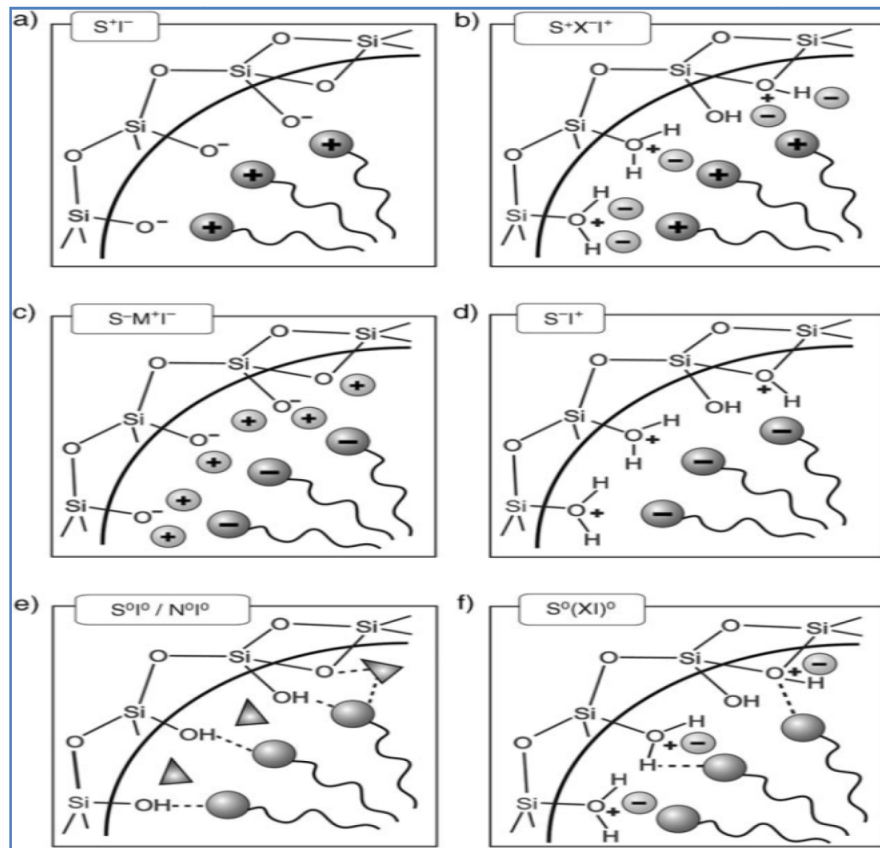


Figure (I-9): Voies d'interactions entre les molécules du (S) tensioactif et le précurseur de silice (I) selon [Huo et al.,1994]

Le tableau I-3 montre quelques matériaux mésoporeux les plus connus avec différentes structures et différentes tailles de pores synthétisés à partir d'une variété de tensioactifs et de précurseurs de silice :

Tableau I-3 : Quelques matériaux mésoporeux les plus connus avec différentes structures

Matériau mésoporeux	Précurseur de silice	Surfactant	Structure	Diamètre de pores (nm)
MCM-41	TEOS	CTAB $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$	2D-hexagonal	2-5
MCM-48	TEOS	Butanol/CTAB (rapport = 0.2)	3D-cubique La-3D	1.5-4
MCM-50	TEOS	Butanol/CTAB (rapport = 0.35)	Lamellaire	1.5-7
SBA-1	TEOS	CTAB $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$	3D-cubique Pm-3n	1.4-3
SBA-12	TEOS	Brij $\text{C}_{18}\text{EO}_{10}$	3D-hexagonal	3-5
SBA-15	TEOS	P123 $\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$	2D-hexagonal	2-12
SBA-16	TEOS	F127 $\text{PEO}_{106}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{106}$	3D-cubique Im-3m	5-12
KIT-1	Sodium Silicate	CTAB $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$	Désordonné	3
KIT-6	TEOS	Butanol/P123	3D-cubique La-3D	5-15
FDU-1	TEOS/TMOS	B 50-6600 $\text{PEO}_{93}\text{PPO}_{47}\text{PEO}_{93}$	3D-cubique Fm3-m	8-14
FDU-12	TEOS/TMOS	TBM/F127 (Trimethylbenzene)	Désordonné	20-42
MSU-X	TEOS	Triton X-100 Triton X-114	Désordonné	2-6
MSU-H	TEOS	$\text{PEO}_{13}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{13}$	2D-hexagonal	7-12
HMS	TEOS	Alkylamine	Désordonné	2-4
HOM	TMOS	F108 $\text{PEO}_{93}\text{PPO}_{47}\text{PEO}_{93}$	Cubique Fm3m	2-5

MCM=Mobil Composition of Matter, **SBA**=Santa Barbara amorphous, **KIT**=Koran Advanced Institut of science & Technology, **FDU**=FuDan University, **MSU**=Michigan State University materials, **HMS**=Hexagonal pore of ordered Mesoporous Silica, **HOM**=Highly Ordered Monoliths, **TEOS**=Tetraethoxylane, **TMOS**=Tetramethoxylane, **CTAB**=Cetyltrimethylammonium bromide, **PEO**=Polyethylene Oxide, **PPO**=Polypropylene Oxide.

I-4 TECHNIQUES DE CARACTERISATION:

Afin de mettre en évidence les propriétés structurales et morphologiques des solides mésostructurés, plusieurs techniques peuvent être mises en œuvre.

Les matériaux préparés dans le cadre de ce travail ont été analysés par la méthode de diffraction des rayons X (DRX) qui permet, en particulier, d'étudier l'organisation régulière de la structure poreuse, La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière, et en fin l'adsorption/désorption de gaz pour la détermination de la porosité et la surface spécifique.

I-4-1 Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffractométrie des rayons X est une technique d'analyse permettant d'étudier la structure régulière d'un solide poreux.

Les distances interatomiques d_i typiques dans un solide sont de l'ordre de l'angström ($1\text{Å}=10^{-10}\text{m}$). Pour sonder la structure microscopique d'un solide à l'aide d'une onde électromagnétique, il faut que sa longueur d'onde soit du même ordre de grandeur, ce qui correspond aux longueurs d'ondes caractéristiques des RX.

La structure organisée d'un solide est décrite comme étant une répétition d'un motif d'atomes par translation tridimensionnelle formant un empilement d'une infinité de plans réticulaires parallèles et équidistants (figure I-10). La diffraction résultera de l'interférence constructive des ondes diffusées par le matériau organisé soumis à un rayonnement d'incidence d'un angle bien définie θ .

Ainsi, en notant d la distance inter-réticulaire, la condition de diffraction s'énonce sous la loi de Bragg : $2d\sin\theta=n\lambda$ où n est un nombre entier qui représente l'ordre de diffraction, λ : la longueur d'onde du faisceau incident (1.5406Å = la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre).

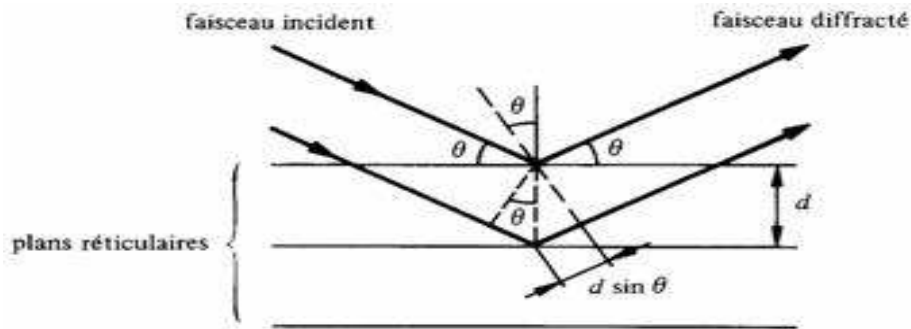


Figure (I-10): Représentation schématique des plans réticulaires et du vecteur de transfert lors de la diffusion de Bragg.

La structure d'un matériau de structure organisée est représentée par les indices de Miller (hkl) qui décrivent la direction des plans réticulaires dans l'espace.

Dans le cas des structures mésoscopiques, où les périodicités caractéristiques de l'organisation (d) sont comprises entre 2 et 50nm, la diffraction a lieu aux petits angles (de $\theta=0$ à 2°).

Les diffractogrammes obtenus sont constitués d'un nombre limité de réflexions situées aux petits angles tel que ceux des matériaux de symétrie hexagonale de type MCM-41 présentant trois pics caractéristiques. Un pic très intense attribué à la réflexion (100) vers $2\theta=1-2^\circ$ et trois pics de faibles intensités attribués aux réflexions (110) et (200) vers $2\theta=3-4^\circ$ et un autre pic attribué à la réflexion (210) vers $2\theta=4-7^\circ$, (figure I-11).

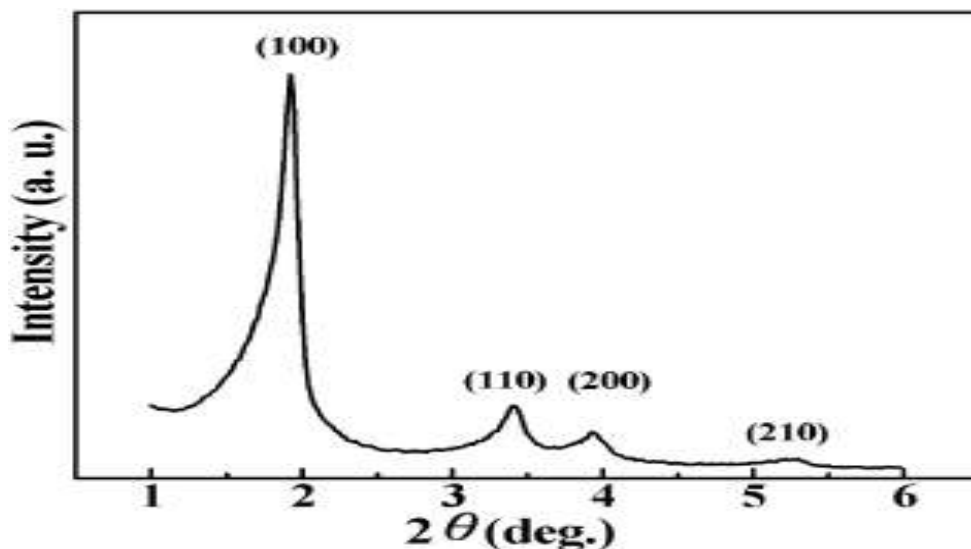


Figure (I-11): Diffractogramme RX de la MCM-41 [19]

I-4-2 Manométrie d'adsorption/désorption d'azote (méthode de BET) :

La manométrie d'adsorption/désorption d'azote est une technique de caractérisation des solides poreux, permettant d'accéder à la surface spécifique, au volume poreux, à la taille des pores ainsi qu'à leur distribution.

Le principe de cette technique est basé sur l'adsorption de l'azote, à sa température de liquéfaction (77°C), sur la surface poreuse suite à l'augmentation progressive de la pression relative de l'azote jusqu'à sa pression de vapeur saturante.

L'adsorption du gaz est suivie d'une condensation capillaire, d'abord dans les plus petits pores puis dans les pores de plus en plus grands. Si l'on enregistre les quantités adsorbées et condensées en fonction de la pression relative à température constante, on obtient l'isotherme d'adsorption, il est de même pour l'isotherme de désorption, où lorsque la pression relative diminue, ce sont d'abord les plus gros pores qui se vidangent de leur condensat [23].

Une isotherme d'adsorption/désorption d'azote représente le volume de gaz adsorbé par gramme d'échantillon, ramené aux conditions standards de température et de pression (cm^3/g) en fonction de la pression relative (P/P^0).

Les isothermes d'adsorption/désorption sont classées selon l'IUPAC en six catégories (figure I-12), l'allure de l'isotherme est gouvernée essentiellement par les propriétés texturales du composé étudié.

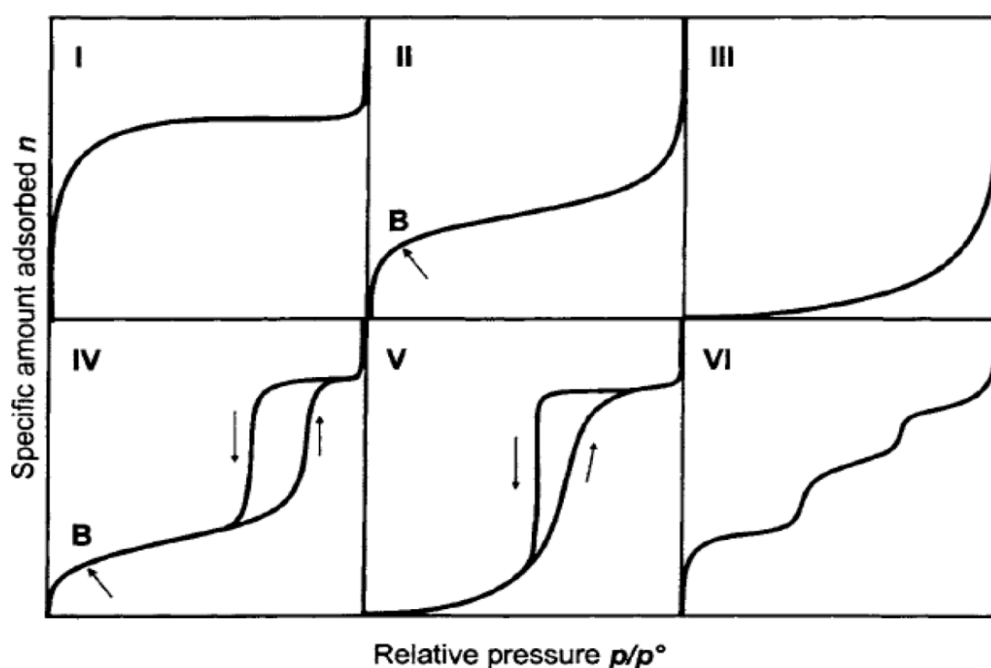


Figure (I-12): Classification des isothermes d'adsorption/désorption selon l'IUPAC

Les isothermes de type I, II et III représentent un mécanisme d'adsorption/désorption totalement réversible, et les isothermes d'adsorption et de désorption sont superposées, ce type de mécanisme est caractéristique des solides microporeux.

Cependant, en présence de pores plus larges (mésopores), une hystérésis est observée (type IV et V). Les hystérésis sont réparties en quatre classes notées H₁, H₂, H₃ et H₄ selon l'IUPAC (figure I-13).

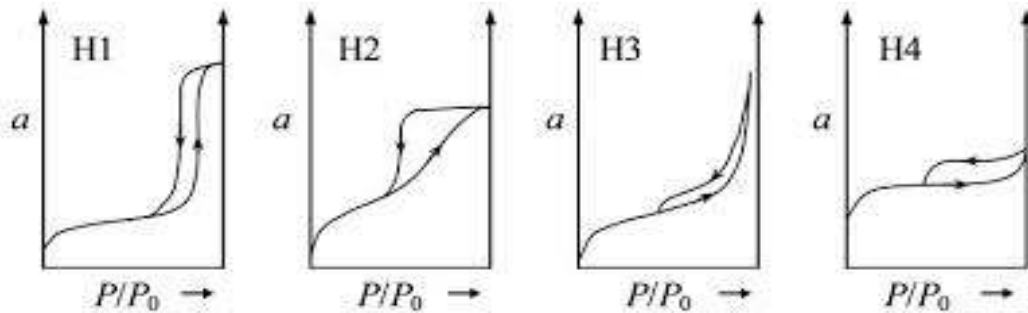


Figure (I-13): Types de boucle d'hystérésis selon l'IUPAC

La boucle de l'hystérésis est liée directement à la forme des pores, la boucle de type H₁ correspond à des pores tubulaires ou cylindriques ouverts aux deux extrémités. L'hystérésis de type H₂, correspond à une structure complexe de pores interconnectés dits « en bouteille », c'est-à-dire constitués par un corps d'assez grand diamètre terminé par un goulot étroit.

L'hystérésis de type H₃ correspond à des pores dits « en fente », c'est-à-dire ceux qui sont constitués par la superposition de plaquettes cristallines parallèlement entre elles, mais séparées par des petites particules ou par des défauts d'empilement. Le type H₄ apparaît sur le mélange d'adsorbants microporeux et mésoporeux ou sur des solides contenant des fissures et des pores étroits.

I-4-2-1 Détermination des paramètres structuraux:

L'exploitation des isothermes d'adsorption/désorption pour la détermination des paramètres structuraux caractérisant le matériau (surface spécifique, volume poreux et diamètre des pores) s'effectue en utilisant la méthode d'algorithme mathématique dite de BET (Brunauer-Emmet-Teller) [10]. Celle-ci est applicable généralement pour les pressions relative (P/P^0) comprise entre 0.03 et 0.2, pression correspondant à la monocouche d'azote et des couches supplémentaires. Ce calcul repose sur un certain nombre d'hypothèses :

- L'adsorption est localisée sur des sites homogènes de même énergie.
- Les interactions latérales entre molécules adsorbées sont négligeables.
- Il existe un équilibre entre l'adsorption et la désorption : la vitesse d'évaporation dans une couche est égale à la vitesse de condensation dans la couche précédente.
- La chaleur d'adsorption dans les différentes couches est égale à l'enthalpie de liquéfaction de l'adsorbable, sauf pour la première couche où elle est supérieure.
- L'adsorption s'effectue en plusieurs couches, les molécules de la monocouche servant de sites d'adsorption pour les suivantes.

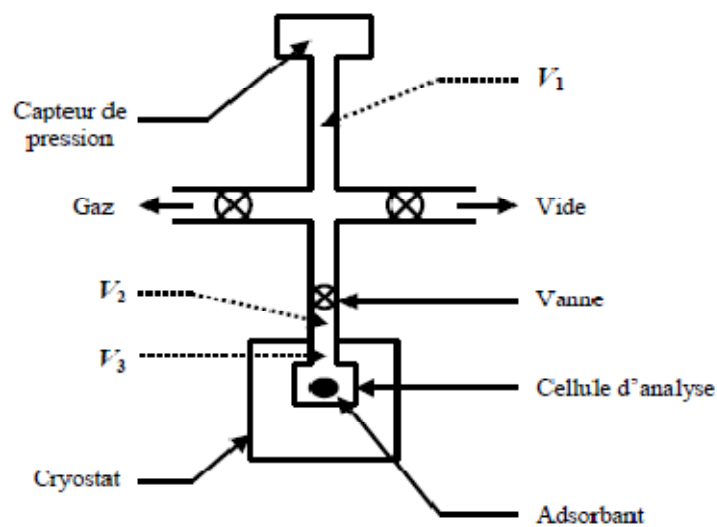


Figure (I-14): Schéma expérimental d'un dispositif d'adsorption de gaz par manométrie discontinue

Lorsque toutes ces hypothèses sont respectées, le calcul de la surface spécifique est réalisé par l'équation de BET [24] :

$$\frac{P/P^0}{V(1 - P/P^0)} = \frac{1}{V_{mono} \cdot C_{BET}} + \frac{C_{BET} - 1}{V_{mono} \cdot C_{BET}} \cdot P/P^0 \quad (I-1)$$

Où V : le volume d'azote adsorbé à la pression d'équilibre P ($cm^3 \cdot g^{-1}$ STP)

V_{mono} : le volume d'azote adsorbé sur le solide formant la monocouche ($cm^3 \cdot g^{-1}$ STP)

P^0 : la pression de saturation de la vapeur d'azote à 77°C

C_{BET} : constante qui dépend de la chaleur molaire d'adsorption de la première couche à la surface du matériau (E_1) et de la chaleur molaire de liquéfaction de

l'azote (E_L). Les fortes interactions adsorbant-adsorbat sont caractérisées par une grande valeur de la constante C_{BET}

$$C_{BET} = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (I-2)$$

La valeur de V_{mono} peut être alors déduite, ainsi que la surface spécifique du matériau, appelée S_{BET} , est calculée par l'équation (I-3) :

$$S_{BET} = n \cdot N \cdot \sigma = \frac{V_{mono} \cdot N \cdot \sigma}{V_{STP}} = 4,35 \times V_{mono} \quad (I-3)$$

Où S_{BET} : la surface spécifique du matériau ($m^2 \cdot g^{-1}$)

n : le nombre de moles de gaz contenues dans une monocouche, égal à : V_{mono}/V_{STP} ($22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$)

N : le nombre D'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{-23}$)

σ : la surface occupée par une molécule d'azote adsorbée ($16,2 \text{ \AA}^2$) [25]

Le volume poreux total est considéré comme égal au volume adsorbé dans les pores à l'état liquide, il peut être exprimé par l'équation suivante :

$$V_{poreux} = \frac{\rho_{gaz} \cdot V}{\rho_{liquide}} = 1,547 \cdot 10^{-3} \times V \quad \text{pour } P/P_0 > 0.95 \quad (I-4)$$

La figure (I-15) représente l'isotherme d'adsorption/désorption pour un échantillon de silice mésoporeuse de type MCM-41, Kurk et al. 1997. L'isotherme est de type IV et présente une longue hystérésis de type H_1 située dans l'intervalle de pression d'azote $0.4 < P/P_0 < 0.7$, caractéristique de la condensation capillaire de l'azote à l'intérieur des mésopores qui se traduit par l'adsorption d'une à quelques monocouches du fluide jusqu'à la pression de condensation représentée par une progression linéaire de l'isotherme d'adsorption aux basses pressions.

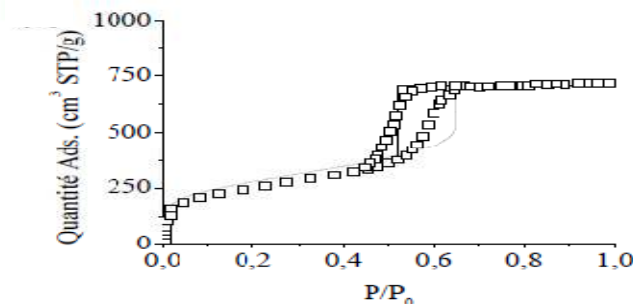


Figure (I-15): Isotherme d'adsorption/désorption de silice mésoporeuse de MCM-41 [25]

II-1 INTRODUCTION:

L'adsorption fait partie des opérations physiques de séparation des mélanges, elle se manifeste lorsqu'on met en contact un fluide et un solide, par une différence de composition entre la phase adsorbée au voisinage immédiat du solide et la phase fluide.

L'étude des équilibres d'adsorption permet de connaître le degré maximal de séparation susceptible d'être obtenu dans des conditions thermodynamiques données. La vitesse avec laquelle on s'approche de l'état d'équilibre révèle de l'étude de la cinétique d'adsorption ; celle-ci dépend de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide [27].

II-2 TYPES D'ADSORPTION :

Il existe deux types d'adsorption qui se différencient complètement par les énergies mises en jeu et par le mode de fixation de l'adsorbant sur la surface de l'adsorbant.

II-2-1 Adsorption physique ou physisorption :

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui se produit à des températures basses et résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée. Les molécules s'adsorbent sur une ou plusieurs couches (multicouches). L'énergie mise en jeu dans ce cas est faible, elle est de l'ordre de 2 à 10 Kcal/mol [28].

Elle est due à la force électrostatique entre les molécules du soluté et la surface du solide tel que [29]:

- les interactions d'attraction ou de répulsion entre espèces chargées
- les interactions entre dipôles
- les interactions de type Van Der Waals
- les liaisons hydrogènes.

La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. Si les forces intermoléculaires fluide-solide sont supérieures à celles qui existent entre les molécules du fluide lui-même, il pourra y avoir condensation à la surface du solide, même si la pression du fluide est inférieure à sa tension de vapeur à la température opératoire. Cette condensation libère une quantité de chaleur un peu plus grande que la chaleur de liquéfaction

normale de soluté, mais du même ordre de grandeur. La substance adsorbée ne pénètre pas dans le réseau cristallin du solide mais elle reste à la surface.

II-2-2 Adsorption chimique ou chimisorption :

L'adsorption chimique ou comme souvent appelée : la chimisorption ou encore adsorption activée, résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant.

Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée généralement comprise entre 20 et 200 Kcal/mole.

II-2-3 Facteurs influençant l'adsorption :

Le transfert de matière à la surface d'un solide adsorbant est régi par trois phénomènes physicochimiques. L'équilibre thermodynamique entre les deux phases, la cinétique de l'adsorption et la compétition entre les différents adsorbats. Plusieurs facteurs vont influencer sur ces phénomènes.

La température :

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue. De plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption, comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures.

La concentration de l'adsorbat :

Plus la concentration de l'adsorbat est élevée, plus la capacité d'adsorption par unité de masse de l'adsorbant est importante.

Le pH du milieu :

Le pH est susceptible d'avoir un effet non seulement sur le soluté, mais aussi sur l'adsorbant. Il a principalement un effet direct sur les molécules ionisées ou ionisables.

La baisse du pH favorise l'adsorption des acides faibles [schellenberg et al, 1994 ; Fbre,1990 ; Nicholls et Evans,1991] qui s'adsorbent principalement sous leurs formes non-ionisées ou protonées.

Par ailleurs, le pH peut également avoir un effet indirect sur l'adsorption en phase aqueuse, soit au niveau de l'adsorbant par modification de sa structure et de ses propriétés, soit en agissant sur la composition de la solution aqueuse [Koskinen et Harper, 1990].

L'adsorption multi-composée :

La capacité d'adsorption d'un composé chimique, peut être affectée par des phénomènes d'adsorption compétitive. La sélectivité de l'adsorbant est alors déterminante. Elle représente l'affinité relative entre l'adsorbant et chacun des composés adsorbables.

Structure électronique de la molécule d'adsorbat :

La structure électronique correspond à la distribution des charges électroniques dans la molécule. Cette distribution est déterminée par la nature des atomes et des groupes fonctionnels. Elle est à l'origine de la formation de liaisons charge-dipôle ou dipôle-dipôle dans le cas de molécules polaires, de liaisons covalentes ou électrostatiques dans le cas des molécules ionisées [Boyd, 1982 ; Calvet, 1989].

La nature et la position des substituants dans une molécule organique déterminent son pK_a (molécule ionisable), son hydro-solubilité ou sa lipophile [Koskinen & Harper, 1990]. La présence des substituants tels que les hydroxyles, les atomes d'azote ou de chlore modifie la polarité de la molécule et dans certains cas agit sur l'acidité et la solubilité dans l'eau [Calvet et al, 1980 ; Schellenberg et al, 1984]. Dans le cas des phénols [Boyd, 1982] et d'autres molécules, il a été montré que la nature et la position des substituants influencent fortement l'adsorption sur la phase solide par suite de modification de la polarité de la molécule.

Taille et forme de la molécule de l'adsorbat :

Suivant sa dimension et sa forme, une molécule pourra pénétrer par diffusion moléculaire dans les pores d'un solide. Plus la structure moléculaire des particules à fixer est grande plus le remplissage des pores s'effectue rapidement, et la saturation est atteinte avec des rendements faibles.

En outre, les particules dont la masse moléculaire est faible, sont légères et elles se déplacent plus rapidement que celles dont la masse moléculaire est élevée, donc leur chance d'être adsorbée est beaucoup plus grande.

Surface spécifique de l'adsorbant :

Plus la surface spécifique est grande, plus on aura une meilleure adsorption. Ceci se traduit par la multiplication des sites actifs capables de retenir les molécules de l'adsorbant sur la surface du solide.

Distribution et diamètre des pores de l'adsorbant :

La porosité et le diamètre des pores d'un adsorbant joue un rôle significatif dans l'adsorption des composés organiques de taille moléculaire élevée (macromolécules) tel que les composés aromatiques polycycliques. Les études menées sur l'adsorption de molécules de tailles moléculaires élevées sur des solides mésoporeux ont prouvé que ces derniers ont une meilleure capacité d'adsorption comparés aux solides microporeux. Ceci peut être expliqué par leur ouverture de pores capable de retenir des molécules de taille moléculaire de plus en plus grande.

II-3 PROCESSUS D'ADSORPTION SUR LA SURFACE POREUSE :

Le processus d'adsorption d'un soluté sur la surface d'un adsorbant peut être décomposé en étapes élémentaires et successives, chacun de ses étapes peut contrôler le phénomène global dans des conditions bien définies :

- a) Le transport de soluté au sein de la phase fluide jusqu'au voisinage immédiat de la surface externe de l'adsorbant, ce transfert résulte d'un processus de diffusion moléculaire qui prend place dans la phase fluide à l'extérieur de la particule.
- b) Le transfert de l'extérieur de la particule à l'intérieur des pores. Cette étape résulte également d'un processus de diffusion qui prend place dans la phase fluide mais à l'intérieur des pores du solide.
- c) L'adsorption, proprement dite, c'est-à-dire la fixation de soluté à la surface de l'adsorbant (parois des pores), cette étape est très rapide et n'influe pas sur le processus global.
- d) Le transfert sur la surface elle-même, en phase adsorbée, des régions de concentrations élevées vers des régions de faibles concentrations. C'est un processus de migration en surface appelé « diffusion interne ».

Les trois dernières étapes ont lieu à l'intérieur de la particule solide, elles ne dépendent pas du procédé choisi pour réaliser le contact fluide-solide. On peut remarquer aussi, que les étapes (b) et (d) se développent en parallèle, leur différence essentielle, provient du fait qu'elles s'effectuent à l'intérieur de phases différentes.

Signalons en fin que l'étape de fixation est toujours considérée comme très rapide et son contribution au processus global d'adsorption peut être négligée.

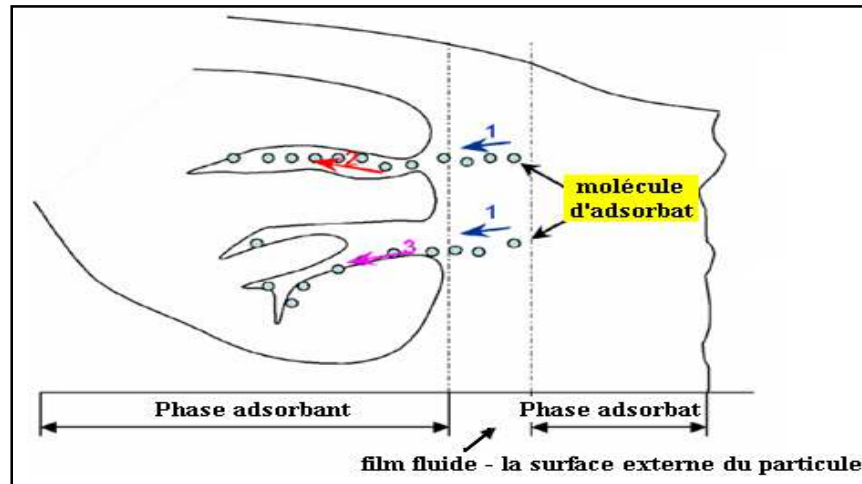


Figure II-1: Schéma de mécanisme d'adsorption d'un soluté sur la surface d'un solide
 1- diffusion externe, 2- diffusion interne (dans les pores), 3- diffusion de surface

II-4 ISOTHERME D'ADSORPTION :

La forme des isothermes d'adsorption dépend de la nature du soluté, du solvant et du solide adsorbant. Selon Giles et al. 1960, on distingue quatre principaux types d'isothermes (figure II-1).

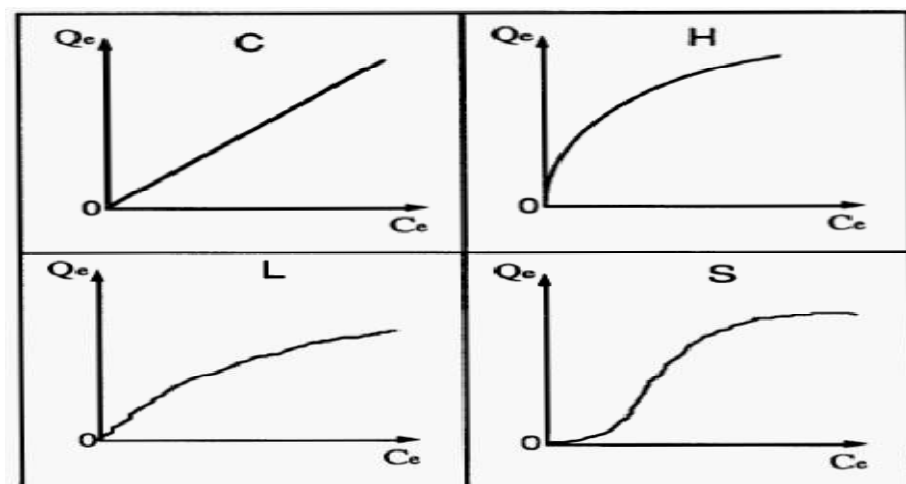


Figure II-1: Différentes formes d'isothermes d'adsorption selon Giles, 1960

- **Courbes de type S** : le soluté est en concurrence avec le solvant pour l'occupation des sites de fixation présents sur la phase solide. Ces courbes sont caractéristiques des molécules organiques monofonctionnelles comportant des attractions intermoléculaires modérées.
- **Courbes de type L** : ces courbes peuvent être mathématiquement décrits par l'équation de LANGMUIR ou de FREUNDLICH. Plus le nombre de sites occupés par les molécules de soluté augmente plus l'adsorption de nouvelles molécules est difficile. Les molécules se déposent en monocouche sur la surface solide.
- **Courbes de type H** : il s'agit d'un cas particulier des isothermes de type L, où les molécules de soluté en solution initiale diluée sont quasiment toutes adsorbées sur le solide adsorbant.
- **Courbes de type C** : partage linéaire de soluté entre la phase liquide et la phase solide.

II-5 MODELISATION DE L'EQUILIBRE D'ADSORPTION :

Les isothermes d'adsorption peuvent être décrites par des fonctions mathématiques plus ou moins complexes permettant l'estimation de l'adsorption des molécules organiques en fonction des propriétés de l'adsorbant et du composé chimique considéré.

II-5-1 Modèle de LANGMUIR, 1918 :

Ce modèle correspond aux isothermes de type L, il repose sur trois hypothèses :

- L'énergie d'adsorption est constante et indépendante de la surface couverte
- L'adsorption se fait sur des sites localisés
- Elle se limite à une monocouche

La teneur de soluté dans l'adsorbant est donnée par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{Q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (II-1)$$

Avec: Q_e : teneur dans l'adsorbant à l'équilibre (*mg de soluté/g⁻¹ d'adsorbant*)

C_e : concentration en solution à l'équilibre (*mg/L*)

Q_{max} : teneur maximale dans l'adsorbant (*mg de soluté/g⁻¹ d'adsorbant*)

K_L : constante de LANGMUIR (*L/mg de soluté*)

II-5-2 Modèle empirique de FREUNDLICH :

Le modèle de FREUNDLICH est régi par l'équation suivante :

$$Q_e = K_f \cdot C_e^n \quad (\text{II-2})$$

K_f (L/g de solide) et n sont deux constantes empiriques qui dépendent du système adsorbant/adsorbat (Giles et al, 1960 ; Calvet, 1989).

- $1/n = 1$ l'isotherme linéaire de **type C**
- $1/n > 1$ l'isotherme concave de **type S**
- $1/n < 1$ l'isotherme convexe de **type L**
- $1/n \ll 1$ l'isotherme de **type H**

II-6 APPLICATION DES SILICATES MESOPOREUSES DANS L'ADSORPTION :

L'adsorption est un procédé largement utilisé, notamment, dans le traitement des eaux industrielles. Une grande variété d'adsorbants tel que le charbon actif, les résines polymères, les argiles (kaolinite) et les zéolithes ont été étudiés en détail [3].

Les zéolithes, qui constituent une alternative pour le charbon actif, ont attiré une grande attention dans ce domaine. Néanmoins, leur usage est limité par la faible ouverture des pores par rapport à la taille moléculaires et la complexité des polluants organiques industriels (phénol et dérivées, HPA,...etc.).

Les matériaux mésoporeux sont devenus des adsorbants prometteurs, vu leurs propriétés morphologiques et texturales meilleures comparées aux zéolithes et les autres adsorbants, à savoir, un diamètre de pore plus large, un volume poreux élevé, une grande surface spécifique et une structure organisée. L'intérêt que représentent ces matériaux est lié aussi à leur caractère économique et leur efficacité d'adsorption quand il s'agit des contaminants organiques de grandes tailles moléculaires.

Les études menées sur les matériaux mésoporeux ont montrés qu'ils possèdent un potentiel important d'adsorption de différents polluants organiques tels que la lysine (O'Connor et al, 2006), le nitrobenzène (Qin et al, 2007), le phénol et dérivées (Mangrulkar et al, 2008), les produits pharmaceutiques (Bui et Choi, 2009), les colorants (Huang et al, 2011).

Le mécanisme d'adsorption des composés organiques est généralement assuré par les liaisons hydrogènes, liaisons électrostatique de VAN DER WAALS et les liaisons donneur-accepteur d'électrons.

La surface poreuse des matériaux de type SBA-15 et MCM-41, est généralement constituée de groupements hydroxyles (-OH) et siloxane (Si-O-Si), pour cela, deux types d'interactions peuvent avoir lieu durant le processus d'adsorption, les liaisons hydrogènes assurées par les groupements hydroxyles et les liaisons donneur-accepteur d'électrons dues à l'oxygène du groupement siloxane [30].

L'introduction des groupements fonctionnels au sein de la structure chimiques des matériaux mésoporeux par un procédé post-synthèse peut influencer sur la porosité du matériau et la sélectivité vis-à-vis des molécules organiques. La capacité d'adsorption des halo-phénols sur NH₂-SBA-15 est nettement supérieure à celle effectuée sur SBA-15.

L'élimination de l'agent structurant (tensioactif) est un facteur pouvant jouer un rôle important dans les propriétés d'adsorption de ce type de matériaux. Huang et al (2007), ont étudié l'effet de molécules de tensioactif cationique sur l'adsorption de toluène et cumène sur MCM-41. Les résultats ont montré que les échantillons où l'extraction est partielle présentent une faible capacité d'adsorption et une faible affinité pour l'eau.

Xinxin et al (2010), ont abouti au même résultat en étudiant l'adsorption de l'aniline sur la MCM-41 à différents taux d'extraction. Ceci est expliqué par l'encombrement causé par les molécules de tensioactifs ce qui conduit à la diminution du volume poreux.

II-7 ACIDE BENZOÏQUE :

L'acide benzoïque de formule chimique C₆H₅COOH (ou C₇H₆O₂) est un acide carboxylique aromatique dérivé du benzène, il est trouvé à l'état naturel en petite quantité (jusqu'à 0,05%) dans certains fruits (baies, myrtilles, airelles, ...), les clous de girofle, certaines plantes, ainsi qu'en abondance dans la gomme Benjoin [31].

Commercialement l'acide benzoïque E210 est un produit de synthèse chimique obtenu par traitement d'anhydride phtalique fondu à la vapeur en présence d'un catalyseur d'oxyde de zinc, par hydrolyse de chlorure de benzyle, ou par oxydation de toluène avec de l'acide nitrique ou du bichromate de sodium ou avec de l'air en présence d'un catalyseur de sel métallique de transition [32].

Bien qu'étant un acide faible, l'acide benzoïque n'est que peu soluble dans l'eau (2.9g/l à 20°C) du fait de la présence du cycle benzénique apolaire. Il est utilisé comme conservateur alimentaire il est référencé en Europe sous le code E210. Ses sels, que l'on appelle des benzoates, sont référencés sous les numéros :

- E211 Benzoate de sodium (Ba)
- E212 Benzoate de potassium (Ba)
- E213 Benzoate de calcium (Ba)

Toxicologie [33] :

L'exposition à ce composé peut causer les effets aigus suivants :

- Irritation des yeux
- Irritation possible de la peau
- A l'inhalation il peut produire des toux, maux de gorge
- L'ingestion provoque des douleurs abdominales, des maux de gorge, nausées, vomissements, troubles gastro-intestinaux, possibilité de choc anaphylactique.

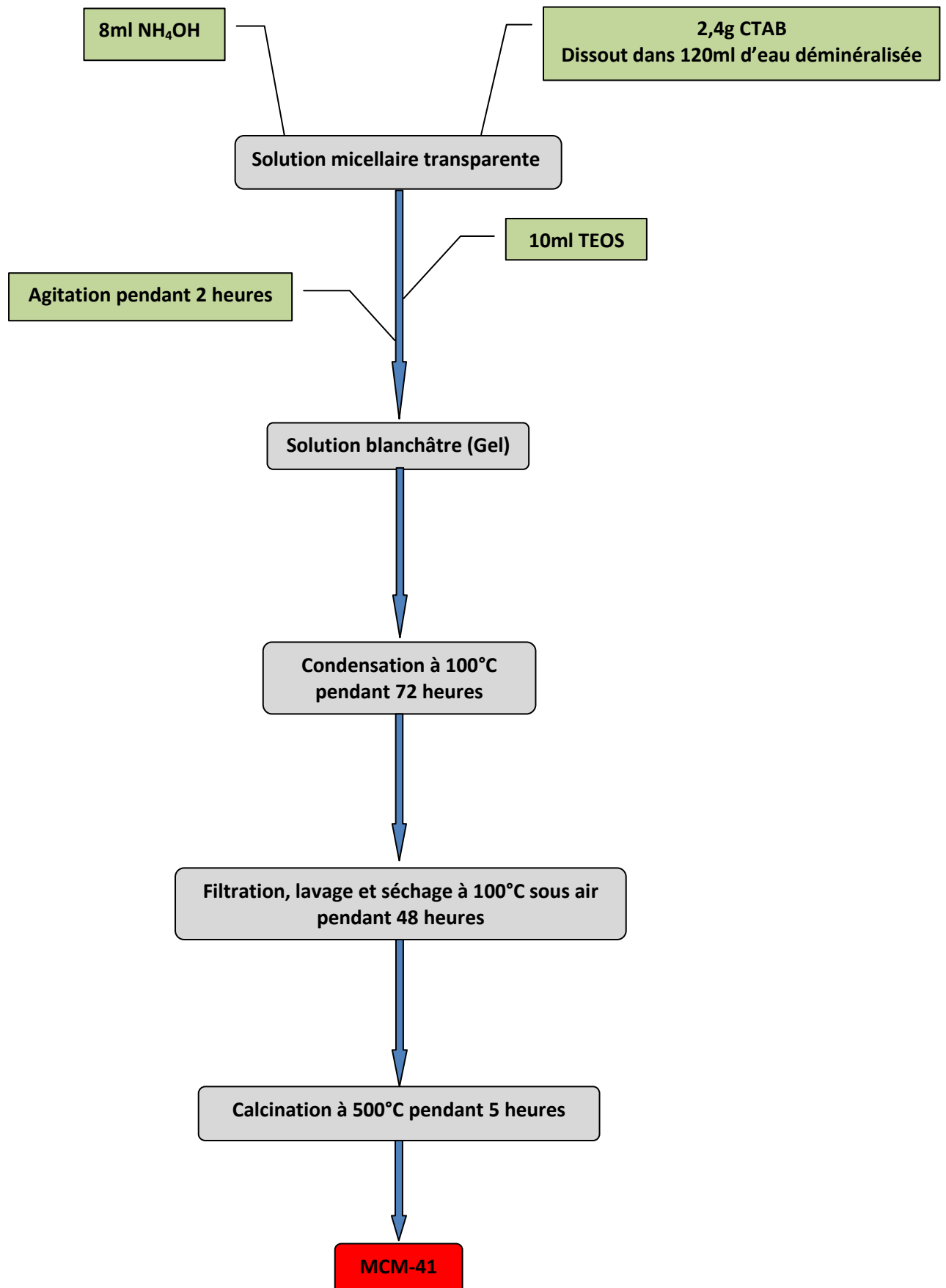
III-1 SYNTHÈSE DU MCM-41:

Le principe de synthèse de MCM-41 est basé sur l'auto-assemblage coopératif d'un précurseur de silice inorganique qui est le tetraethoxysilane (TEOS) avec un tensioactif cationique (Bromure de cetyltriméthylammonium ; CTAB) qui est l'agent de structuration selon le procédé dit <sol-gel>. L'hydrolyse du précurseur de silice est catalysée en milieu basique.

Le protocole de synthèse de notre matériau est le suivant : 2,4g de CTAB se dissout dans 120ml d'eau distillée et laisser sous agitation jusqu'à avoir une solution limpide. Après dissolution complète de CTAB, on ajoute 8ml de NH_4OH , puis 10ml de TEOS goutte à goutte jusqu'à avoir une solution blanchâtre. Le mélange est lassé par la suite sous agitation pendant 2 heures puis mis dans un autoclave et placé à l'étuve sous 100°C pendant 72 heures, c'est la phase de consolidation appelée aussi, vieillissement ou murissement. Le solide formé est par la suite recueilli, lavé plusieurs fois à l'eau distillée puis séché à 100°C sous air pendant 48 heures.

L'élimination de l'agent structurant (tensioactif) est effectuée par calcination à 500°C , avec une augmentation progressive de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ suivie d'un palier à 500°C pendant 2 heures.

Le protocole de base de la synthèse du MCM-41 est schématisé par la figure (III-1) ci-après:

Figure (III-1): Schéma général du protocole de base de la synthèse de silice mésoporeuse de type MCM-41

III-2 ADSORPTION DE L'ACIDE BENZOÏQUE SUR LE MCM-41 :

L'objectif de cette partie est de décrire le processus d'adsorption de l'acide benzoïque sur la MCM-41 calciné et non calciné en étudiant les différents paramètres tels que la cinétique d'adsorption, les isothermes, la modélisation de l'adsorption, l'effet de la température et l'effet du pH.

Les essais ont été réalisés dans un agitateur secoueur linéaire à la température ambiante du laboratoire (25°C), les échantillons ont été filtrés sur un papier filtre HA (0.45µm) et analysés par spectroscopie d'absorption moléculaire UV.

Il est à noter que les mêmes conditions opératoires sont appliquées pour les deux échantillons (MCM-41 calcinée et MCM-41 non calcinée).

III-2-1 Cinétique d'adsorption :

L'étude de la cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre, il s'agit du temps à partir duquel la concentration de soluté n'évolue pas.

Dans un l'agitateur secoueur est placées une série de flacons sombres dans lesquels on introduit **0.1g** d'adsorbant, **40ml** de solution d'acide benzoïque de concentration **80mg/L**. Les prélèvements se sont effectués à des intervalles de temps compris entre 5 et 150 minutes. Ces échantillons seront ensuite filtrés et analysés par spectroscopie d'absorption moléculaire UV.

III-2-2 Isothermes d'adsorption :

Les essais ont été réalisés pour différentes concentrations initiales d'acide benzoïque (**5, 10, 15, 20, 40, 60, 80 et 100 mg/l**) mises en contact avec **0.1g** d'adsorbant pendant un temps de **120 minutes** au bout duquel l'équilibre est supposé atteint. Les volumes des solutions est de **40ml** et les essais sont soumis aux mêmes conditions de température et de pH que la cinétique.

L'isotherme d'adsorption est une représentation graphique de la variation de la quantité adsorbée et la concentration d'acide benzoïque à l'équilibre selon la relation (III-1) :

$$Q_e = (C_0 - C_e) \cdot V/m \quad (\text{III-1})$$

Avec : Q_e : quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en ($mg \cdot g^{-1}$).

C_e : concentration du métal à l'équilibre dans la solution en ($mg \cdot L^{-1}$).

V : volume de la solution (L).

m : masse de l'adsorbant (g).

III-2-3 Modélisation de l'isotherme d'adsorption :

Cette partie consiste à exprimer les résultats d'adsorption obtenus, à l'aide des modèles mathématiques de LANGMUIR et de FREUNDLICH afin de déterminer le modèle le plus adapté à notre cas. Les équations mathématiques de chacun de ces modèles seront exprimées et discutées dans le chapitre IV.

III-2-4 Thermodynamique d'adsorption :

Dans cette partie nous avons étudié l'effet de la température sur la capacité d'adsorption et de déterminer la chaleur d'adsorption mise en jeu à partir de l'équation de VAN'T HOFF.

$$\ln \frac{Q_e}{C_e} = - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} + C \quad (\text{III-2})$$

Avec : Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre ($mg \cdot g^{-1}$)

C_e : concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L)

ΔH : variation de l'enthalpie d'adsorption ($KJ \cdot mole^{-1}$)

R : constante des gaz parfait (valeur usuelle : $8.314 J/^\circ K \cdot mole$)

T : température absolue ($^\circ K$)

C : constante

La chaleur d'adsorption Q_{ads} est définie comme étant l'opposé de la variation de l'enthalpie ΔH soit : $Q_{ads} = - \Delta H_{ads}$.

Les essais ont été réalisés dans des flacons sombres dans lesquels on introduit **0.1g** d'adsorbant et **40ml** de solution d'acide benzoïque de concentration **80mg/L**. Les flacons sont mis dans un bain marie placé sur une plaque chauffante et agité à l'aide d'un barreau magnétique pendant un temps de contact de **120 minutes**.

Les températures ont été fixées à 25°C, 40°C et 50°C et les échantillons sont ensuite filtrés et analysés par spectroscopie d'absorption moléculaire UV.

III-2-5 Effet du pH :

Cette partie du travail consiste étudier l'effet du pH du milieu sur la capacité d'adsorption du matériau. Les essais d'adsorption ont été réalisés à température ambiante (25°C) dans un agitateur secoueur linéaire dans les mêmes conditions de masse d'adsorbant, temps de contact, concentration et volume de la solution d'acide benzoïque.

Le pH initial de la solution d'acide benzoïque de concentration 80 mg/L est **3.5**, à partir de laquelle d'autres solutions à différents pH ont été préparées en utilisant des solutions d'acide chlorhydrique (HCl) et de soude caustique (NaOH). Les tests d'adsorption ont été effectués à **pH=2, pH=6, et pH=8**.

Ce dernier chapitre regroupe les différents résultats de caractérisation des matériaux synthétisés obtenus notamment par les techniques d'analyses DRX, MEB et BET ainsi que les résultats relatifs à leur utilisation dans l'adsorption de l'acide benzoïque.

IV-1 CARACTERISATION DE MCM-41:

IV-1-1 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) :

Le diffractogramme des rayons X aux bas angles ($2\theta = 0$ à 7°) sur poudre de MCM-41 est représenté sur la figure (IV-1) :

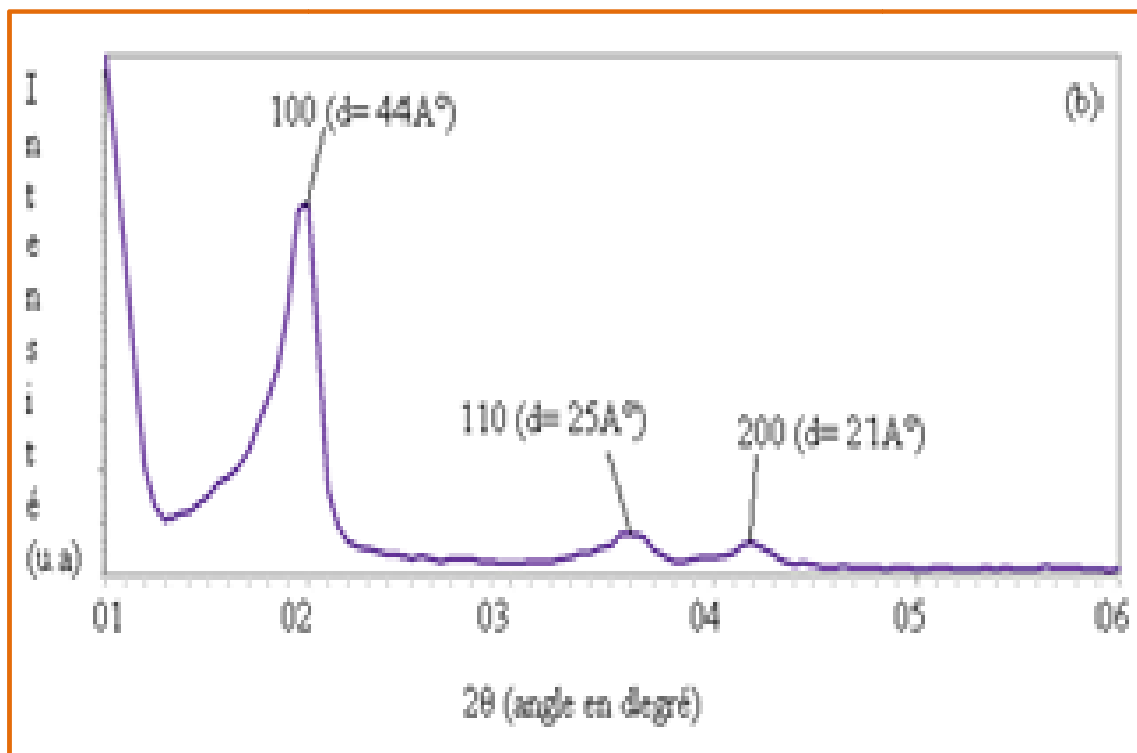


Figure (IV-1): Diffractogramme des rayons X sur poudre de MCM-41

L'examen du spectre DRX confirme que le matériau possède une structure bien ordonnée avec la présence d'un pic intense attribué à la réflexion (100) et deux faibles pics attribués aux réflexions (110) et (200). Les réflexions observées s'indexent facilement dans une maille associée à l'arrangement 2D hexagonal des pores (groupe de symétrie $p6mm$).

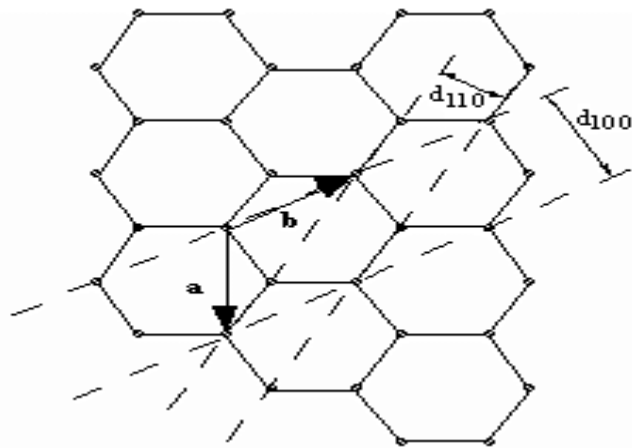


Figure (IV-2): Schématisation de l'arrangement des pores 2D hexagonal

Sachant que la distance d_{100} est déterminée à partir de la relation de Bragg : $2d_{100}\sin\theta=n\lambda$, le paramètre de maille a_0 est donné par l'équation suivante :

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$$

Les paramètres de maille de la MCM-41 donnés par DRX sont représentés sur le tableau IV-1

Tableau IV-1 : Paramètres de maille de la MCM-41 donnés par DRX

$d(100)$	$d(110)$	$d(200)$	a_0
42 Å	25 Å	21 Å	48 Å

IV-1-2 Porosimétrie par adsorption/désorption de l'azote à 77°K (analyse BET) :

L'isotherme d'adsorption/désorption de l'azote à 77°K permet de déterminer les propriétés texturales du matériau poreux tel que la taille des pores, la surface spécifique et le volume poreux.

La figure (VI-3) représente l'isotherme d'adsorption/désorption de l'azote à 77°K pour la MCM-41. L'isotherme est de **type IV** et présente une longue hystérésis de **type H₁** (selon la classification de l'IUPAC) située dans l'intervalle de pression partielle d'azote $0,4 < P/P^0 < 0,8$.

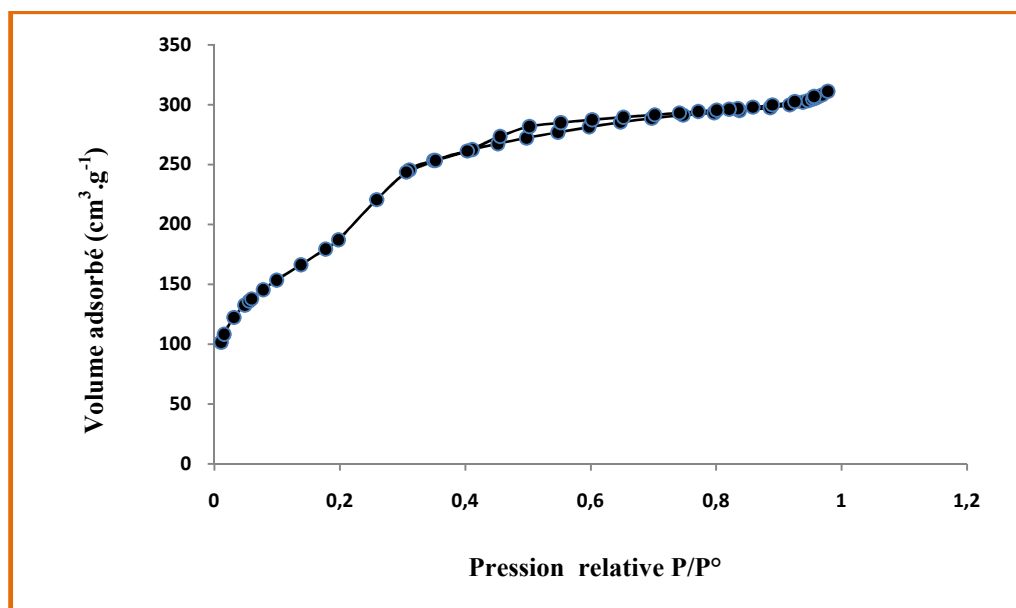


Figure (IV-3): Isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77 °K pour la MCM-41

L'isotherme d'adsorption/désorption de l'azote montre une variation linéaire du volume adsorbé avec la pression relative de l'azote aux basses pressions ($P/P^0 < 0,4$), ceci correspond à la formation de la monocouche du fluide jusqu'à sa pression de condensation qui se traduit par une augmentation plus au moins rapide du volume adsorbé entre 0,4 et 0,8 en P/P^0 caractéristique de la condensation capillaire de l'azote à l'intérieur des mésopores. Un plateau final avec une faible inclinaison à des pressions relatives élevées, correspondant à l'adsorption sur la surface externe.

Les valeurs des propriétés texturales sont obtenues par analyse mathématique de l'isotherme d'adsorption. L'équation de Brunauer Emmet et Teller (BET) donne accès à la valeur de la surface spécifique et la méthode de Barrett, Joyner & Halenda (BJH) [46] permet d'obtenir la taille de pores.

Le tableau IV-2 reprend les différentes valeurs de surface spécifique et taille de pores obtenues.

Tableau IV-2 : Propriétés texturales de la MCM-41 synthétisé

Echantillon	Surface spécifique (m^2/g)	Diamètre de pores (nm)
MCM-41	670	3.9

IV-1-3 Caractérisation par microscopie électronique à balayage :

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

Le microscope électronique à balayage utilise un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon.

L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique.

Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la typographie de l'échantillon et de fournir une image en relief.

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) a été utilisée dans le seul but d'examiner la morphologie des matériaux utilisés. Les images de microscopie électronique à balayage obtenues par diffusion des électrons secondaires à une échelle d'environ 10 et 200 μm et à différent mode de résolution sont présentées dans la figure (IV-4) ci-après.

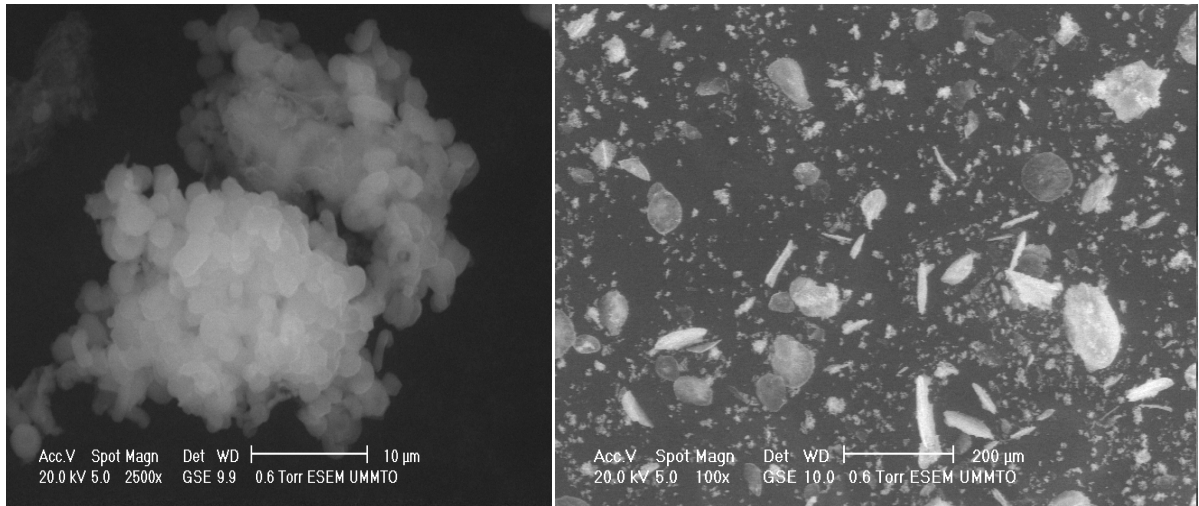


Figure (IV-4): Microscopie électronique à balayage du matériau MCMC-41 calciné

La caractérisation au MEB a été utilisée notamment pour examiner la morphologie du support étudié. A ce titre, le matériau MCM-41 calciné semble avoir une morphologie régulière et ordonnée avec une structure organisée homogène et il présente une distribution assez homogène du point de vue de sa granulométrie.

IV-2 ADSORPTION DE L'ACIDE BENZOÏQUE SUR LA MCM-41 NON CALCINÉE**IV-2-1 CINÉTIQUE D'ADSORPTION:**

L'étude de la cinétique d'adsorption consiste à décrire les vitesses d'adsorption et de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Il s'agit du temps à partir duquel la concentration résiduelle de l'adsorbat n'évolue pas. Pour cela le taux de rétention au temps t est donné par la relation suivante :

$$R(\%) = (C_0 - C_r) \cdot \frac{100}{C_0} \quad (\text{IV-1})$$

Avec : R : rendement d'adsorption

C_0 : concentration initiale de l'acide benzoïque (mg/L)

C_r : concentration résiduelle de l'acide benzoïque au temps t (mg/L)

Les résultats obtenus, illustrés sur la figure (IV-5), montrent que l'équilibre est atteint au bout de 50 minutes de contact.

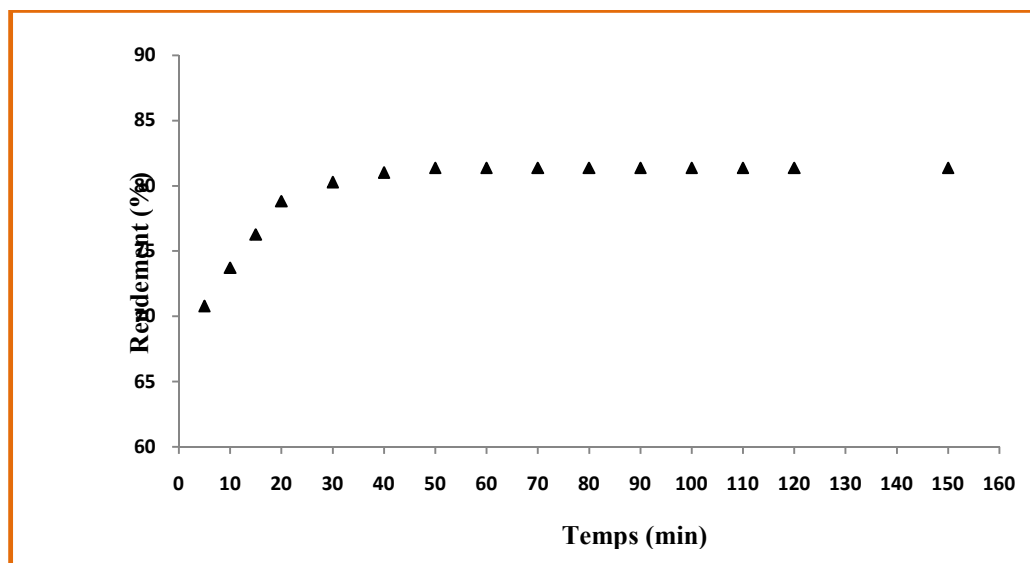


Figure (IV-5): Cinétique d'adsorption de l'acide benzoïque sur la MCM-41 non calciné

Le processus est caractérisé par trois principales étapes :

Etape I : adsorption rapide et importante dans les 5 premières minutes où le rendement d'adsorption est atteint 70.8%. Cette étape correspond à la formation de la première couche sur la matrice poreuse initialement libre.

Etape II : adsorption lente au-delà de 5 minutes due au transfert intra particulaire qui est l'étape déterminante de la vitesse globale du processus d'adsorption.

Etape III : adsorption quasi nulle au-delà de 30min correspondant à un taux de recouvrement important dont le nombre de sites libre diminue considérablement. En conséquence, la vitesse d'adsorption se ralentit jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint dont le rendement d'adsorption est maximale et égale à **81.4%** avec $Q_e=26.04 \text{ mg.g}^{-1}$ (quantité adsorbée par g d'adsorbant).

IV-2-1-1 Modélisation de la cinétique d'adsorption :

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

1- Modèle cinétique de pseudo premier ordre :

Ce modèle est décrit par l'équation (IV-2), il est généralement applicable durant les 40 premières minutes du phénomène d'adsorption en phase solide.

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \text{Log}Q_e - \frac{k_1 \cdot t}{2.303} \quad (\text{IV-2})$$

Avec 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 $\text{Log}(Q_e - Q_t) = f(t)$ illustrée par la figure (IV-6).

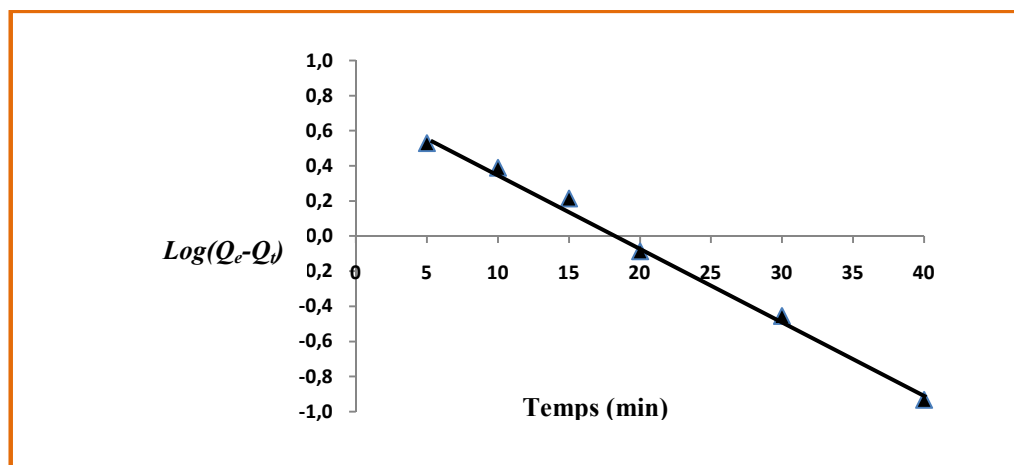


Figure (IV-6): Modèle cinétique de pseudo premier ordre

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 $R^2 = 0.9799$ et une constante de vitesse k_1 de l'ordre de 0.09787 min^{-1} .

2- Modèle cinétique de pseudo second ordre :

Ce modèle représenté par l'équation (IV-3) est généralement utilisé pour décrire le phénomène d'adsorption de type chimisorption.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{IV-3})$$

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 (IV-3) donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (\text{IV-4})$$

La constante de vitesse k_2 et la quantité d'acide benzoïque adsorbée à l'équilibre peuvent être déterminées graphiquement en traçant la courbe $t/Q_t = f(t)$ à partir de l'équation (IV-4), représentative de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre.

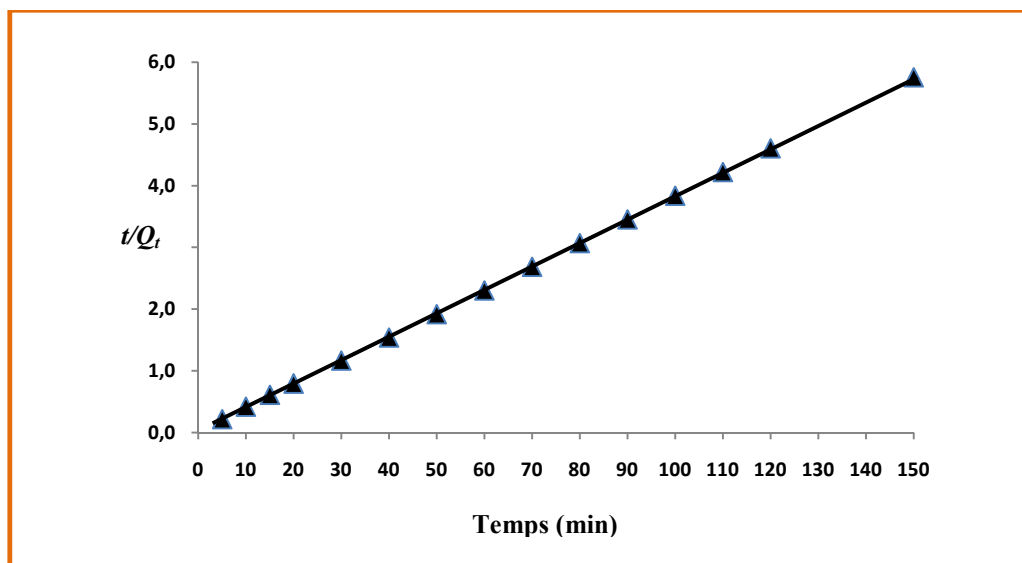


Figure (IV-7): Modèle cinétique de pseudo second ordre

Les résultats obtenus pour ce modèle représentés par la figure (IV-7) montre 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 $k_2=0.02892 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

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

Tableau IV-3 : Constantes cinétiques de l'adsorption de l'acide benzoïque sur le MCM-41 non calciné

Modèle de pseudo premier ordre	$K_1 (\text{min}^{-1})$	0.09787
	$Q_e (\text{mg.g}^{-1})$	5.754
	R^2	0.9799
Modèle de pseudo second ordre	$K_2 (\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1})$	0.02892
	$Q_e (\text{mg.g}^{-1})$	26.29
	R^2	0.999

D'après les résultats indiqués sur le tableau (IV-3) nous remarquons que le modèle cinétique de pseudo second ordre est mieux adapté à décrire la cinétique d'adsorption avec un bon coefficient de corrélation $R^2=0.999$. Il faut noter que la quantité d'acide benzoïque adsorbée à l'équilibre obtenue par ce modèle ($Q_e=26.29 \text{ mg.g}^{-1}$) est tout à fait en accord avec sa valeur expérimentale ($Q_e=26.04 \text{ mg.g}^{-1}$).

IV-2-2 DETERMINATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION :

Les isothermes d'adsorption permettent de déterminer les capacités maximales d'adsorption pour différentes concentrations initiales d'acide benzoïque. Ils sont obtenus par la représentation graphique de la variation de la quantité d'acide benzoïque adsorbée $Q_e (\text{mg/g d'adsorbant})$ et la concentration de l'acide benzoïque à l'équilibre $C_e (\text{mg/l})$. Les résultats sont illustrés sur la figure (IV-8) ci-après.

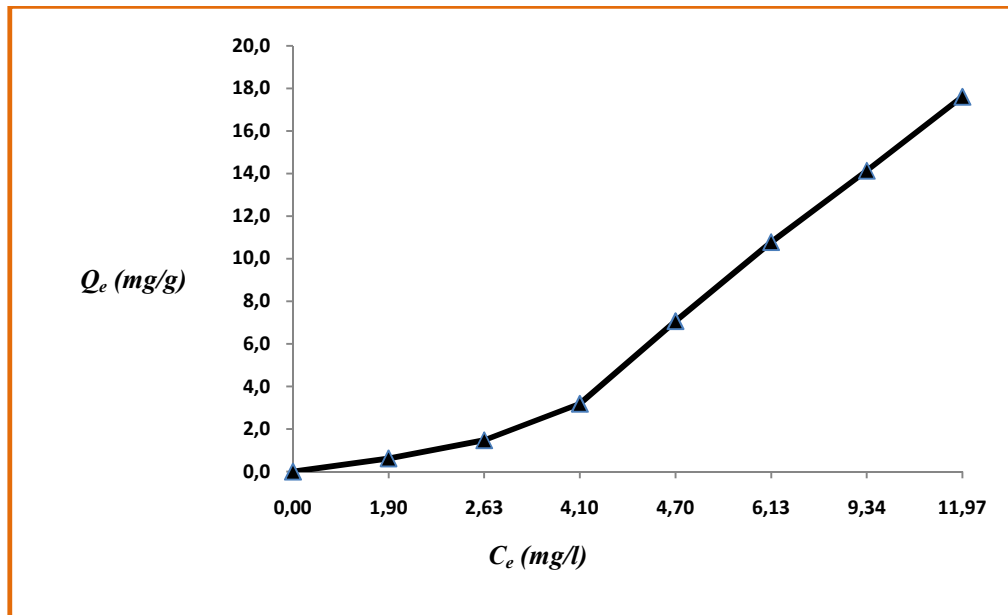


Figure (IV-8): Isotherme d'adsorption de l'acide benzoïque sur la MCM-41 non calcinée

Selon la classification de GILES, 1960 (Chapitre II), l'isotherme d'adsorption de l'acide benzoïque sur la MCM-41 correspond au **type S (figure II-1)** caractéristique des molécules organiques monofonctionnelles comportant des attractions intermoléculaires modérées. La forme de l'isotherme indique que la quantité de l'acide benzoïque adsorbée augmente avec la concentration initiale de la solution.

Ce comportement est expliqué par la compétitivité sur les sites de fixation entre le soluté (acide benzoïque) et les molécules du solvant (eau). Cependant, la présence des chaînes alkyles de tensioactif (CTABr) augmente l'hydrophobicité du matériau et favorise la rétention des molécules d'acide benzoïque d'où la quantité adsorbée à l'équilibre (Q_e) augmente avec la concentration initiale de soluté. En outre, les attractions dues aux forces de VAN DER WAALS entre les molécules du soluté adsorbées sur la première couche et les autres molécules en solution conduisent à la formation d'autres couches.

IV-2-2-1 Modélisation de l'isotherme d'adsorption :

L'isotherme d'adsorption est décrite mathématiquement en appliquant le modèle empirique de FREUNDLICH et le modèle de LANGMUIR qui sont décrits dans le chapitre II.

1- Modèle empirique de FREUNDLICH :

L'équation caractéristique de ce modèle est donnée par :

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{IV-5})$$

L'équation (IV-5) peut être transformée en forme linéaire, donnant :

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{IV-6})$$

La détermination de K_F et n est réalisée graphiquement à partir de la courbe $\log Q_e = f(\log C_e)$ illustré sur la figure (IV-9).

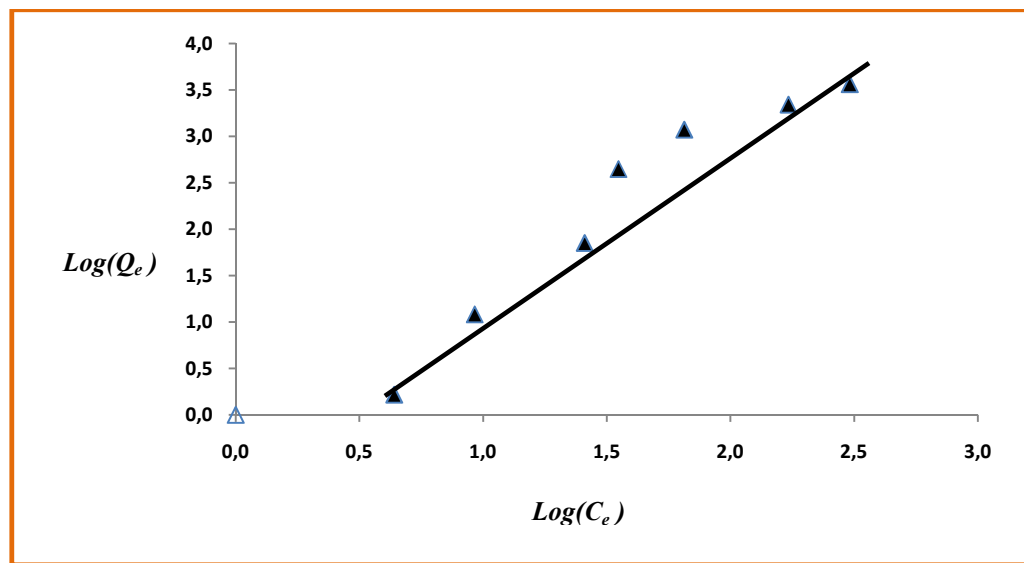


Figure (IV-9): Forme linéaire [$\log Q_e = f(\log C_e)$] de l'isotherme empirique de FREUNDLICH

Le modèle de FREUNDLICH semble parfaitement adapté à l'adsorption de l'acide benzoïque sur la MCM-41 non calciné, avec un paramètre de corrélation très proche de 1 égale **0.9798** et une constante $K_F=0.0891$ (constante de FREUNDLICH).

Le paramètre $1/n$ est supérieure à 1 et égale **1.956**, cela justifie la forme de l'isotherme d'adsorption et montre clairement qu'il s'agit de **type S** (Chapitre II, GILES, 1986) caractérisant les molécules organiques monofonctionnelles comportant des attractions intermoléculaires modérées.

2- Modèle de LANGMUIR :

Ce modèle est décrit par la relation suivante :

$$Q_e = Q_m \left[K_L \cdot \frac{C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \right] \quad (\text{IV-7})$$

La forme linéaire de l'équation (IV-7) représentée par la relation (IV-8) permet de déterminer les paramètres d'équilibre de LANGMUIR K_L et Q_m :

$$1/Q_e = [(1/Q_m K_L) \cdot (1/C_e) + (1/Q_m)] \quad (\text{IV-8})$$

La courbe $1/Q_e=f(1/C_e)$ obtenue est illustrée sur la figure (IV-10) :

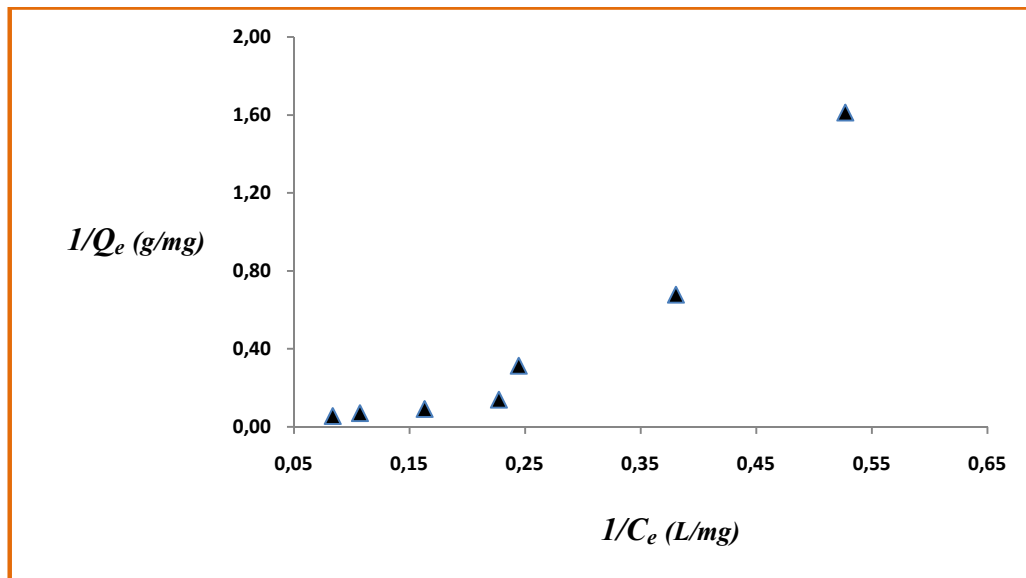


Figure (IV-10): Forme linéaire $[1/Q_e=f(1/C_e)]$ de l'isotherme de LANGMUIR

Les valeurs obtenues pour l'équation de linéarité du modèle de LANGMUIR $[1/Q_e=f(1/C_e)]$ illustrées sur la figure (IV-10) donnent un nuage de point dispersés ne représentant pas une variation linéaire. Ces résultats donc, montrent clairement qu'une meilleure corrélation est obtenue pour le modèle de FREUDNLICH par rapport à celle de LANGMUIR. Cela nous permet de conclure que le modèle empirique de FREUDNLICH est le mieux adapté à la modélisation de l'adsorption de l'acide benzoïque sur la MCM-41 non calcinée.

Les paramètres obtenus pour l'isotherme d'adsorption de FREUNDLICH sont récapitulés dans le tableau suivant :

Tableau IV-4 : Paramètres des isothermes de FREUNDLICH et LANGMUIR pour l'adsorption de l'acide benzoïque sur la MCM-41 non calcinée

FREUDLICH	$K_F (L.g^{-1})$	0.0891
	$1/n$	1.956
	R^2	0.9798

IV-2-3 THERMODYNAMIQUE D'ADSORPTION :

L'adsorption de molécules d'un gaz ou d'un liquide sur la surface de l'adsorbant se traduit par la diminution de l'énergie libre de cette dernière. La figure (IV-11) montre la variation de la quantité adsorbée de l'acide benzoïque en fonction de la température du milieu.

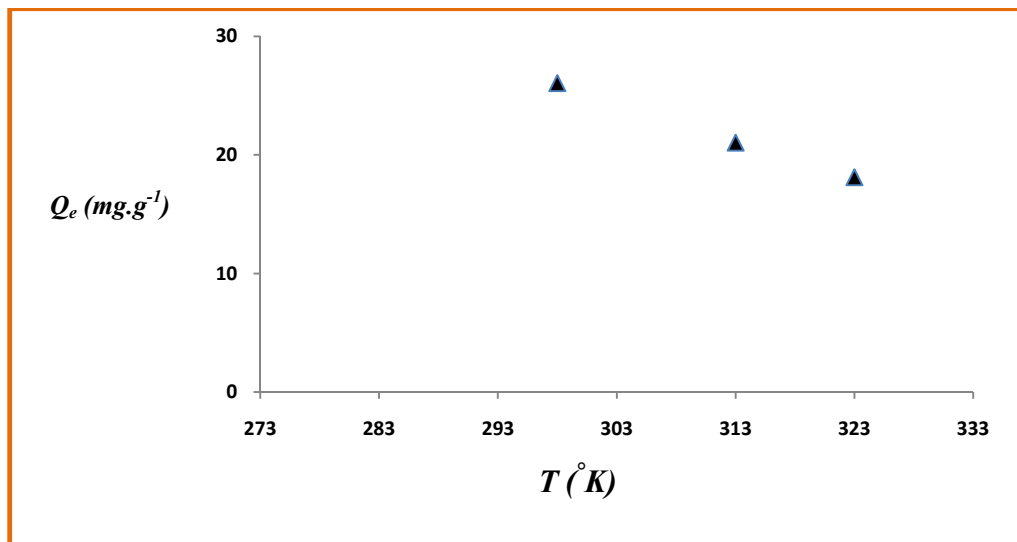


Figure (IV-11): Variation de la quantité adsorbée en fonction de la température

La courbe $Q_e=f(T)$ montre que la capacité d'adsorption de l'acide benzoïque sur la MCM-41 diminue avec l'augmentation de la température ce qui indique que le processus d'adsorption était exothermique.

La variation de l'enthalpie d'adsorption peut être déterminée graphiquement à partir de l'équation de VAN'T HOFF.

$$\ln \frac{Q_e}{C_e} = - \frac{\Delta H}{RT} + C \quad (\text{IV-9})$$

Avec : Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre ($mg.g^{-1}$)

C_e : concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L)

ΔH : variation de l'enthalpie d'adsorption ($KJ.mole^{-1}$)

R : constante des gaz parfait (valeur usuelle : $8.314 J^{\circ}K.mole$)

T : température absolue ($^{\circ}K$)

C : constante

La courbe $\ln Q_e/C_e = f(1/T)$ est illustrée sur la figure (IV-12).

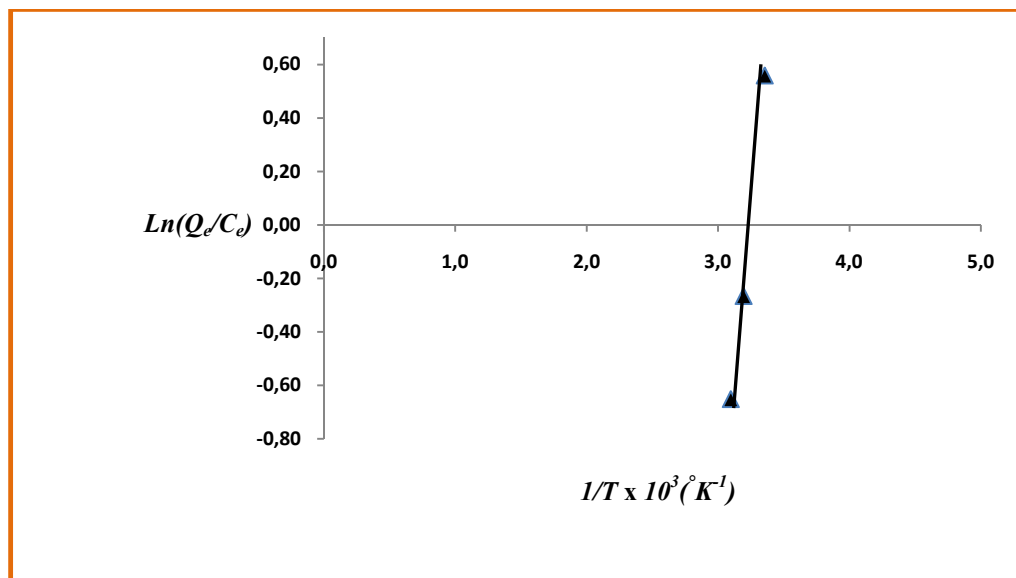


Figure (IV-12): Equation de VAN'T HOFF $\ln(Q_e/C_e)=f(1/T)$

La variation globale de l'énergie libre ainsi que l'entropie d'adsorption peuvent se calculer selon les relations (IV-10) et (IV-11) :

$$\Delta G = RT \ln(C_0/C_e) \quad (\text{IV-10})$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T \quad (\text{IV-11})$$

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (IV-5)

Tableau IV-5 : Propriétés thermodynamiques de l'adsorption de l'acide benzoïque sur la MCM-41 non calcinée

$T (^{\circ}K)$	$\Delta H (KJ.mole^{-1})$	$\Delta G (KJ.mole^{-1})$	$\Delta S (J.mole^{-1}.^{\circ}K)$
298	-38.73	-4.165	-116.090
313		-2.783	-114.942
323		-2.239	-113.068

La variation de l'enthalpie d'adsorption ΔH est de l'ordre de $-38.73 KJ.mole^{-1}$, ce qui indique que le processus d'adsorption de l'acide benzoïque sur la MCM-41 est théoriquement exothermique justifiant la diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température.

Néanmoins, la faible valeur de la chaleur d'adsorption obtenue laisse à dire que l'adsorption de l'acide benzoïque sur la MCM-41 est un processus spontané de nature physique (physisorption) mettant en jeu des forces électrostatiques déterminées par les propriétés chimiques de la surface de l'adsorbant d'une part et la molécule de l'adsorbat d'autre part.

La présence des chaînes alkyles de CTABr augmente l'hydrophobicité de l'adsorbant en donnant lieu à des interactions avec le noyau benzénique et le groupement carboxyles (-COOH) peut former une liaison donneur-accepteur avec le groupement silanol (-Si-OH) présent sur la surface du matériau. Dans ces conditions là, l'augmentation de la température tend à affaiblir les forces régies par ces interactions ce qui se traduit par une diminution de la capacité d'adsorption.

IV-2-4 EFFET DU pH :

En pratique un effluent peut contenir plusieurs contaminants ce qui influe sur son pH, d'où l'intérêt d'étudier la rétention de l'acide benzoïque sur la MCM-41 en fonction du pH de la solution.

Donc, et afin d'évaluer l'effet de ce paramètre des tests d'adsorption ont été réalisés à différents points de pH (*pH 2*, *pH 3.5*, *pH 6* et *pH 8*). Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure (IV-13).

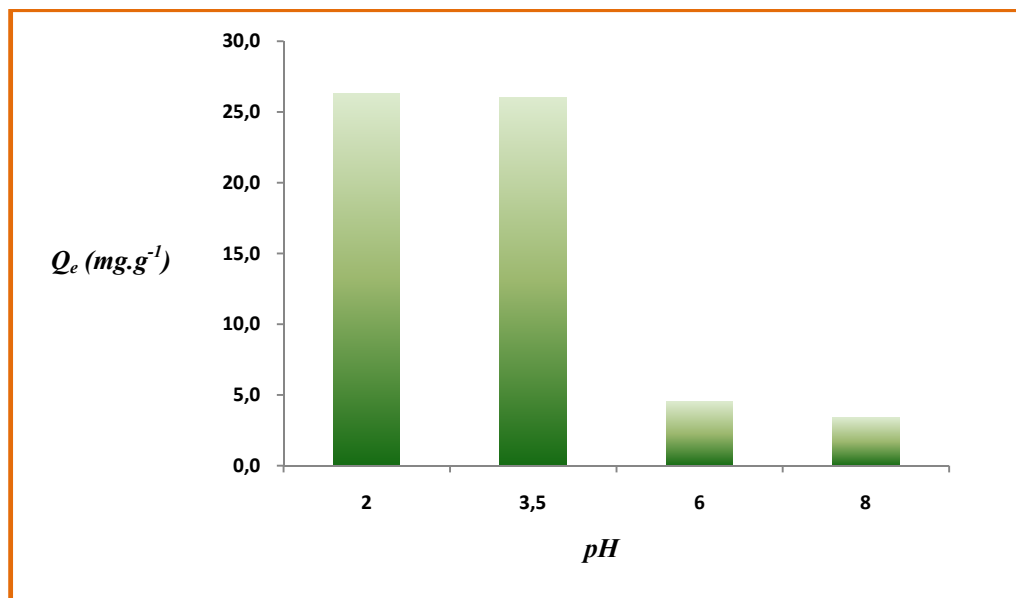


Figure (IV-13): Effet du pH sur l'adsorption de l'acide benzoïque sur la MCM-41 non calcinée

La surface de l'adsorbant est largement affectée par le pH du milieu en changeant sa polarisation [Poncelet et al. 1991], l'état d'ionisation des molécules organiques ionisables est aussi influencé par le pH.

La figure (IV-13) montre que la capacité d'adsorption de l'acide benzoïque sur la MCM-41 est significativement réduite en augmentant le pH de la solution, elle est passée de $26.04 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ pour un $\text{pH}=3.5$ à $3.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ pour un $\text{pH}=8$.

Il faut noter que la polarisation de la surface de l'adsorbant est fonction du pH de la solution et du point isoélectrique du solide (MCM-41~6,2). D'autre part, selon le pH, l'acide benzoïque peut prendre deux formes : sa forme non chargée si le $\text{pH} < \text{pKa}$ (4,2) et une forme anionique ; carboxylate ($-\text{COOH}^-$) au $\text{pH} > \text{pKa}$.

Pour les $\text{pH} > \text{pKa}$ ($\text{pH } 6$ et $\text{pH } 8$), la capacité d'adsorption diminue significativement. Cela peut être dû à l'ionisation des groupements silanol (Si-OH) et la formation de groupements donneurs de charges négatives sur la surface du solide selon l'équilibre suivant : $\text{Si-OH} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Si-O}^- + \text{H}_2\text{O}$ (figure IV-14 (a)). La présence du groupement Si-O^- sur la surface ionisée du matériau conduit au développement de forces de répulsion vis-à-vis le groupement carboxylate ($-\text{COO}^-$) qui est l'espèce la plus dominante.

Dans le cas du $\text{pH} < \text{pKa}$ ($\text{pH } 3.5$ et $\text{pH } 2$), l'acide benzoïque se trouve à son état moléculaire. Cependant, il peut y avoir une protonation du groupement silanol ; $\text{Si-OH} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Si-OH}_2^+$ (figure IV-14 (b)), la surface du solide est donc, chargée positivement ce qui se traduit par de fortes interactions entre le groupement Si-OH_2^+ et le groupement carboxyle ($-\text{COOH}$). Cela est totalement en accord avec les résultats obtenus, la capacité d'adsorption est donc plus élevée.

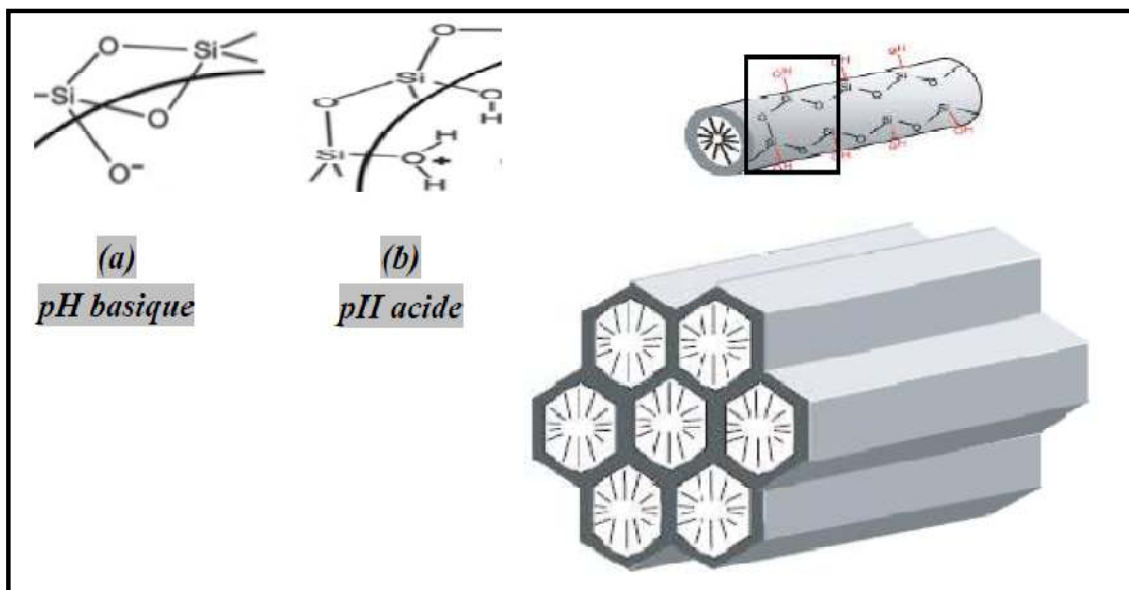


Figure (IV-14): Schéma simplifié de la MCM-41 [30]

IV-3 ADSORPTION DE L'ACIDE BENZOÏQUE SUR LA MCM-41 CALCINÉE :

Les résultats obtenus pour l'adsorption de l'acide benzoïque sur la MCM-41 calcinée pour différentes concentrations initiales de soluté sont représentés par la figure (IV-15) suivante :

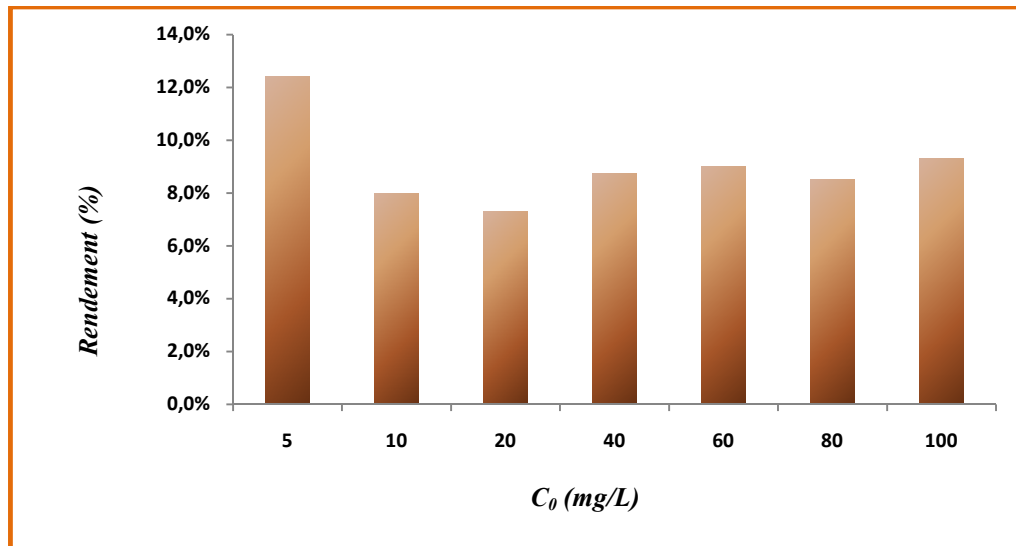


Figure (IV-15): Adsorption de l'acide benzoïque sur la MCM-41 calcinée

Comme le montre la figure (IV-15), le rendement d'adsorption varie entre **7.3%** et **9.3%** pour les concentrations supérieures à **10 mg/L**. Ces valeurs sont nettement inférieures à celles obtenues avec la MCM-41 non calcinée où le rendement a atteint **81.4%** pour une concentration initiale en acide benzoïque égale à **80 mg/L**.

L'étude cinétique ainsi que la détermination des isothermes d'adsorption n'a pas pu être réalisées vue les faibles valeurs obtenues du rendement d'adsorption.

Ce résultat indique que les mécanismes d'adsorption des deux matériaux sont différents et montre clairement l'influence de l'hydrophobicité de la surface sur la capacité d'adsorption des molécules organiques en solution aqueuse. La présence des Template (chaîne d'alkyle) du tensioactif sur la surface poreuse augmente significativement le pouvoir adsorbant de la MCM-41 vis-à-vis l'acide benzoïque en donnant lieu à des interactions hydrophobiques avec le noyau aromatique.

Cependant, selon ZHOU et al. 2011 [25], la MCM-41 non calcinée est caractérisée par une faible surface spécifique par rapport à celle pour la MCM-41 calcinée. Cela est dû à la présence des chaînes hydrocarbonées du tensioactif, à travers lesquelles, les chemins d'accessibilité ainsi que la diffusion de molécules de soluté seront bien limités. Dans ces conditions, le processus d'adsorption est donc supposé avoir lieu sur la surface couverte par ces molécules du tensioactif.

INTRODUCTION:

Les produits benzoïques ont pour origine une pollution industrielle (synthèse chimique, usines de pétrochimie, raffineries, papeteries...etc.) ou par dégradation des insecticides. La présence de ces composés dans les eaux naturelles, constitue une grande menace pour la santé humaine et la vie aquatique [1].

Plusieurs procédés sont mis en œuvre pour l'élimination de ces polluants dans les eaux de rejet industrielles tels que l'adsorption, la coagulation, l'oxydation chimique et la séparation par membrane. L'adsorption est particulièrement, la plus utilisée dans ce domaine [2].

En outre, une grande variété d'adsorbants, tel que le charbon actif, les zéolithes et les argiles, (kaolinite) ont fait l'objet de plusieurs études dans le but de mettre en évidence leur efficacité à éliminer les dérivées benzéniques contenus dans les effluents industriels [3].

Les zéolithes qui constituaient une alternative pour le charbon actif en raison de la force et la nature de leurs sites actifs, leur porosité contrôlable, leurs surfaces spécifiques élevées et leur grande résistance à l'empoisonnement par le CO₂ et H₂O.

Le principal inconvénient des zéolithes est la faible ouverture des pores (micropores généralement <1nm) par rapport à la taille et la complexité des polluants organiques, qui entraîne notamment les limitations diffusionnelles et obstruction des pores.

De nombreuses recherches se sont donc orientées à l'élaboration de nouveaux matériaux de taille de pores plus larges (mésopores) afin que la diffusion ne soit pas un facteur limitatif.

L'équipe de Mobile (Kserge et al. 1992) a réussi à synthétiser une série de matériaux mésoporeux ordonnés à base de silice, appelés M41S, avec des tailles de pores ajustables entre 2 et 10nm et des surfaces spécifiques de plusieurs centaines de m². La technique de préparation a été inspiré du mécanisme par voie sol-gel des zéolithes et elle est basée sur l'assemblage coopératif d'une phase inorganique et une phase organique constituée de micelles de tensioactif pour générer des pores organisés de plus grande taille [4]. La phase organique (tensioactif) jouant le rôle d'agent structurant est ensuite éliminée par un traitement thermique (calcination) afin de libérer la porosité et ne conserver que le squelette silicique.

La MCM-41, largement connue, est le premier matériau obtenu, avec des pores de 2 à 4nm de diamètre organisés à longue distance dans le matériau [5]. La famille des MCM-41 a été la plus étudiée du fait de la facilité de mise en œuvre des synthèses, de la variété et de la stabilité des solides correspondants.

L'utilisation des matériaux mésoporeux à base de silice de type MCM-41 comme adsorbant, offre beaucoup d'avantages en raison de diamètre de pores plus large (2 à 10nm), un volume poreux important, une grande surface spécifique (allant jusqu'à 1000m²) et une structure organisée [6].

Le présent travail a pour objet, la synthèse et la caractérisation de matériau mésoporeux de type MCM-41 dans le but de mettre en évidence l'effet de l'agent structurant (tensioactif) sur les propriétés physicochimique de ce matériau ainsi que l'influence des paramètres expérimentaux (concentration, température et pH) sur le pouvoir adsorbant vis-à-vis le polluants utilisé (acide benzoïque). L'étude est clôturée par des modélisations cinétiques et thermodynamiques.

Les matériaux synthétisés sont analysés par la technique de diffraction des rayons X afin de déterminer leurs structures atomiques, et par la méthode d'adsorption/désorption de gaz (méthode BET) pour la détermination de la porosité et la surface spécifique.

Le travail est divisé en trois parties ; la partie bibliographique qui reprend de manière détaillée les différents aspects présentés dans cette introduction, elle comporte deux principaux chapitres. Le premier chapitre est consacré aux matériaux mésostructurés, décrivant leurs mécanismes de synthèse, leurs propriétés physicochimiques et les techniques de caractérisations, notamment celles mises en œuvre dans le cadre de cette étude. Le deuxième chapitre évoque quelques aspects théoriques liés à l'adsorption ainsi que l'application des matériaux mésoporeux dans ce domaine pour l'élimination des polluants organiques.

La partie expérimentale qui consiste à exposer les protocoles de synthèse des adsorbants mésoporeux, les conditions opératoires des différentes techniques d'analyse, la méthodologie des tests d'adsorption et la discussion des résultats obtenus.

La troisième partie est une conclusion générale de ce travail.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]: H.Polat, M.Molva & M.Polat “Capacity & mechanism of phenol adsorption on lignite”, *Int.J.Miner.Process.*, 79, pp. 264-273 (2006).
- [2]: S.P.Kamble, P.A.Mangrulkar, A.K.Bansiwala & S.S.Rayalu “Adsorption of phenol & O-Chlorophenol on surface altered fly ash based molecular sieves” *Chem. Ing. J.*,138, pp. 73-83 (2008).
- [3]: Joumana Toufaily & al. “Functionalization of SBA-15 materials for the adsorption of phenols from aqueous solution” *Centr.Eur.J.Eng.* 3(1).pp. 126-134 (2013).
- [4]: Francois Fajula et Francisco Di Renzo “Contrôle de la porosité du micro aux mésoporeux”, *Actu. chim. Mai-Juin 2002 pp. 101-105.*
- [5]: E.Lippmaa, M.Magi, A.Samoson, G.Engelhardt & A.Grimmer, *J.Phys.Chem.*1984, 1518.
- [6]: X.S.Zhao, G.O.Lu & X.Hu “ Characterization of the structural & surface properties of chemically modified MCM-41 material” *Microporous Mesoporous Mater*, 41, pp.37-47 (2000).
- [7]: Gerard Ferey “Les nouveaux solides poreux ou les miracles des trous” *Actu.Chim. n : 304.* (Jan- 2007).
- [8]: Cheng Yu Lai “Mesoporous silica nano-materials Application in catalysis” *J.Thermodyn.*2013, 5 :1.
- [9]: X.S.Zhao, G.O.Lu, *J.Phys.Chem.B*, 1998, 102, 1556.
- [10]: A.Taguchi, F.schuth, *Microporous Mesoporous Mater*, 2005, 77, 1.
- [11]: Rafael Huirache & al. “SBA-15 as catalytic support for hydrodesulphurization catalysts- Review” *Materials* 2013, 6, 4139-4167.
- [12]: S.L.Burkett, S.D.Sims, S.Mann, *Chem, Commun.* 1996, 1367.
- [13]: T.Tatsumi, K.A.Koyano, Y.Tanaka, S.Nakata, *Stud. Surf. Sci. Catal*, 1998, 117, 143.
- [14]: R.Anwader, C.Palm, J.Stelzer, O.Groeger, G.Engelhardt, *Stud. Surf. Sci. Catal*, 1998, 117, 135.
- [15]: H.H.P.Yiu, P.A.Wright, N.P.Botting, *J. Mol. Catal. B-Enzym*, 2000, 10, 453.
- [16]: Taissier Benamor “Synthèse et caractérisation de silice mésoporeuse hydrophobe a porosité contrôlée”, Thèse de doctorat, Ecole doctorale de Jean Henry Lambert (ED 494).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [17] : Micha Rat Valdambri “Stabilité thermique et propriétés catalytiques des matériaux mésostructurés hybrides” Thèse de doctorat, Université LAVAL, QUEBEC, 2009.
- [18] : F.Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Froba, *Angewandte Chemie-International Edition* 2006, 45, 3216.
- [19]: Park, M., and Komarneni, S. *Microporous Mesoporous Mater.* (1998), 25, 75.
- [20] : Bernard Gauthier Manuel “Le silicium poreux”, *Act. Chim. Fev-Mars 2009*, n : 327-328.
- [21] : B.C.Nyamunda & al. “Hydrogen peroxide as an oxidant for organic reaction” *J. Atoms & Molecules* 3(1), 2013, 23-24.
- [22]: Bernard Coq et al. “Matériaux catalytiques et catalyse hétérogène”, *Act. Chim. Fev-Mars 2010*, n :338-339.
- [23] : Stephanie Pega “Développement et caractérisation de matériaux fonctionnels a base d'aluminosilicates micro et mésoporeux : application a la catalyse acide” Thèse de doctorat, Université de Pierre et Marie Curie-2008.
- [24] : M.Anbia, S.Amirmahmoodi “Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions used functionalized SBA-15 as a nano-sorbent” *Scientia Iranica C* (2011) 18 (3), 446-452.
- [25]: Xing Yang, Qingxin Guan, Wei Li “Effect of template in MCM-41 on the adsorption of aniline from aqueous solution” *J. Env. Manag.* 92 (2011) 2939-2943.
- [26]: Ling Fei & al. “Preparation of mesoporous silica supported Palladium Catalyst for Bio fuel Up-grade” *Journal of Nanotechnology*, Vol.2012, Art. ID 309093.
- [27]: P.Wuithier “Le pétrole, Raffinage et Pétrochimie” *IFP-1972*.
- [28]: Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS: Water treatment principles and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York. 1985.
- [29]: M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla, *Langmuir*, (1998), 14, 1880-1886.
- [30]: E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* (1951), 373, 73.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[31]: Wikipedia “Acide benzoïque”.

[32]: Codex Alimentarius, Liste SIN 2014-44.

[33]: Commission de santé et de sécurité de travail (CSST), Québec.

ANNEXE

Annexe 1:

Spectroscopie d'absorption moléculaire UV

Principe :

Lorsque la lumière constituée d'ondes électromagnétiques arrive sur un milieu homogène, une partie de cette lumière est réfléchiée, une autre est absorbée par le milieu et le reste est transmis. Le principe de la spectroscopie est de mesurer la quantité absorbée par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde reçue.

Loi de BEER-LAMBERT :

Lorsqu'un rayonnement monochromatique incident d'une intensité I_0 traverse le milieu homogène, on observe une absorption d'énergie de ce faisceau de sorte que l'intensité émergente I est plus faible. Cette absorption répond à la loi de BEER-LAMBERT selon la relation suivante :

$$A = \text{Log}(I_0/I) = K c l$$

A : absorbance

I : intensité du faisceau émergent

I_0 : intensité du faisceau incident

K : coefficient d'absorption dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ($l.cm^{-1}.g^{-1}$)

C : concentration massique du composé dosé

L : épaisseur de la cuve (cm)

Appareillage :

Le dosage de l'acide benzoïque a été effectué au niveau du laboratoire d'analyse physicochimique du département de chimie industrielle sur un spectrophotomètre UV-Visible SHIMADZU/UV-1700 Pharmaspec. Les cuves à échantillon sont en quartz ayant une forme rectangulaire de 1cm d'épaisseur et 5cm de longueur.

Le dosage de l'acide benzoïque a été réalisé dans le domaine de l'UV, à la longueur d'onde 223nm. La courbe d'étalonnage a été obtenue à partir de solutions diluées d'acide benzoïque (concentration varie entre 10^{-1} et 1 mg/L).

ANNEXE

Annexe 2:

Tableaux récapitulatifs des résultats d'adsorption

1- Tableau récapitulatif des résultats de la cinétique d'adsorption

$$C_0 = 80 \text{ mg/L}, V = 40 \text{ ml}, m_{MCM-41} = 0,1 \text{ g}$$

<i>Temps (min)</i>	<i>C_e (mg/L)</i>	<i>Q_e (mg.g⁻¹)</i>	<i>R%</i>
0	0.0	0.0	0.0
5	23.36	22.66	70.80
10	21.02	23.59	73.72
15	18.98	24.41	76.28
20	16.94	25.23	78.83
30	15.77	25.69	80.29
40	15.18	25.93	81.02
50	14.89	26.04	81.39
60	14.89	26.04	81.39
70	14.89	26.04	81.39
80	14.89	26.04	81.39
90	14.89	26.04	81.39
100	14.89	26.04	81.39
110	14.89	26.04	81.39
120	14.89	26.04	81.39
150	14.89	26.04	81.39

2- Tableaux récapitulatifs des résultats du modèle cinétique pseudo-premier ordre

$$C_0 = 80 \text{ mg/L}, V = 40 \text{ ml}, m_{MCM-41} = 0,1 \text{ g}$$

<i>Temps (min)</i>	<i>C_e (mg/L)</i>	<i>Q_e (mg.g⁻¹)</i>	<i>log (Q_e - Q_d)</i>
0	0.0	0.0	1.416
5	23.36	22.66	0.53
10	21.02	23.59	0.39
15	18.98	24.41	0.21
20	16.94	25.23	-0.09
30	15.77	25.69	-0.46
40	15.18	25.93	-0.93

ANNEXE

3- Tableaux récapitulatifs des résultats du modèle cinétique pseudo-second ordre

$$C_0 = 80 \text{ mg/L}, V = 40 \text{ ml}, m_{\text{MCM-4I}} = 0,1 \text{ g}$$

<i>Temps (min)</i>	<i>C_e (mg/L)</i>	<i>Q_e (mg.g⁻¹)</i>	<i>t/Q_t</i>
0	0.0	0.0	0.0
5	23.36	22.66	0.221
10	21.02	23.59	0.424
15	18.98	24.41	0.615
20	16.94	25.23	0.793
30	15.77	25.69	1.168
40	15.18	25.93	1.543
50	14.89	26.04	1.920
60	14.89	26.04	2.304
70	14.89	26.04	2.688
80	14.89	26.04	3.072
90	14.89	26.04	3.456
100	14.89	26.04	3.840
110	14.89	26.04	4.224
120	14.89	26.04	4.608
150	14.89	26.04	5.760

4- Tableaux récapitulatifs des résultats de l'isotherme d'adsorption

$$V = 40 \text{ ml}, m_{\text{MCM-4I}} = 0,1 \text{ g}$$

<i>C₀ (mg/L)</i>	<i>C_e (mg/L)</i>	<i>Q_e (mg.g⁻¹)</i>
0	0.0	0.0
5	1.90	1.24
10	2.63	2.95
20	4.10	6.36
40	4.70	14.12
60	6.13	21.55
80	9.34	28.26
100	11.97	35.21

ANNEXE

5- Tableaux récapitulatifs des résultats de l'isotherme de FREUNDLICH

$$V = 40 \text{ ml}, m_{\text{MCM-41}} = 0,1 \text{ g}$$

C_0 (ppm)	C_e (mg/L)	Q_e (mg.g ⁻¹)	$\text{Log}(C_e)$	$\text{Log}(Q_e)$
0	0.0	0.0		
5	1.90	0.62	0.64	0.22
10	2.63	1.47	0.97	1.08
20	4.10	3.18	1.41	1.85
40	4.70	7.06	1.55	2.65
60	6.13	10.77	1.81	3.07
80	9.34	14.13	2.23	3.34
100	11.97	17.61	2.48	3.56

6- Tableaux récapitulatifs des résultats de l'isotherme de LANGMUIR

$$V = 40 \text{ ml}, m_{\text{MCM-41}} = 0,1 \text{ g}$$

C_0 (ppm)	C_e (mg/L)	Q_e (mg.g ⁻¹)	$1/C_e$ (L/mg)	$1/Q_e$ (mg/g)
5	1.90	0.62	0.527	0.806
10	2.63	1.47	0.381	0.339
20	4.10	3.18	0.244	0.157
40	4.70	7.06	0.213	0.071
60	6.13	10.77	0.163	0.046
80	9.34	14.13	0.107	0.035
100	11.97	17.61	0.084	0.028

7- Tableau récapitulatif des résultats de la variation de Q_e en fonction de la température

$$C_0 = 80 \text{ mg/L}, V = 40 \text{ ml}, m_{\text{MCM-41}} = 0,1 \text{ g}$$

Température (°C)	C_e (mg/L)	Q_e (mg.g ⁻¹)
298	14.89	26.0
313	27.45	21.0
323	34.75	18.1

ANNEXE

8- Tableau récapitulatif de linéarité de l'équation de VAN'T HOFF

$$C_0 = 80 \text{ mg/L}, V = 40 \text{ ml}, m_{\text{MCM-41}} = 0,1 \text{ g}$$

Température (°C)	C_e (mg/L)	Q_e (mg.g ⁻¹)	$\ln(Q_e/C_e)$	$1/T$ (°K ⁻¹)
298	14.89	26.0	0.5589	3.355705
313	27.45	21.0	-0.2668	3.194888
323	34.75	18.1	-0.6522	3.095975

9- Tableau récapitulatif des résultats de l'effet du pH

$$C_0 = 80 \text{ mg/L}, V = 40 \text{ ml}, m_{\text{MCM-41}} = 0,1 \text{ g}$$

pH	C_e (mg/L)	Q_e (mg.g ⁻¹)
2	14.10	26.4
3.5	14.90	26.04
6	68.62	4.55
8	71.54	3.38

10- Tableau récapitulatif des résultats d'adsorption de l'acide benzoïque sur la MCM-41 calcinée

$$V = 40 \text{ ml}, m_{\text{MCM-41}} = 0,1 \text{ g}$$

C_0 (ppm)	C_e (mg/L)	Rendement
5	4.38	12.4%
10	9.2	8.0%
20	18.5	7.3%
40	36.5	8.8%
60	54.6	9.0%
80	73.2	8.5%
100	90.7	9.3%