

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

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Intitulé du mémoire

**Préparation des matériaux poreux siliciques à
partir de sources naturelles et
Application à l'adsorption**

Présenté par :

BOUCHERIT MERIEM

KOUADRI RIHAB

Encadré par :

M^{ME} : BOUCHENAFI-SAIB.N

2018/2019

ملخص

يمكن أن يؤدي استرجاع النفايات و إعادة استخدامها من المصادر الطبيعية إلى تحقيق و فوارت كبيرة في تركيب المواد من اجل التحضير مواد الهيكلية المتوسطة وبعدها سيلكون من العناصر الاساسية. الهدف من عملنا هو العثور على مصادر جديدة من السيليكات اقل تكلفة من تلك الموجودة .

تركز هذه الدراسة على تخليق المواد الميسوبورية التي تضمها عملية سول-جيل باستخدام المصادر الطبيعية الجزائرية مثل نخالة الشعير.

تم تحضير هذه المواد باستخدام مادة الفاعل بالسطح P123 البناء و سيليكات الصوديوم كمصدر للسيليكات تم الحصول عليها عن طريق النقش تليها المعالجة الحرارية من نخالة الشعير المحلية تميزت العينة الناتجة بتقنيات كيميائية فيزيائية مختلفة (حيد الاشعة السينية و فسفور النيتروجين) لتحديد الخواص التركيبية و النسيجية للمواد تظهر النتائج التي تم الحصول عليها مثل الايزوثرم من نوع التباطؤ من النوع الرابع و الانعكاس الاشعة السينية لتشابهها مع المصفوفات التي تم تصنيعها باستخدام مصادر السيليكات التقليدية . السطح المحدد من 633 م² / جم مع حجم المسام 0.8 سم³ / غرام ل. BIO-SBA-1

تم اختبار المواد المحضرة في امتصاص صبغة المثلين الزرقاء. تمت دراسة تأثير الأس الهيدروجيني ، وقد أظهرت دراسة حركية الامتزاز أنه بعد 50 دقيقة من التحريك يتم الوصول إلى توازن الامتزاز. أظهرت النتائج أن كان فعالا لامتصاص الصبغة.

نموذج (الدرجة الثانية الزائفة) هو النموذج الذي يصف حركية.

وصفت متساوي الحرارة متساوي الحرارة الامتزاز من صبغ على المواد ميسوبوريوس من قبل نموذج للسيليكا ونموذج

الكلمات المفتاحية: نخالة الشعير ، عمليات جل التربة ، حركيات الامتزاز ، الأيزوثرم ، أصباغ SBA-15 .

RESUME

La valorisation et la réutilisation des déchets des sources naturelles peuvent entraîner des économies significatives dans la synthèse des matériaux. Dans le but de préparer des matériaux méso-structurés, le silicium est un précurseur incontournable. L'objectif de notre travail s'inscrit dans la recherche de nouvelles sources de silice moins coûteuses que celles existantes.

Cette étude se concentre sur la synthèse des matériaux mésoporeux organisés, par le procédé sol-gel, en utilisant des sources naturelles algériennes tels que le son d'orge.

Ces matériaux ont été préparés en utilisant le tensioactif P123 pour la structuration, et du silicate de sodium comme une source de silice obtenue par une attaque chimique suivi d'un traitement thermique à partir du son d'orge local.

L'échantillon obtenu a été caractérisé par différentes techniques physicochimiques (diffraction des rayons X, la physisorption d'azote N_2) afin de déterminer les propriétés structurales et texturales des matériaux. Les résultats obtenus tel que l'isotherme d'adsorption de type IV avec hystérésis et la diffraction des rayons X pour les BIO-SBA-15 montre sa ressemblance avec les matrices synthétisés en utilisant des sources de silice classiques. La surface spécifique est de l'ordre de 633 m^2/g avec un volume poreux de 0.8 cm^3/g pour les BIO-SBA-15.

Le matériau préparé a été testé dans l'adsorption du colorant bleu de méthylène. L'influence d'effet du pH a été étudiée, l'étude de la cinétique d'adsorption a montré qu'après 50 min d'agitation l'équilibre d'adsorption est atteint. Les résultats montrent que BIO-SBA-15 a été efficace pour l'adsorption du colorant.

Le modèle (pseudo-second ordre) est le modèle qui décrit le mieux la cinétique.

Les isothermes d'adsorption du colorant sur le matériau méso poreux (SBA-15) est décrite de manière satisfaisante par le modèle de Freundlich et par le modèle de Langmuir pour la silice SBA-15.

Mots clés : son d'orge, procédés sol gel, cinétique d'adsorption, Isotherme, Colorants SBA-15.

ABSTRACT

The recovery and reuse of waste from natural sources can lead to significant savings in the synthesis of materials. In order to prepare meso-structured materials, silicon is an essential precursor. The goal of our work is to find new sources of silica that are less expensive than existing ones.

This study focuses on the synthesis of mesoporous materials organized by the sol-gel process, using Algerian natural sources such as barley bran.

These materials were prepared using the surfactant P123 for structuring, and sodium silicate as a silica source obtained by etching followed by heat treatment from the local barley bran.

The resulting sample was characterized by different physicochemical techniques (X-ray diffraction, N₂ nitrogen physisorption) to determine the structural and textural properties of the materials. The results obtained such as hysteresis type IV adsorption isotherm and X-ray diffraction for BIO-SBA-15 show its resemblance to the matrices synthesized using conventional silica sources. The specific surface is of the order of 633 m² / g with a pore volume of 0.8 cm³ / g for BIO-SBA-15.

The prepared material was tested in the adsorption of the methylene blue dye. The influence of pH effect has been studied.

The study of the adsorption kinetics has shown that after 50 minutes of stirring, the adsorption equilibrium is reached. The results show that BIO-SBA-15 was effective for dye adsorption.

The model (pseudo-second order) is the model that best describes the kinetics.

The adsorption isotherms of the dye on the mesoporous material (SBA-15) are satisfactorily described by the Freundlich model and by the Langmuir model for the SBA-15 silica.

Key words: barley bran, soil gel processes, adsorption kinetics, Isotherm, SBA-15 dyes.

REMERCIEMENTS

Tous d'abord nous remercions notre grand Dieu tout puissant **ALLAH** de nous avoir donnés la santé, le courage et la volonté pour achever ce travail.

On tient aussi à remercier nos chers **PARENTS** qui nous ont encouragées dans la poursuite de nos études, ainsi que pour leurs aides, leur compréhension et leur soutien.

Nos reconnaissances s'adressent ma promotrice, **M^{me} BOUCHENAF**
Naima née SAIB, pour la confiance qu'il a bien voulue nous accorder en nous proposant ce sujet, et d'avoir suivi son élaboration avec un grand soin ; nous tenons à lui remercier pour tous ses précieux conseils ; ses critiques et ses encouragements

On voudrait à présent, exprimer nos remerciements les plus respectueux à notre doctorant **Raoui Mohamed** pour l'aide et les précieux conseils dont nous avons bénéficiés tout au long de la préparation de ce mémoire.

On remercie tous les membres de jury, d'accepter de juger notre travail. Sans oublier les enseignants qui nous ont aidés et les responsables des laboratoires du département de génie des procédés.

Afin de n'oublier personne, nos vifs remerciements s'adressent à nos **AMIS** et tous ceux qui nous ont aidés à la réalisation de ce modeste mémoire.

TABLE DES MATIÈRES

Résumé.....	i
Remerciements.....	iii
Table des matières.....	Iv
Liste des figures.....	Vi
Liste des tableaux.....	Viii
Liste des symboles et abréviations	Ix
Introduction générale.....	01

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction	04
I-1-Les matériaux poreux	05
I-2-Les matériaux mésoporeux	06
I-3-Généralité sur SMO silicique (silice mésoporeuse organisé)	08
I-3-1- SBA-15	08
I-3-2- KIT-6.....	09
I-3-3- MCM-48	10
I-3-4- MCM-41.....	10
I-4- Méthodes de la synthèse	11
I-4-1-Synthèse de SBA- 15.....	11
I-4-2-Synthèse de KIT-6.....	13
I-4-3-Synthèse de MCM-48.....	13
I-5-Différentes sources naturelles de silice.....	14
I-5-1-Généralités sur le son d’orge.....	16
I-6-Extraction de la silice.....	17

I-7- Applications	18
I-7-1- Catalyse	19
I-7-2-Adsorption et séparation.....	19

CHAPITRE II : Adsorption

Introduction.....	20
II-1-Définition d'adsorption.....	21
II-2-Types d'adsorption	21
II-2-1-Adsorption physique ou la Physisorption.....	21
II-2-2-Adsorption chimique ou la chimisorption.....	22
II-3- Différents types d'adsorbants.....	22
II-4- Mécanisme d'adsorption.....	23
II-5-Cinétique d'adsorption.....	24
II-6-Isothermes d'adsorption.....	24
II-6-1- Classification des isothermes d'adsorption.....	25
a) Classification de Giles.....	25
b) Classification de l'I.U.P.A.C.....	26
II-6-2- Modélisation de l'adsorption.....	27
a) Modèle de Langmuir.....	27
b) Modèle de Freundlich.....	28
c) Modèle de Temkin.....	29
II-7-Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	30
II-7-1-Cinétique de premier ordre.....	30
II-7-2- Cinétique de second ordre.....	30
II-8- Les colorants.....	31
II-8-1-Définition.....	31
II-8-2-L'adsorption du bleu de méthylène.....	31

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

EXPERIMENTALES

Introduction.....	32
III-1-Procèdes expérimentales	33
III-1-1-Prétraitement du son d'orge (SO).....	33
III-1-2-Préparation de la solution de silicate de sodium.....	35
III-2-Synthèses des matériaux siliciques mesoporeux.....	36
III-2-1-Synthèse du SBA-15 par voie (1).....	36
III-2-2-Synthèse du SBA-15 par la voie (2)	37
III-3-Présentation de l'adsorbat utilisé.....	38
III-4-préparation de la solution d'étalonnage.....	39
III-5-Essais d'adsorption.....	40
III-5-1 -Protocoles expérimentaux.....	40
III-5-2 -Cinétique d'adsorption.....	40
III-5-2-1- Effet de temps de contact.....	40
III-5-2-2-Effet du de point de charge nulle PZC.....	42
III-5-2-3-Effet de PH du BM	42
III-5-2-4-Effet de la température.....	43
III-5-2-5-Effet de concentration initiale.....	43
III-5-2-6-Effet de masse du solide.....	43
III-6- Techniques de caractérisation.....	43
III-6-1-Diffraction des rayons- X.....	43
III-6-2-La Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier(FTIR)	44
III-6-3-Physisorption d'azote à 77K.....	45
III-6-4- La spectrophotométrie UV-Visible.....	47

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction	48
IV-1- Analyse spectroscopique Infrarouge a transformé de Fourier (IRTF).....	48
IV-2- Point de charge nulle PZC.....	49
IV-3- Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	50
IV-4-Physisorption d'azote à 77K.....	50
IV-5-Test d'adsorption.....	53
IV-5-1-Cinétiques d'adsorption.....	53
IV-5-1-1-Effet de temps de contact	53
IV-5-1-2-Effet du pH.....	54
IV-5-1-3- Effet de température	55
IV-5-1-4- Effet de la concentration initiale du Bleu de Méthylène.....	56
IV-5-1-5 Effet de masse du solide.....	57
IV-5-2-Modélisation des isothermes d'adsorption	58
IV-5-2-1-Modèle de Langmuir.....	58
IV-5-2-2-Modèle de Freundlich.....	59
IV-5-3- Ordre cinétiques.....	60
IV-5-3-1-Modèle cinétique de premier ordre (équation de Lagergren).....	60
IV-5-3-2-Modèle cinétique de second ordre.....	61
Conclusion.....	63
Références bibliographiques	
Annexes	

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : Principales familles de solides poreux et leur distribution en taille de pore

Figure I-2: Différentes phases possibles dans les matériaux mésoporeux

Figure I-3 : Représentation schématique de système poreux SBA-15.

Figure I-4: Représentation des matériaux de la famille des M41S.

Figure I- 5 : Représentation schématique d'une molécule de tensioactif

Figure I-6 : Synthèse d'une silice mésoporeuse organisée type de SBA-15 selon le protocole décrit par Zhao et al.

Figure I-7: photo de son d'orge

Figure II-1: Schéma de l'adsorption physique

Figure II-2 : Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide

Figure II-3 : Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide par Gilles et al (1974).

Figure II-4 : Classification des isothermes d'adsorption pour les systèmes gazeux

Figure II-5: a) Molécule de bleu de méthylène; **b)** Volume rectangulaire

Figure III -1 : Montage à reflux.

Figure III -2 : Photo de son d'orge après attaque chimique et après séchage

Figure III-3 : Image de la poudre blanche après calcination

Figure III-4 : Broyage avec mortier.

Figure III-5 : préparation du silicate de sodium

Figure III-6 : Photo de centrifugation de silicate de sodium

Figure III -7 : Photo de synthèse SBA-15(1), SBA-15(2).

Figure III-8 : Protocole de synthèse SBA-15

Figure III-9 : Structure chimique du bleu de méthylène

Figure III-10:Photo des solution fille

Figure III-11: Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène utilisé

Figure III-12 : Photo de secouer utilisé pour l'agitation

Figure III-13 : Principe de la loi de Bragg.

Figure III-14 : Photo du spectrophotomètre UV-visible

Figure IV-1 : Spectres IRTF obtenu à partir de silicate de sodium

Figure IV-2 : Courbe de détermination du Point de charge nulle PZC du SBA-15.

Figure IV-3 : Spectre DRX du SBA-15 synthétisé à partir du son d'orge

Figure IV-4 : Isothermes d'adsorption –désorption d'azote enregistré sur les supports siliciques SBA-15 (a) (Blanc), (b) (Brun)

Figure IV-5 : Transformée de l'équation de BET du SBA-15 (Blanc) et SBA-15(Brun)

Figure IV-6: Evolution de la cinétique d'adsorption

Figure IV-7: Courbe d'effet de PH de BM

Figure IV-8: la courbe d'effet de température sur l'adsorption du BM

Figure IV-9 : Effet de la concentration initiale du BM.

Figure IV-10 : Effet de la masse du SBA-15 sur la capacité d'adsorption de BM

Figure IV-11 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir

Figure IV-12: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.

Figure IV-13 : Modélisation de la cinétique par le modèle de Pseudo-premier ordre.

Figure IV-14 : Modélisation de la cinétique par le modèle de Pseudo-second ordre.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I -1 Caractéristiques physico-chimiques de la SBA-15 synthétisée par Zhao *et al.* En utilisant des tensioactifs de type poly (oxyde d'éthylène).

Tableau III-1 : Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.

Tableau III-2 : principaux nombres d'ondes pour l'étude d'une silice.

Tableau IV-1 : Résumé des paramètres de texture de support silicique

Tableau IV-2: Paramètres équationnels des modèles de Freundlich et de Langmuir pour L'adsorption du BM sur le SBA-15

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

Liste des symboles :

C_0 : concentration initiale (mg.L^{-1}).

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

d_{hkl} : Distance inter réticulaire entre 2 plans de diffraction désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l , (Å),

K_F et n : constantes de Freundlich, dépendant de la nature du soluté et de l'adsorbant utilisé.

K_L : Constante d'équilibre d'adsorption (rapport entre les constantes de vitesse d'adsorption et désorption, il dépendant de la température) dite constante de Langmuir (l.mol^{-1}) ou (l.mg^{-1});

K_1 : est la constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

K_2 : Constante de vitesse de second ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

m : masse de solide adsorbant (g);

n : Ordre de diffraction (un entier non nul)

P : Pression à l'équilibre ;

P_0 : Pression de vapeur saturante ;

q_e : Quantité d'adsorbat retenue par le solide (mol.g^{-1} adsorbant);

q_e et q_t : sont respectivement les quantités de soluté adsorbées en (mg.g^{-1}) à l'équilibre et à l'instant t .

q_m : Capacité maximale d'adsorption (mol.g^{-1} adsorbant)

Q : la capacité d'adsorption (mg.g^{-1})

Q : charge de surface (mol.g^{-1});

V : le volume de la solution de BM (L),

θ : Angle de Bragg (demi angle de séparation) en ($^\circ$ degré)

λ : Longueur d'onde du rayonnement X (\AA). En général, on utilise une anticathode en cuivre avec $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$

Liste des abréviations :

BET : Brunauer, Emmett et Teller

BM : Bleu Méthylène

CMI : laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques

CTM: Cooperative Templating Mechanism

CTAB: Cetyltriméthylammonium de bromure

DRX: Diffractomètre de rayons X

FDU : Fundan University

FRX : Fluorescence des rayons X.

HMS: Hexagonal Mesoporous Silica

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

IRTF : Infra Rouge à Transformé de Fourier.

KIT: Korea advanced Institute of science and Technology

LCT: Liquid Crystal Templating

MCM: Mobil Composition of Matter.

MET : Microscopie électronique en transmission

MSU: Michigan State University material

P123 : pluronic

PP: Polypropylène

SBA: Santa Barbara Amorphous

Si : Silice

SMO : silice mésoporeuse organisée

SO : Son d'orge

Sol-Gel : solution-gélification

TEOS: Tetraéthylorthosilicate

UV-Vis : ultraviolet- visible

INTRODUCTION

INTRODUCTION GENERALE

Les solides poreux sont abondamment utilisés industriellement en tant qu'adsorbants, catalyseurs ou encore supports de catalyseurs.

Selon la définition de l'IUPAC, ils sont repartis en trois classes selon leur taille d'ouverture de pores [1]: les microporeux « 2 nm », les mésoporeux « 2-50 nm » et en fin les macroporeux « > 50 nm ».

Les caractéristiques physico-chimiques de ces matériaux permettent d'entrevoir leur utilisation dans des domaines divers et variés comme la catalyse, l'adsorption, la séparation, la chromatographie, la biochimie comme support pour l'immobilisation d'enzyme ou la libération de médicament.

L'équipe de Mobil [2] a réussi en 1992 à synthétiser des matériaux siliciques possédant des mésopores uniformes et ordonnés en utilisant des molécules tensioactifs.

Les silices mésoporeuses organisées sont souvent synthétisées selon le mécanisme d'auto-assemblage coopératif ou CTM (Cooperative Templating Mechanism), dont le principe consiste à faire poly condenser un précurseur inorganique (SiO^{4-}) autour de micelles de tensioactifs en solution aqueuse.

Selon la nature du tensioactif (ionique ou non ionique) utilisé et du milieu réactionnel (acide ou basique) dans lequel la synthèse a lieu, différentes familles de matériaux (M41S, SBA-n, HMS, MSU...) peuvent être obtenues. Au cours de cette étude nous nous sommes intéressés à la famille SBA-15 découverte en 1998 par l'équipe de G.D. Stucky. Cette famille présente des pores plus larges et des parois plus épaisses qui lui confèrent une stabilité hydrothermique plus importante.

La silice (SiO_2) est l'un des composés chimiques inorganiques polyvalents de grande valeur. Il peut exister sous forme de gel, cristalline et amorphe. C'est le matériau le plus abondant sur la croûte terrestre.

Cependant, la fabrication de silice pure consomme beaucoup d'énergie. Une variété de processus industriels, impliquant des matières premières conventionnelles, nécessitent des températures de four élevées (plus de 700 degrés C). Dans notre projet, il est décrit un procédé chimique simple qui utilise le son d'orge comme matière

première pour extraire la silice. Le son d'orge est l'un des matières premières les plus riches en silice.

Dans le cas de la silice, dont la synthèse et les propriétés sont exposées dans cette thèse, les avantages sont la relative facilité de synthèse et une très large surface spécifique, mais également la possibilité selon la méthode de synthèse d'avoir à disposition une vaste gamme de matériaux avec des diamètres d'ouverture de pore différents. Ainsi les silices qui sont utilisées dans les travaux présentés ici ont des pores allant de 2 nm à une dizaine de nanomètres, mais il est tout à fait possible d'obtenir des silices avec des pores de diamètres plus grands encore.

Tout d'abord, nous présentons dans le chapitre I les généralités, les voies de synthèses et les propriétés texturales des principales familles de matériaux mésoporeux. Cette bibliographie nous permet de situer notre travail par rapport aux derniers développements des matériaux poreux en général.

Dans le chapitre II, nous testerons en premier lieu l'influence des principaux paramètres physico-chimiques tels que le temps de contact, la masse de l'adsorbant (SBA-15), la température, les concentrations initiales de colorant et pH sur l'élimination de BM à partir de processus d'adsorption ont été étudiés.

En deuxième lieu on fait l'application des différents modèles des cinétiques et des isothermes de l'adsorption.

Nous décrivons dans le chapitre III les différentes méthodes d'analyse appropriées aux matériaux poreux. Chaque technique de caractérisation nous donne des informations sur la structure et la texture des produits obtenus.

Le chapitre IV, décrit les réactifs employés, ainsi que les principes et conditions expérimentales sera consacré à la synthèse de nos matériaux mésoporeux et différents protocoles d'adsorption.

Le chapitre V regroupe tous les résultats de nos synthèses, nous illustrons et commentons ces résultats par les valeurs des paramètres structurants et texturaux déduits à partir des figures représentantes des résultats de la caractérisation et les résultats d'adsorption.

Nous citons, à travers les chapitres, les références bibliographiques et donnons, à la fin, une conclusion générale qui reprend les principaux résultats de cette étude et à la possibilité pour ce type de matériaux d'être de bons supports pour l'adsorption.

CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

Ce premier chapitre donne des notions de base nécessaires à la compréhension du travail présenté dans ce mémoire. La première partie de ce chapitre consistera à faire un rappel sur les matériaux en général et les matériaux poreux, quelques généralités sur le principe de la préparation de SMO (silices mésoporeuses organisés) ainsi qu'un historique rapide concernant ces matériaux sur le SBA- 15, KIT-6, MCM-48.

Quelques définitions sont ensuite données à propos des différents types de matériaux mésoporeux.

Un matériau est une matière d'origine naturelle ou artificielle entrant dans la confection des objets, sont sélectionnés en raison de propriétés particulières et mise en œuvre en vue des usages spécifiques.

Les matériaux mésoporeux organisés silicatés sont intéressants du fait de leurs propriétés texturales. Ces matériaux possèdent des surfaces spécifiques élevées, les propriétés de surface de ces matériaux peuvent être exploitées pour diverses applications.

I-1- Les matériaux poreux

Les matériaux poreux sont une classe de matériaux qui sont définis par leur taille de pores. Ils sont caractérisés par leur surface spécifique, qui peut varier de quelques m^2/g . Des capacités d'adsorption élevées et la possibilité d'induire une sélectivité de taille ou de forme à la réaction.

Les pores peuvent être ouverts se reliant à l'extérieur du matériau ou fermés isolés de l'intérieur. La porosité fournit aux matériaux une plus faible densité et des propriétés plus élevées de surface.

Cependant, bien que ces matériaux présentent d'excellentes propriétés catalytiques ceux-ci restent d'application limitée étant donné leur diamètre de pores restreint. L'augmentation du diamètre de pores de ces matériaux a longtemps été une priorité pour la recherche dans le domaine de la chimie des matériaux.

Selon la taille des pores, les matériaux poreux sont classés par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [3] a défini trois types de matériaux selon le volume poreux et la taille comme le montre la figure I-1. Ainsi, on peut distinguer trois catégories principales (\emptyset = diamètre des pores):

- ✓ solides microporeux: dont le diamètre des pores est inférieur 2 nm (zéolithes à base de la silice, aluminosilicates, aluminophosphates, argiles, etc.)
- ✓ solides mésoporeux: dont le diamètre des pores est compris entre 2 et 5 nm (des métaux nobles, argiles, la famille M41S, des polymères et bien entendu des silices amorphes, etc.)
- ✓ solides macroporeux: dont le diamètre des pores est supérieur à 50 nm (gels poreux, verres poreux)

La Figure I-1 présente les trois catégories avec un exemple de solides poreux accompagné de leur distribution en taille de pore.

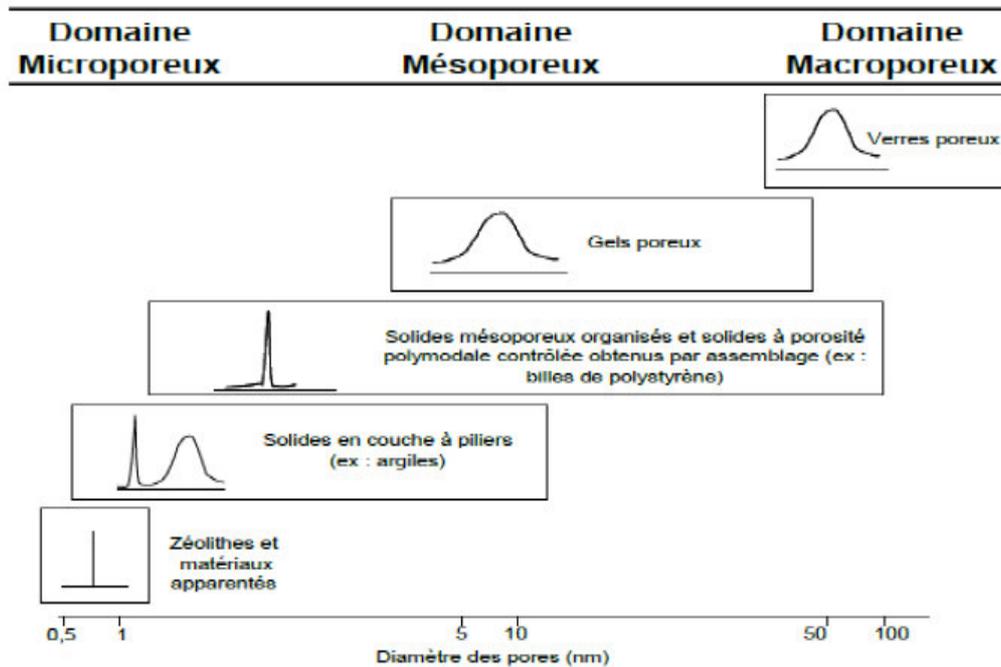


Figure I-1 : Principales familles de solides poreux et leur distribution en taille de pore [4]

I-2- Les matériaux mésoporeux

Des matériaux mésoporeux existent depuis très longtemps. Les matériaux mésoporeux organisés, découvert en 1992 par les chercheurs de la firme Mobil, font actuellement l'objet de nombreuses études axées sur leur préparation, leur caractérisation et leurs potentielles applications [5].

Ces matériaux sont constitués de canaux souvent organisés selon une symétrie hexagonale (MCM-41), mais il est également possible d'obtenir des structures cubiques (MCM-48), et lamellaires (MCM-50) comme le montre la figure I-2.

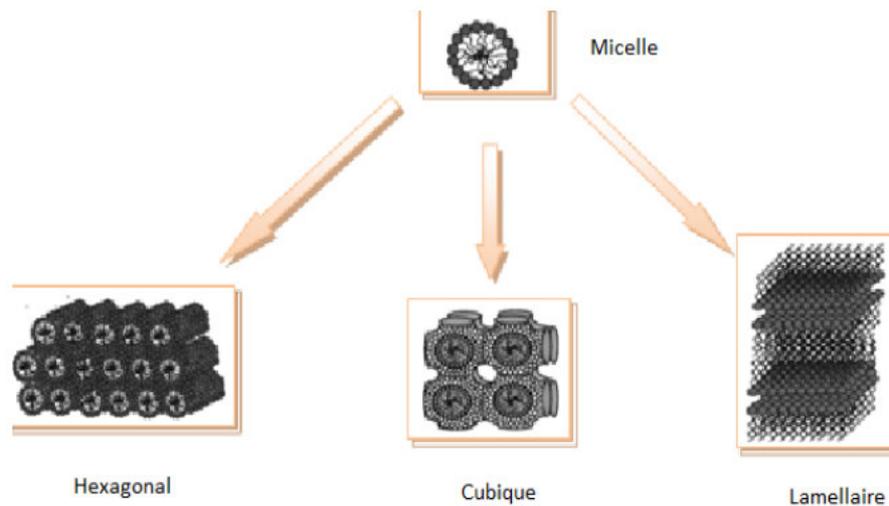


Figure I-2: Différentes phases possibles dans les matériaux mésoporeux

Les matériaux mésoporeux possèdent une surface spécifique élevée (de l'ordre de $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ dans le cas de la silice), une distribution homogène du diamètre des pores comprise entre 2 et 50 nm ainsi qu'un volume poreux important ($1 \text{ à } 2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). Les matériaux mésoporeux peuvent être préparés à partir de Systèmes Moléculaires Organisés selon deux voies : le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM (Cooperative Templating Mechanism) et le mécanisme transcriptif LCT (Liquid Crystal Templating). Ces deux méthodes sont basées sur le procédé sol-gel.

De plus, ces matériaux offrent de nombreuses possibilités de fonctionnalisation. Ces matériaux sont des candidats potentiels pour les applications dans des domaines très variés tels que la catalyse [6], l'optique et l'électrique [7], le domaine médical [8] (transfection génétique, IRM, délivrance de médicaments) et l'adsorption.

La classification des silices mésoporeuses est délicate : on trouve dans la littérature de nombreux matériaux avec des codes très différents mais possédant parfois des structures très proches. Ces notations données aux silices mésoporeuses sont souvent données par l'institution qui les a découvertes. Le groupe de Pinnavaia est le second, après Mobil, à avoir obtenu un matériau mésoporeux organisé.

En 1994, une autre famille de silices mésoporeuses a vu le jour. Des chercheurs de l'université de Santa Barbara ont obtenu des solides mésoporeux appelés par la suite SBA-*n*, pour Santa Barbara Amorphous. SBA [9,10] est une silice mésoporeuse ayant

une structure de pores cubiques ($Pm\bar{3}n$). Au contraire, SBA-2 et SBA-3 présentent un arrangement hexagonal de pores, respectivement en 3D [11] ou en 2D.

Les matériaux de structure hexagonale (HMS et MSU : «Hexagonal Mesoporous Silica» et «Michigan State University material» ces matériaux présentent un diamètre de pores uniforme 2.4 nm, des parois plus épaisses et une stabilité thermique plus élevée.

D'autres familles de matériaux viennent agrandir la famille déjà riche des silices mésoporeuses. On peut citer KIT (Korea advanced Institute of science and Technology), [12] FDU (Fundan University), ou encore CMI (laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques), etc [13].

I-3- Généralités sur SMO silicique (silice mésoporeuse organisée)

Les solides mésoporeux organisés présentent des distributions en taille de pores étroites, ce qui reflète une porosité contrôlée. De plus, leur porosité est spatialement organisée ce qui la rend régulière.

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés aux silices mésoporeuses organisées en raison de leur porosité importante et contrôlable.

Dans cette étude nous nous sommes intéressés à la famille de type SBA-15, d'autres travaux ont suivi ces découvertes, motivés par l'engouement et les potentialités offertes par ces matériaux aux pores plus larges.

I-3-1- SBA-15

Ces matériaux sont constitués de mésoporeuses cylindriques unidimensionnels, la taille des pores et la surface sont inversement proportionnelles les unes aux autres; empilés de manière hexagonale. Ces pores cylindriques sont interconnectés par des micropores Figure I-3.

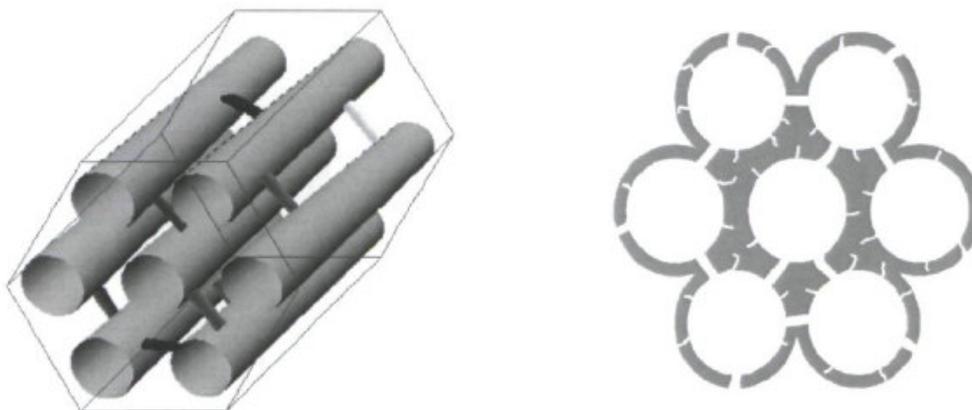


Figure I-3 : Représentation schématique de système poreux SBA-15.

Les premiers matériaux SMO de type SBA-15 produits par stucky ont été découverts à l'université de Santa Barbara [14].

Ce matériau montre généralement des surfaces allant de 600 à 1000 m² / g et des parois épaisses (3 à 7 nm d'épaisseur) ce qui confère au matériau une bonne stabilité thermique et hydrothermale. En fonction de la réaction température et durée. Leur diamètres de pores est ajustable entre 6 et 15 nm et un volume poreux important de 0,8 à 1,2 cm³/ g. Ses parois parmi les plus larges mésopores allant de 50 à 300 Å que l'on compte à l'heure actuelle.

Ses caractéristiques physiques sont rassemblées dans le Tableau I-1.

Tableau I-1 Caractéristiques physico-chimiques de la SBA-15 synthétisée par Zhao *et al.* [15] en utilisant des tensioactifs de type poly (oxyde d'éthylène).

d_{100} (nm)	surface spécifique (m ² /g)	volume poreux (cm ³ /g)	taille des pores (nm)	épaisseur des parois (nm)
7,45 - 11,8	630 - 1040	0,56 - 1,23	4,6 - 10	3,1 - 6,4

I-3-2- KIT-6

Ces matériaux possèdent les mêmes caractéristiques de type SBA-15 obtenues dans diverses conditions hydrothermal de synthèse avec ses mésostructures cubiques son système de pores cylindriques s'interpénétrant, la silice mésoporeuse de type KIT-6 (Korea advanced Institute of science and Technology) a suscité un vif intérêt pour

son application dans divers domaines. Malheureusement, à ce jour, les rapports sur le réglage des mésostructures ou d'autres propriétés physiques sont plutôt limités en raison des restrictions imposées aux conditions de synthèse. Les tailles de mésopores des KIT-6 peuvent varier entre environ 8 et 10 nm.

I-3-3-MCM-48

La silice MCM-48 est beaucoup moins utilisée. Sa structure mésoporeuse est cubique 3D avec un système des pores tridimensionnels mais les parois de silice amorphe ne sont pas uniformes.

Les conditions de synthèse sont très spécifiques et nécessitent l'utilisation d'un mélange de tensioactifs ainsi que l'addition de sels pour augmenter la stabilité en milieu basique [16].

I-3-4-MCM-41

Parmi les différents silicates et aluminosilicates notée M41S, que compte cette famille de matériaux, trois ont été l'objet d'une attention particulière. Ces matériaux se distinguent par :

- Une surface spécifique élevée ;
- Des canaux silicatés ordonnés ;
- Des tailles de pores uniformes et centrés entre 2 et 10 nm ;
- Des parois de nature amorphe.

Les solides M41S constituent la première famille des matériaux mésoporeux qui a été découverte en 1992 [17]. Cette famille comprend:

- ✓ MCM-41: avec une structure hexagonale et des pores unidimensionnels.
- ✓ MCM-48: présente structure cubique avec un système des pores tridimensionnels.
- ✓ MCM-50: présente une structure lamellaire.

Le mécanisme de synthèse du matériau MCM-41 qui se base sur la formation des micelles de l'agent organique et sur lesquelles, se polymérise les espèces silicates pour donner une forme hexagonale unidimensionnelle.

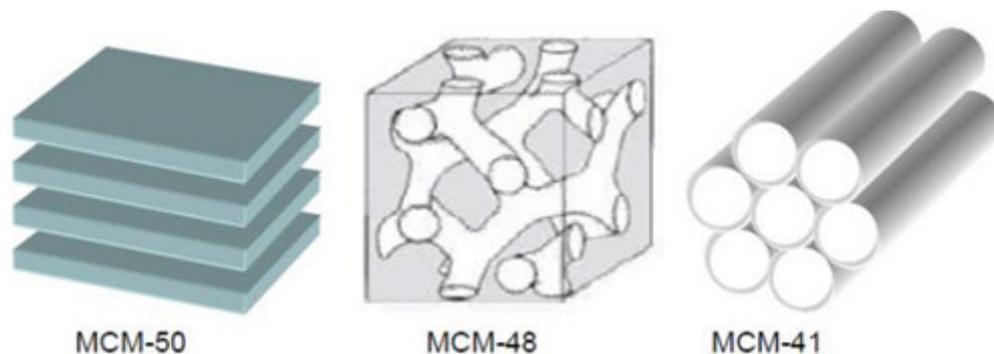


Figure I-4: Représentation des matériaux de la famille des M41S.

I-4- Méthodes de la synthèse SBA- 15, KIT-6, MCM-48

La synthèse des solides mésoporeux organisés est basée sur les interactions entre le tensioactif organique et le précurseur de silice qui sont responsables de la formation de la mésophase hybride. Ces interactions sont dépendantes de la nature du tensioactif.

Le tensioactif, est une molécule amphiphile Figure I-5, présentant une double affinité avec une partie hydrophobe et une partie hydrophile reliées entre elles par une liaison covalente.

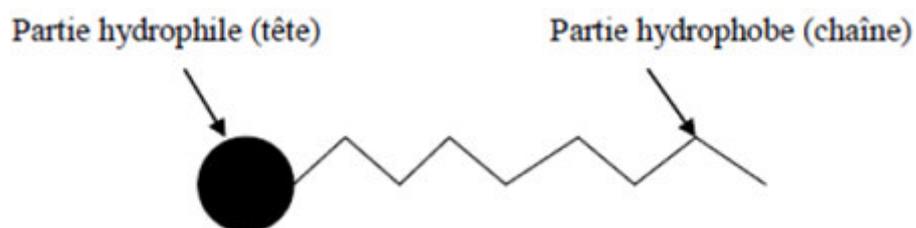


Figure I- 5 : Représentation schématique d'une molécule de tensioactif

I-4-1- synthèse SBA- 15

Les SMO de type SBA-15 ont été synthétisées en suivant le mode opératoire proposé par Zhao et al [18].

La synthèse se fait en deux étapes après dissolution du tensioactif. La première étape de synthèse commence après l'ajout de la source de silice, cette étape sera nommée mûrissement. La seconde étape est celle de maturation elle est nommée vieillissement (traduction du terme «aging» utilisé dans les revues scientifiques rédigées en anglais).

Le protocole de synthèse est schématisé sur la Figure I-6, les paramètres qui ont été étudiés sont représentés en caractère gras :

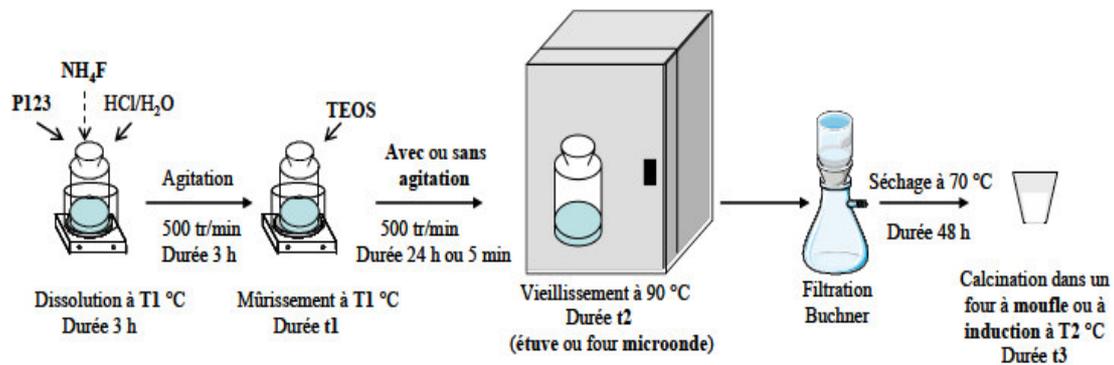


Figure I-6 : Synthèse d'une silice mésoporeuse organisée type de SBA-15 selon le protocole décrit par Zhao et al. [18]

Le protocole de synthèse classique d'une SMO de type SBA-15 est décrit comme suit :

Dans un flacon de polypropylène (PP) de 250 mL; 3,5 g de P123, sont dissous dans un mélange contenant 16,5 mL d'acide chlorhydrique concentré (37%) et 111,5 mL d'eau distillée. La solution est maintenue sous agitation vigoureuse pendant 3 h à $T_1=40$ °C, le flacon de polypropylène reste fermé tout au long de la réaction de synthèse. Après dissolution complète du P123; 7,427 g de tétraéthylorthosilicate (TEOS) sont ajoutés. La composition molaire initiale est : 1,0 TEOS: 0,017 P123: 5,6 HCl: 174 H₂O.

Dans le cas où le mûrissement est réalisé en condition statique le milieu réactionnel va subir une agitation de courte durée (5 min) pour homogénéisation suite à l'addition du TEOS, sinon l'agitation est maintenue pendant toute la durée du mûrissement $t_1=24$ h à $T_1= 40$ °C. Par la suite, le flacon de PP est placé dans une étuve (ou dans un four microonde) à 90 °C pendant $t_2=24$ h en mode statique, c'est l'étape de vieillissement. La phase solide est récupérée par filtration sur Büchner et lavée avec 200 mL d'eau distillée. Une poudre blanche est obtenue après séchage à 70 °C pendant 2 jours.

La masse du produit brut de synthèse obtenu est de 4 g en moyenne. Pour libérer la porosité, les échantillons vont subir une calcination dans un four à moufle (ou à induction) avec une montée de 6 h jusqu'à $T_2=500$ °C puis maintenu à cette température pendant $t_3=4$ h.

Après calcination les échantillons sont stockés dans des flacons fermés jusqu'à analyse.

Il est important de noter qu'au cours de ce travail les paramètres sont étudiés séparément. Par exemple, lorsque nous avons modifié la température du mûrissement T_1 , tous les autres paramètres sont ceux des conditions de synthèse classique. Ainsi, seul l'effet de la température du mûrissement sur les caractéristiques du matériau sera étudié.

De plus, dans la plupart des cas les étapes de synthèse ont été découplées, par exemple étude de la durée de l'étape du mûrissement en absence de l'étape du vieillissement.

I-4-2- Synthèse KIT-6

Les synthèses des matrices de silice de départ KFT-6, ont été réalisées en grande quantité en utilisant de faibles concentrations en acide (0,3 - 0,5 M HCl) à partir de méthodes adaptées et publiées [19,20].

La matrice silicique KIT-6 a été synthétisée suivant la procédure établie dans la littérature [21]. Le matériau a été préparé en utilisant le copolymère (Pluronic P123, EO20PO70EO20, Sigma-Aldrich) en tant qu'agent structurant.

Une quantité de 3 g de pluronic P123 a été dissoute dans un volume d'eau distillée de 110 ml, et 5,4 ml du HCl concentré (37% en poids, Fluka).

La solution a été agitée à 35 °C, 6 mL de n-butanol ont été ajoutés à la solution homogène. Après 1 h d'agitation à 35 °C, un volume de 6,8 mL de la source de silice TEOS a été ajouté à la solution, suivi par une agitation vigoureuse à 35 °C pendant 24h. Ensuite, le mélange a été chauffé à 100 °C pendant 24 h. L'élimination de l'agent de structuration est réalisée par une brève extraction dans une solution acide d'éthanol, Le produit obtenu a été filtré, lavé avec l'eau distillée puis séché à 90 °C, et enfin calciné à 550 °C pendant 6 h.

I-4-3- Synthèse MCM-48

Pour la synthèse de MCM-48, nous avons suivi la composition stœchiométrique décrite par Shen et al. [22], optimisée dans notre laboratoire par R. Ouargli. [23] : 1 SiO₂ ; 0,65 CTAB ; 0,5 NaOH ; 60 H₂O.

La synthèse se fait à partir d'un mélange d'une source de silice, le tétraéthoxyorthosilicate (TEOS), et d'une solution aqueuse de NaOH avec le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) comme agent structurant.

Après agitation d'une heure, hydrogel final est placé dans un autoclave, et porté à une température de 100 °C pendant 48 h. Le produit obtenu est filtré, lavé de l'eau distillée puis séché à la température ambiante.

I-5- Différentes sources naturelles de silice

Il existe la silice dans :

- ✓ Le sable (verre)
- ✓ Diatomée

La silice (Si) est un des constituants majeurs du sol. Dans la phase solide de celui-ci elle est généralement omniprésente dans ses fractions sableuses et limoneuses et elle constitue une partie importante de sa fraction argileuse.

Pour ce qui est du sable dont le constituant essentiel est la silice, il n'était pas exploité en raison de sa haute teneur en impuretés.

En général, la diatomée est une matière première locale utilisée pour la source de silice ou d'alumine, est un autre matériau intéressant en raison de son coût relativement bas, ses réserves importantes et sa grande réactivité état amorphe dans les squelettes de silice qui le rend inutile de transformer un état non réactif en réactif état avec activation thermique comme les minéraux argileux [24–26].

Les particules de diatomite ont porosité élevée avec une petite taille de grain [27].

Les céréales ;

- son de blé et l'avoine
- Balle de riz
- Son d'orge

Environ des milliards de tonnes de céréales sont produit chaque année dans le monde. En Algérie, la production moyenne du blé est de 2.5 milliards de tonnes par an, Il est à noter que la silice existe dans le son de blé à l'état amorphe avec une grande proportion.

En raison de ces caractéristiques, la silice a de nombreuses applications, dont on cite son utilisation comme sources pour les matériaux d'adsorption synthétiques

[28-29], les supports, les additifs médicaux, les charges en composite matériaux, etc. [30-31], et présenté des avantages lorsqu'il est atteint à la taille du nanomètre.

La valorisation du riz génère en tant que coque de sous-produit, ce qui correspond à environ 23% de son poids initial. Cette enveloppe peut être utilisée comme engrais dans l'agriculture [32] ou comme additif pour la fabrication de ciment et de béton [33,34]. En raison de sa teneur élevée en silicium, la balle de riz est devenue une source pour la préparation de silicium élémentaire [35,36] et de plusieurs composés de silicium [37], notamment la silice [38,39], le carbure de silicium [40,41] et le nitrure de silicium. La balle de riz produit une teneur élevée en cendres, variant de 13 à 29% en poids en fonction de la variété. La cendre est en grande partie composée de silice (87 %) avec de petites quantités de sels inorganiques. [42]

Toutes les plantes contiennent du silicium. Certaines plus que d'autres. Parmi les plantes les plus riches, on cite l'ortie, la prêle, le bambou, le fourguée, le riz, le blé, l'orge, l'avoine et le maïs sont les principales sources biogène des racines sous forme d'acide monosilicique dissous, $\text{Si}(\text{OH})_4$ et précipité dans les cellules autour sous forme hydratée [43,45].

La silice est aussi présente dans le sol sous forme d'acides mono- ou polysiliciques et se présente aussi sous celle de complexes avec des composés organiques ou inorganiques. Cependant c'est sous la forme d'acide mono-silicique (H_2SiO_4) qu'elle est absorbée par les plantes.

A l'instant des autres déchets agricoles le son d'orge est l'un des matières premières silicatées contenant de la silice et certaine l'impuretés métalliques en quantités variables après combustion complète.

La silice naturelle est cristalline, tandis que la silice obtenue par synthèse est amorphe [46]. Il existe différentes méthodes. Parmi elles on cite la méthode sol-gel pour préparer des nanoparticules [47] à partir de la biomasse agricole.

Le coût élevé des agents structurants et des sources de silice des matériaux mésoporeux a poussé les chercheurs à étudier la possibilité d'utiliser et valoriser les sources naturelles pour réduire le coût de synthèse de ces solides.

Notre travail consistera à préparer, par le procédé sol-gel, des matériaux siliciques de SBA-15 et KIT-6 de textures mésoporeuses organisées en utilisant le silicate de soude et ce, à partir du son d'orge.

I-5-1- Généralités sur le son d'orge

L'orge est l'une des plus anciennes céréales cultivées sur terre et représente (12% des cultures totales dans le monde). Il est classé quatrième parmi les céréales après le blé, le riz et le maïs [48].

Les études génétiques, incluant les analyses récentes en biologie moléculaire confirment que l'orge cultivé actuellement a évolué à partir de *Hordeum spontaneum* L [49], espèce d'orge spontanée présente encore au Proche et Moyen-Orient qui porte des épis à deux ou six rangs [50].

La domestication des orges était plus ancienne que celle du blé puisque les études archéologiques effectuées en Syrie et en Iraq ont mis en évidence la présence de caryopses d'orge datant de 10.000 ans avant J-C [51].

Ainsi, pendant l'antiquité et jusqu'au deuxième siècle avant J-C, l'orge était la céréale la plus utilisée pour l'alimentation humaine dans les régions du croissant fertile, d'Europe et du Bassin méditerranéen.

Quant aux pays du Maghreb son introduction s'est faite depuis le croissant fertile en passant par l'Egypte [52]

En Algérie, la culture d'orge était très importante car l'orge était destinée à la consommation humaine et servait de complément fourrager pour les troupeaux dans les régions steppiques [53]. Actuellement, l'orge est utilisée dans l'alimentation humaine selon les régions sous formes de galette, de couscous et de soupe [54].

C'est une espèce fourragère importante par sa production en vert, en foin (en association avec d'autres espèces), en ensilage et par son grain et sa paille [55].

Dans toutes les régions, du nord au sud, elle reste plus importante ressource fourragère [56]

Le son d'orge est un déchet agricole, dont la composition chimique est similaire à celle de nombreuses fibres organiques, contenant de la cellulose, de la lignine, des hémicelluloses et de la silice, lequel est le principal composant de la cendre [57,58].



Figure I-7: photo de son d'orge

I-6- Extraction de la silice

Parmi les méthodes d'extraction de la silice, nous citons :

- ✓ L'attaque chimique
- ✓ La fusion alcaline

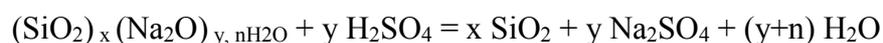
Les silices synthétiques sont constituées de dioxyde de silicium de grande pureté. Elles se présentent sous forme d'une poudre blanche et leurs propriétés dépendent de leur mode de fabrication.

Elles représentent 72 % de la production mondiale des silices amorphes synthétiques. Ces silices sont caractérisées par une grande porosité.

Le silicate de sodium est préparé soit par fusion alcaline avec (Na_2CO_3), à 1050-1100°C, du sable naturel, soit par attaque à 180-220°C du sable par la soude.

En 2016, la production de l'Union européenne, comptée en silice contenue, est de 1,711 million de t, dont 848 929 t en Allemagne, 402 602 t en Espagne, 54 424 t en Italie, 45 371 t en France. Autres utilisations du silicate de sodium : dans les détergents, le collage des cartons, pour la préparation des zéolithes.

Elles sont obtenues par action d'un acide principalement H_2SO_4 , mais aussi HCl , CO_2 ... sur une solution de silicate de sodium de rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ compris entre 2 et 3,5. Le pH est maintenu supérieur à 7. En général, la concentration de la solution est de 40 à 150 g de SiO_2/L .



La fusion alcaline est la méthode la plus efficace pour la mise en solution des oxydes réfractaires. L'échantillon solide est mélangé à un sel fondant, placé dans un creuset généralement en platine, et chauffé jusqu'à la température de fusion du sel fondant (800-1100 °C).

Le mélange ainsi formé est ensuite coulé dans une solution aqueuse d'acide peu concentrée et agité vig. Mantero et al. [59] ont mis en évidence les avantages de la minéralisation par fusion alcaline par rapport à une minéralisation acide.

Dans notre projet, un processus chimique simple est décrit. Il utilise une matière première non conventionnelle qui est le son d'orge pour l'extraction de la silice.

Dans les déchets agricoles, l'orge cendrée est l'un des matières premières les plus riches en silice après combustion complète.

I-7- Applications

Les propriétés texturales (surface spécifique élevée et porosité contrôlée) des matériaux mésoporeux à base de silice permettent de nombreuses applications. On cite l'adsorption de molécules, séchage en phase liquide ou gazeuse et la catalyse, essentiellement dans le raffinage du pétrole; détergents (lessives, etc.) exploitant surtout leur sélectivité vis-à-vis de certaines molécules.

Deux grands domaines d'applications sont envisagés : l'utilisation comme supports de fonctions réactives avec contrôle de la porosité et l'utilisation des céramiques dans le domaine de la nanotechnologie.

I-7-1- Catalyse

Une catalyse est un processus chimique qui consiste en l'accélération cinétique d'une réaction chimique grâce à une substance appelée catalyseur, qui ne subit pas de transformation et qui agit très rapidement et à concentration très faible.

Une substance qui inactive la catalyse est un inhibiteur. Dans les cellules, les biocatalyseurs sont les enzymes.

Une caractéristique importante est que la masse du catalyseur ne change pas au cours de la réaction chimique, ce qui différencie le catalyseur d'un réactif dont la masse diminue au long de la réaction, qu'elle soit homogène ou hétérogène [60,61].

I-7-2-Adsorption et séparation

Les matériaux mésoporeux qui occupent une place unique comme référence pour l'étude de l'adsorption fonctionnalisées font l'objet de nombreuses applications en tant qu'adsorbants en particulier dans le domaine de l'environnement [62].

La distribution homogène de la taille de pore permet des études plus précises de la physicochimie de la phase adsorbées [63].

Les propriétés d'adsorption sont critiques pour des applications dans les séparations, la taille uniforme des pores est un facteur important dans plusieurs méthodes de chromatographie et de séparation.

Une autre application potentielle des silices mésoporeuses concerne les membranes de filtration [64].

Les matériaux mésoporeux à base de silice non fonctionnelle peuvent être utilisés dans des applications chromatographiques [65]. Par exemple les silices SBA-15 présentent des résultats obtenus proches des silices HPLC commerciales.

Dans le domaine de la nanotechnologie, les applications concernent aussi bien les matériaux pour l'électronique, pour l'optique, les capteurs ...

CHAPITRE II

ADSORPTION

CHAPITRE II

Adsorption

Introduction :

La pollution des eaux par les matières organiques constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

L'importance attachée à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux, ne cesse de croître. Par conséquent, la dépollution des eaux contaminées par ces substances chimiques, s'avère nécessaire aussi bien pour la protection de l'environnement que pour une éventuelle réutilisation de ces eaux non conventionnelles.

Les colorants synthétiques sont une source de pollution de l'eau. Aujourd'hui, il existe plus de 10 000 colorants ayant des structures chimiques diverses, classés comme anioniques, cationiques et non ioniques en fonction de la charge ionique sur les molécules de colorant.

Les colorants cationiques sont plus toxiques que les colorants anioniques. [66]

II-1-Définition d'adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules contenues dans un fluide (gaz ou liquide) appelées adsorbats, se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant (sol, charbon actif, zéolite, oxyde métallique, résidus divers) selon divers processus plus ou moins intenses [67].

Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs. Constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, il est largement utilisé pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Les applications industrielles typiques sont diverses, elles concernent la production des gaz industriels (oxygène, azote, hydrogène), la séparation des hydrocarbures (paraffines linéaires et ramifiées, par exemple), les traitements de l'air, des eaux et des effluents pour l'élimination de polluants (composés soufrés, odeurs, COV...), le séchage, la production de médicaments, etc... [68]

II-2-Types d'adsorption

Selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant, l'adsorption peut être physique ou chimique.

II-2-1-Adsorption physique ou la Physisorption

L'adsorption est dite adsorption physique met en jeu de très faibles interaction entre entités moléculaire comme les forces d'attraction de Van der Waals et des forces dues aux interaction électrostatiques de polarisation, Elle est réversible et peu spécifique, du fait de la faible énergie des interactions mises en jeu supérieures à 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, l'adsorption physiques rapide et généralement limité par les phénomène de diffusion.[69]

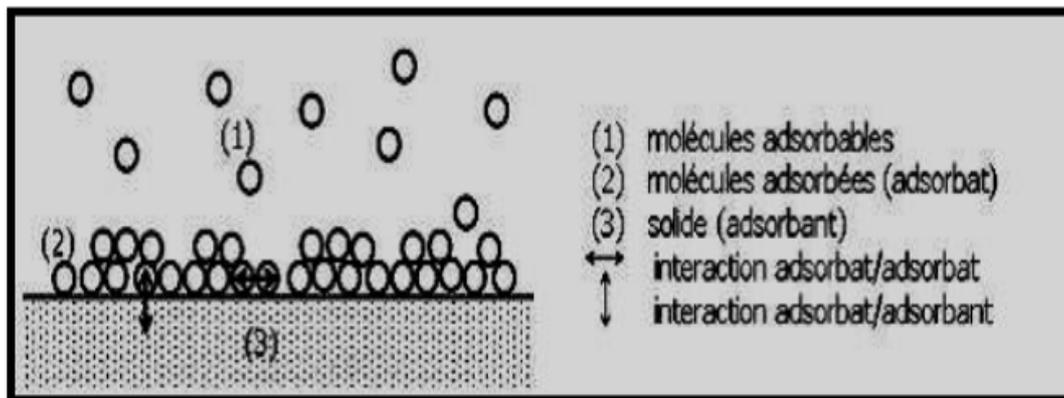


Figure II-1: Schéma de l'adsorption physique [70].

II-2-2-Adsorption chimique ou la chimisorption

La chimisorption est essentiellement le résultat de l'établissement de liaisons ioniques entre les cations (ou anions) de l'adsorbat et les charges négatives (ou positives) de la surface des matériaux adsorbants, est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux l'énergie d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 kJ.mol^{-1} [71]

De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide.

II-3-Différents types d'adsorbants

Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisées par la densité et la nature des groupes fonctionnels qui se trouvent à sa surface et par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse.

Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité.

Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitement des eaux sont les suivant: Argile, charbon active, gel de silice, zéolite et les oxydes métalliques [72].

II-4- Mécanisme d'adsorption

Les mécanismes chimiques de l'adsorption et la nature des surfaces absorbantes ne peuvent pas être déduits par l'analyse des isothermes. Etant empiriques, les équations des isothermes d'adsorption ne peuvent pas être interprétées pour indiquer un mécanisme d'adsorption particulier [73].

La figure II-2 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [74].

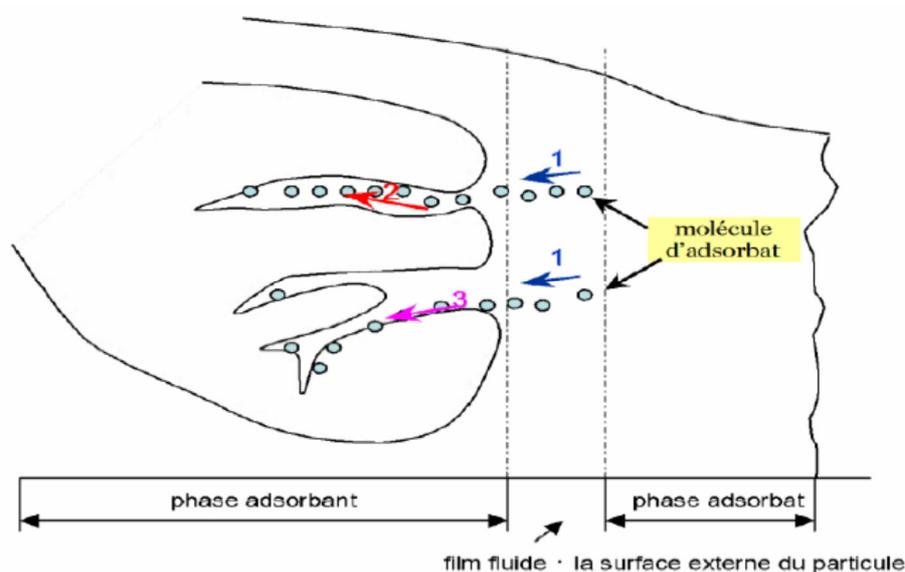


Figure II-2 : Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide ; 1-diffusion externe ; 2-diffusion interne (dans les pores) ; 3-migration en surface [75].

L'adsorption se produit principalement en trois étapes :

1-Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.

2-Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

3- Diffusion de surface Pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant [76].

II-5-Cinétiques d'adsorption

L'étude cinétique permet d'obtenir des informations sur les mécanismes d'adsorption, en particulier sur les mécanismes de transfert et de diffusion pendant le processus d'adsorption. Elle permet aussi d'établir les conditions d'équilibre avant de réaliser les isothermes d'adsorption.

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu.

Elles ont montré que l'adsorption des adsorbats est relativement rapide sur un solide non poreux. L'équilibre est atteint en quelques minutes. Cependant, l'adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente [77].

II-6-Isothermes d'adsorption :

Une isotherme d'adsorption est la variation $q_e = f(C_e)$ de la quantité q_e adsorbée sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre C_e du composé adsorbable, à une température donnée.

La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités ; on utilise principalement dans le cas d'adsorption en phase aqueuse la mole d'adsorbat par masse de solide ou masse d'adsorbat par masse de solide [78].

La relation obtenue est appelée «isotherme d'équilibre» à condition que l'expérience soit effectuée à température constante. Le bilan de matière entre les deux phases donne l'équation suivante :

$$q_e = \left(\frac{V}{m}\right) (C_0 - c_e) + q_0 \quad (\text{II-1})$$

Où les paramètres suivants représentent :

- V : Volume de solution (L);
- m : Masse de solide adsorbant (g);
- C_0 : Concentration initiale en soluté en phase liquide ou gazeuse (mol/L);
- q_0 : Concentration en soluté initialement présentée sur le solide (généralement nulle ou négligeable) (mg/g).

L'utilisation d'isothermes d'équilibre permettra de diagnostiquer la nature du phénomène de l'adsorption [79].

II-6-1- Classification des isothermes d'adsorption

Dans la littérature, plusieurs classifications sont proposées pour les isothermes d'adsorption.

On distingue celle de l'I.U.P.A.C, celle de Brunauer et al. et celle de Gilles et Coll. Les classifications des isothermes les plus connues sont :

a) Classification de Giles

Les isothermes d'adsorption ont été divisées en quatre classes principales **S**, **L**, **H**, **C**, basées sur la forme de la partie initiale de la courbe figure II-3 [80].

- la forme H, dite de «haute affinité»;
- la forme L, dite de «Langmuir»;
- la forme C, dite de «partition constante»;
- la forme S, dite «sigmoïdale».

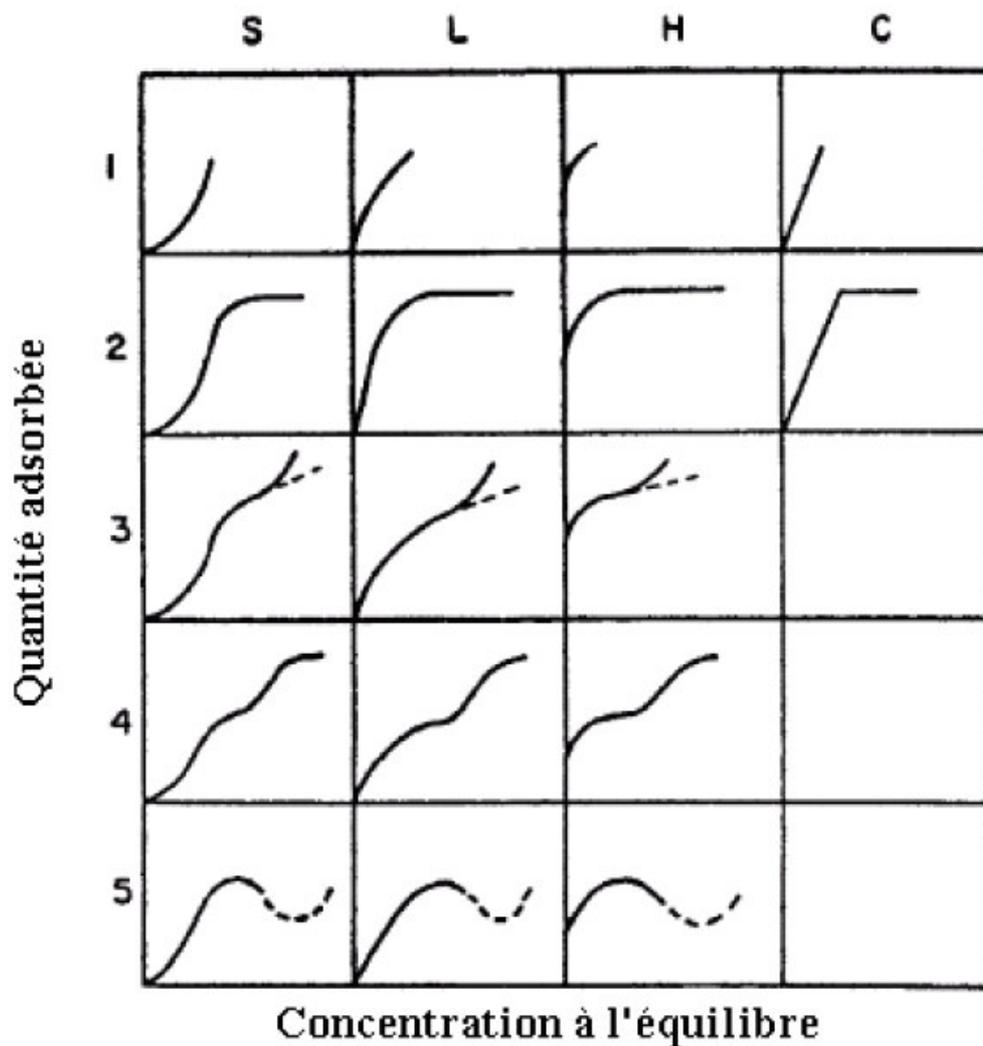


Figure II-3 : Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide par Gilles et al (1974).

L'isotherme de type **S** décrit la plupart du temps une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbat-adsorbat est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbat. Cette isotherme est toujours la conséquence de la compétition entre deux mécanismes opposés.

Les polluants organiques apolaires présentent ce type d'isotherme lors de leur adsorption sur les surfaces minérales chargées.

L'isotherme de type **L** dites de « Langmuir » sont les plus fréquentes, elles sont caractérisées par une courbe concave par rapport à l'axe des concentrations. Ce type de courbes suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et la compétition entre les molécules de solvant et du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible [81].

L'isotherme de type **H** décrit une interaction forte entre adsorbat et adsorbant et représente un cas extrême du type **L**, pour lequel la pente est très élevée. Ce cas a été distingué pour représenter les nombreuses situations où le composé a une grande affinité pour la phase solide.

Enfin, l'isotherme de type **C**, décrit forme de ligne droite, signifiant qu'il y'a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant. Ce type d'adsorption concerne les molécules flexibles pouvant pénétrer loin pour y déplacer le solvant [82].

b) Classification de l'I.U.P.A.C

Les isothermes d'adsorption-désorption peuvent être regroupées suivant cinq types figure II-4 :

Type I : sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Cette isotherme traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression.

Type II : correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces non microporeuses (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

Type III : sont relativement rares, elles indiquent la formation des couches polymoléculaires dès le début de l'adsorption. Elles reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes.

Type IV : peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type II (adsorption forte, mais limitée). Les isothermes de type IV présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

Type V : reflètent une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

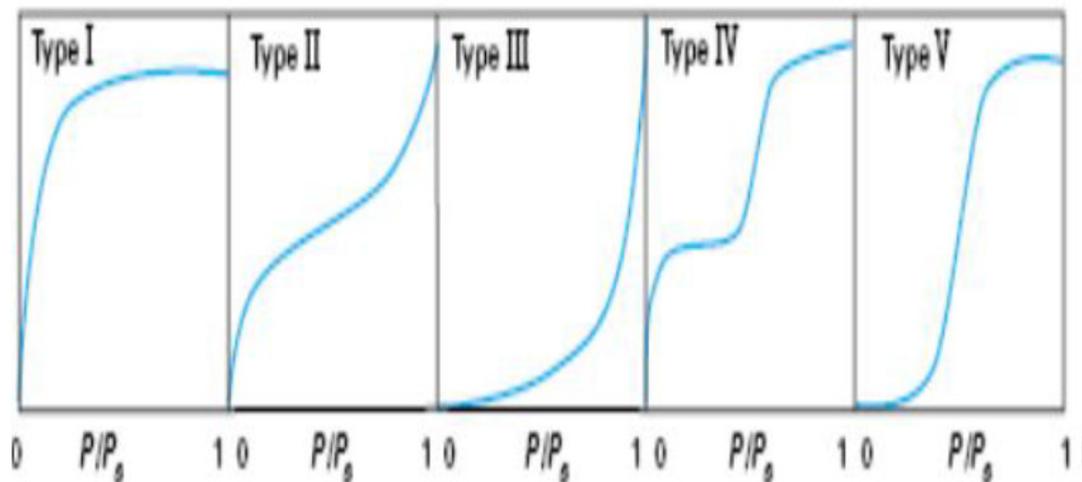


Figure II-4 : Classification des isothermes d'adsorption pour les systèmes gazeux
(P_0 est la pression de vapeur saturante)

- P : Pression à l'équilibre ;
- P_0 : Pression de vapeur saturante ;

II-6-2- Modélisation de l'adsorption :

Le choix du modèle est déterminant pour mieux appréhender les résultats obtenus. Chacun de ces modèles est donné sous forme d'une équation paramétrée.

Le choix du modèle est déterminant pour mieux appréhender les résultats obtenus. Chacun de ces modèles est donné sous forme d'une équation paramétrée.

a) Modèle de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes [83] :

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie;
- L'adsorption se produit en monocouche;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface;
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption);

- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante [84] :

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{II-2})$$

Où les paramètres suivants représentent :

- q_e : Quantité d'adsorbant retenue par le solide (mol.g^{-1} adsorbant);
- q_m : Capacité maximale d'adsorption (mol.g^{-1} adsorbant).
- K_L : Constante d'équilibre d'adsorption (rapport entre les constantes de vitesse d'adsorption et désorption, il dépendant de la température) dite constante de Langmuir (L.mol^{-1}) ou (L.mg^{-1});
- C_e : Concentration de l'adsorbant à l'équilibre (mol.l^{-1}) ou (mg.l^{-1}) [85].

Le développement de cette équation conduit à une forme linéaire de l'isotherme de Langmuir :

$$\frac{1}{q_e} = \left[\left(\frac{1}{C_e} \right) \left(\frac{1}{K q_m} \right) \right] + \left[\frac{1}{q_m} \right] \quad (\text{II-3})$$

C'est une équation d'une droite de pente ($1/q_m$) et d'ordonnée à l'origine ($1/q_m$).

b) Le modèle de Freundlich

L'isotherme représentée selon le modèle de Freundlich peut convenir dans toutes les situations pour décrire l'adsorption en solution.

L'équation de Freundlich est donnée sous la forme :

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{II-4})$$

Avec :

- C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/L).
- q_e : Quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).
- K_F et n : constantes de Freundlich, dépendant de la nature du soluté et de l'adsorbant utilisé.

Des valeurs élevées de K_F et n traduisent une forte adsorption dans l'intervalle des concentrations étudiées. Inversement, les faibles valeurs indiquent une faible adsorption pour des faibles concentrations en soluté.

La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e :

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{II-5})$$

Si l'équation de Freundlich est vérifiée, nous obtenons une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln K_F$. Plus $1/n$ est important plus le soluté a de l'affinité pour l'adsorbant [86,87].

c) Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin (Temkin et Pyzhev, 1940) repose sur l'hypothèse que, lors de l'adsorption en phase gazeuse, la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbant décroît linéairement avec le taux de recouvrement.

C'est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène (Toth, 1971).

D'après Almardini [88], plusieurs auteurs proposent d'utiliser ce modèle en phase liquide en traçant q_e ou Θ en fonction de $\ln C_e$.

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \left(\frac{RT}{\Delta q} \right) \ln(KT C_e) \quad (\text{II-6})$$

Où les paramètres suivants représentent :

- $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$;
- T : Température absolue (en K);
- Δq : Variation d'énergie d'adsorption (en J.mol^{-1});
- K_T : Constante de Temkin (en l.mg^{-1}).

Ce tracé permet de déterminer :

$$BT = q_m RT/\Delta q \quad (\text{II-7})$$

Puis en introduisant une valeur de q_m (par exemple issue de l'application de Langmuir), de calculer la variation d'énergie d'adsorption.

II-7- Modélisation des cinétiques d'adsorption

La littérature fournit plusieurs modèles qui permettent de comprendre le mécanisme qui contrôle le processus d'adsorption.

II-7-1-Cinétique de premier ordre

C'est le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergren en 1898 [89]. Ce modèle considère l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et sites actifs. L'équation différentielle de Lagergren qui régit la cinétique d'adsorption du 1^{er} ordre est :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (\text{II-8})$$

Où :

- q_e et q_t : sont respectivement les quantités de soluté adsorbées en (mg.g^{-1}) à l'équilibre et à l'instant t .
- K_1 : est la constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

La valeur de q_t (mg.g^{-1}) à l'instant t est obtenue à partir de la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - c_t) \frac{V}{m} \quad (\text{II-9})$$

L'intégration de l'équation (II-8) entre 0 et t , conduit à l'équation (II-10).

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t \quad (\text{II-10})$$

L'application de ce modèle pour un système donné peut être vérifiée en examinant la linéarité de la droite obtenue en portant $\ln (q_e - q_t)$ en fonction de t . L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite permettent de calculer q_e théorique et la constante de vitesse du premier ordre K_1 .

II-7-2-Cinétique de second ordre

Ce modèle traduit l'existence d'un équilibre entre espèces en solution et adsorbées, le modèle de second-ordre suit l'équation (II-11) [90].

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{II-11})$$

Où :

- K_2 : Constante de vitesse de second ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

L'intégration de l'équation (II-10) entre 0 et t conduit à l'équation (II-12) :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K_2 \cdot t \quad (\text{II-12})$$

Avec :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 qe^2} + \frac{1}{qe} t \quad (\text{II-13})$$

Dans le cas d'un système répondant à la cinétique de second ordre, la représentation de $1/(qe-qt)$ en fonction de t conduit à une droite permettant d'accéder à la constante de vitesse K_2 .

II-8- Les colorants

II-8-1-Définition

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements.

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que (les teintures du textile, du papier, du cuire dans les industries alimentaires et cosmétiques), ils ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement, ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader [91]. Plus de 15% des colorants textiles sont jetés dans le flux d'eaux usées pendant les opérations de teinture, de sorte que les polluants de l'industrie textile sont une source importante de contamination de l'environnement [92].

Environ la moitié de la production mondiale de colorants textiles synthétiques (700 000 tonnes par an) est classée comme le bleu de méthylène ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) [93].

II-8-2-L'adsorption du bleu de méthylène

Le colorant de bleu de méthylène a été employé pour déterminer la surface spécifique des minéraux argileux pendant plusieurs décennies. La formule chimique est $C_{16}H_{18}ClN_3S$, avec un poids moléculaire correspondant à 373,91 g/mol. La figure II-5 à montre qu'à l'état aqueux, le bleu de méthylène est un colorant cationique, $C_{16}H_{18}ClN_3S^+$, lequel est adsorbé par les surfaces qui sont chargées négativement.

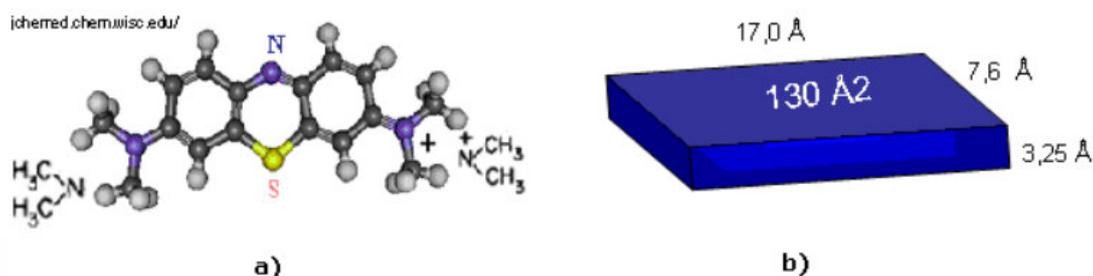


Figure II-5: a) Molécule de bleu de méthylène; b) Volume rectangulaire.

CHAPITRE III

MATERIELS ET METHODES

EXPERIMENTALES

CHAPITRE III

MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

Introduction

Le but de ce chapitre est la synthèse d'un solide mésoporeux présentant structure hexagonale appelé SBA-15. Le travail consiste à mélanger une source de silice avec une source organique pour former un matériau silicique se développant autour de micelles organique.

En général, la source de silice est le silicate de sodium. La préparation de ces matériaux a été menée selon deux protocoles différents.

Le protocole de synthèse ainsi que les paramètres de synthèse influent beaucoup sur la texture poreuse des échantillons obtenus. Pour cette raison, nous avons deux voies de synthèse qu'ont été adoptées. Les matériaux préparés ont été testés dans l'adsorption. Différents paramètres ont été étudiée à savoir le pH le temps de contact, la masse de l'adsorbant (SBA-15), la température, les concentrations initiales de colorant et les modèles de la cinétique et des isothermes de l'adsorption.

Chaque technique de caractérisation est choisie en fonction de ce que les expérimentateurs veulent mettre en évidence. Lorsque l'on synthétise des matériaux solides et poreux, il est intéressant de connaître d'une part la texture du matériau et d'autre part sa structure, voire même la fonctionnalité.

Les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos matériaux sont la diffraction des rayons X (DRX), la Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF), l'adsorption de (BET).

III-1- Procédés expérimentales

III-1-1- Prétraitement du son d'orge (SO) :

La matière première utilisée est le son d'orge obtenu à partir d'une industrie locale. Après avoir soigneusement lavée le son d'orge avec de l'eau distillée pour éliminer les poussières et les impuretés solubles, il a été séché à température ambiante pendant 24h, puis moulu et enfin tamisé.

Dans un ballon tricole une quantité de 50 g de matière première (SO) a été soumise à un traitement à l'acide chlorhydrique à 15% dans 100 ml d'eau distillée sous agitation pendant 2h, pour éliminer les impuretés.

Après un lavage à l'eau, le SO a été filtrés en suite traités à l'acide sulfurique (H_2SO_4) à 35% à 85°C pendant 2h.



Figure III-1 : Montage à reflux.

Le mélange est ensuite filtré et lavé plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à pH neutre puis séché à 80° C.

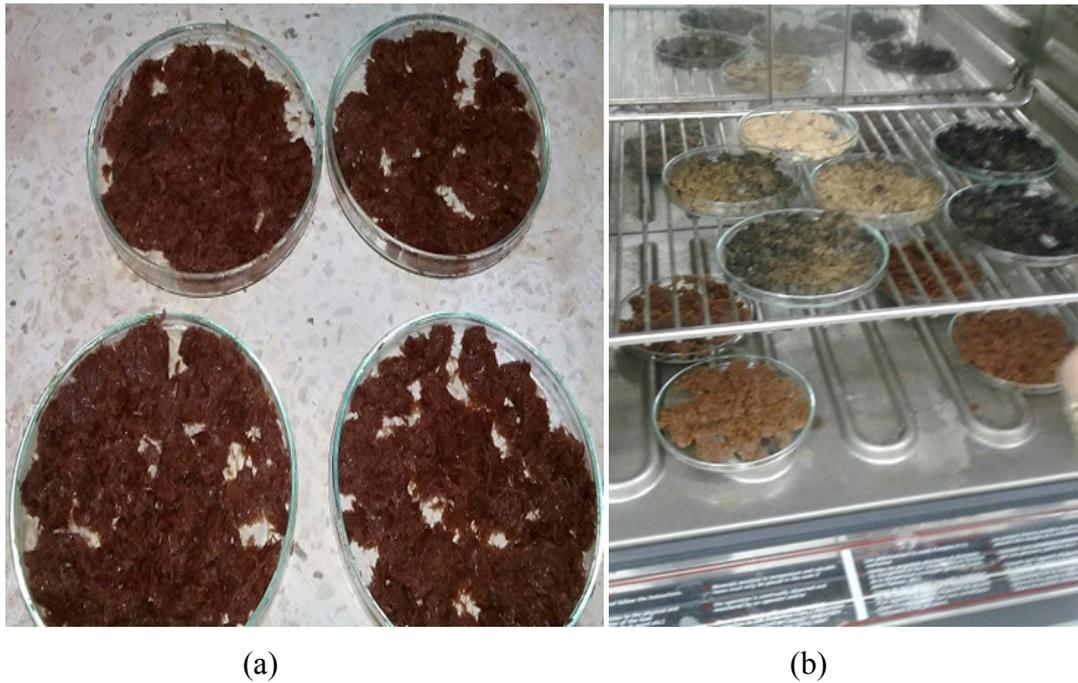


Figure III-2 : (a) Photo du son d'orge après l'attaque chimique. (b) Après séchage.

Le solide séché est calciné à 650°C avec une vitesse de chauffage de $2^{\circ}\text{C} / \text{min}$ pendant 7h. Les échantillons sont retirés du four après leur refroidissement.



Figure III-3 : Image de la poudre blanche après calcination.

Le produit final est une poudre blanche, qui sera moulue dans un mortier.



Figure III-4 : Broyage avec mortier.

Le son d'orge moulue a été tamisé à travers un tamis et stocké dans un récipient en plastique pour le protéger contre l'humidité.

III-1-2- Préparation de la solution de silicate de sodium

Le silicate de sodium a été préparé par reflux. Le solide blanc obtenu a été mélangé à un volume adéquat de NaOH (2M) et porté à reflux à 80 °C pendant 2 h sous forte agitation. Le mélange est refroidi à température ambiante.

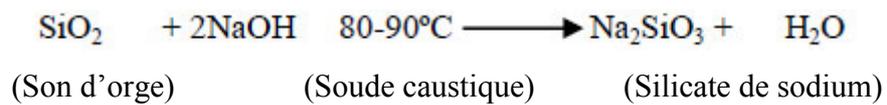


Figure III- 5 : Préparation du silicate de sodium.

Après cette étape le mélange obtenu est placé dans une centrifugeuse pour séparer les phases. La figure IV-6 montre l'étape de centrifugation et la séparation des phases.



Figure III-6 : Photo de centrifugation de silicate de sodium.

III-2- Synthèse des matériaux siliciques mésoporeux

III-2-1- Synthèse du SBA-15 par la voie (I)

La matrice de silice mésoporeuse ordonnée SBA-15(1) a été préparée dans des conditions hydrothermales.

Une quantité de 1,8 g de copolymère P123 a été dissoute dans 56 ml d'eau distillé et 8,2 ml de HCl concentré (37% en poids, Fluka).

Le mélange a ensuite été chauffé à 40 ° C et maintenu sous agitation vigoureuse pendant 3 h. Puis une quantité de 3,8 ml de silicate de sodium a été ajoutée à la solution et le mélange obtenu a été maintenu sous agitation à une température de 40 ° C pendant 24 heures [94].

Le mélange obtenu est ensuite transféré dans un four et chauffé à 90 ° C pendant 24 heures mode statique, c'est l'étape de vieillissement. Finalement, le mélange récupéré par centrifugation pour la séparation de phase; puis a été lavé à l'eau distillée. Une poudre blanche est obtenue après séchage à 80 ° C pendant 24 h.

Le tensioactif a été éliminé par calcination à 500 ° C à une vitesse de chauffage de 2°C / min durant 4 h.

III-2-2- *Synthèse du SBA-15 par la voie (2)*

La matrice de silice mésoporeuses ordonnée SBA-15(2) a été préparée selon le protocole suivant : Une quantité de 3 ,6 g de copolymère P123 a été dissoute dans 112 mL d'eau distillée et 16 ,4 mL de HCl concentré (37% en poids, Fluka).

Le mélange a ensuite été chauffé à 40 °C et maintenu sous agitation vigoureuse pendant 3 h. Puis une quantité de 7,6 mL de silicate de sodium a été ajouté à la solution et le mélange obtenu a été maintenu sous agitation à une température de 40° C pendant 24 heures, puis porté dans un four à moufle à 80 ° C.

Finalement, le mélange récupéré par filtration a été lavé à l'eau distillée et séché à 80 ° C pendant 24 h. Le tensioactif a été éliminé par calcination à 500 ° C durant 4 h



Figure III-7 : Photo de synthèse SBA-15(1), SBA-15(2).

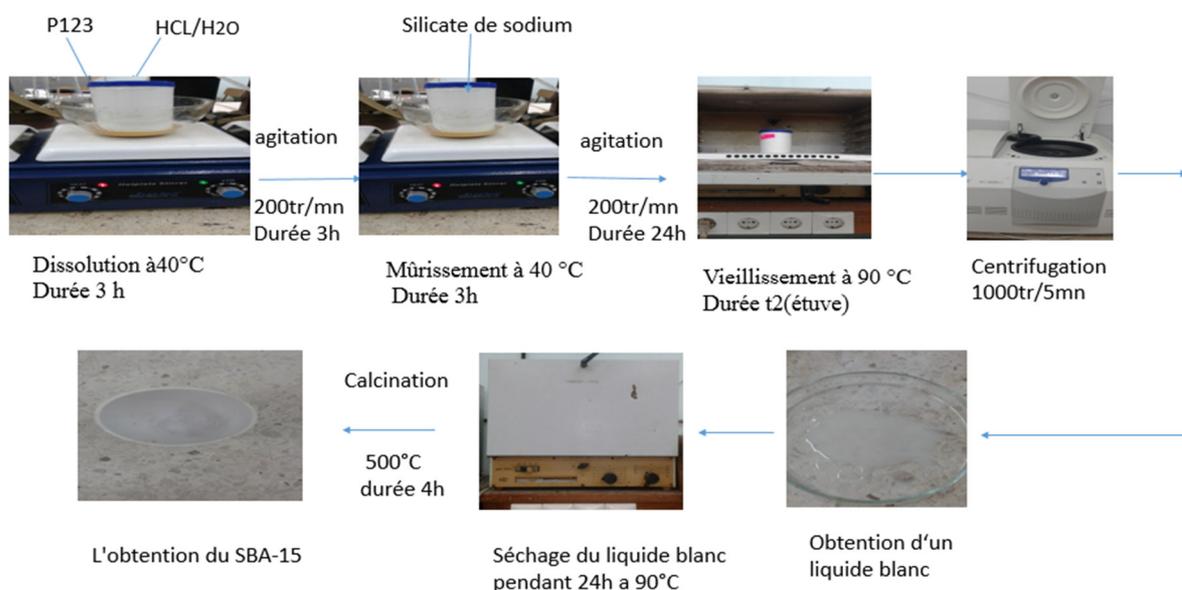


Figure III-8 : Protocole de synthèse SBA-15

III-3- Présentation de l'adsorbat utilisé

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés au bleu de méthylène considéré comme polluant organique.

Comme tous les colorants, il se caractérise par sa persistance, sa toxicité et son pouvoir d'accumulation dans le milieu naturel.

Les caractéristiques physico-chimiques de notre adsorbat, sont regroupées dans le tableau III-1.

Tableau III-1 : Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.

Colorant	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Solubilité	λ_{\max} (nm)	Firme
Bleu de Méthylène (BM)	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	319.86	Elevée	664	Biochem Chemopharma

Le bleu de méthylène est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines [95]. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne. Sa structure chimique est représentée sur la figure III-9.

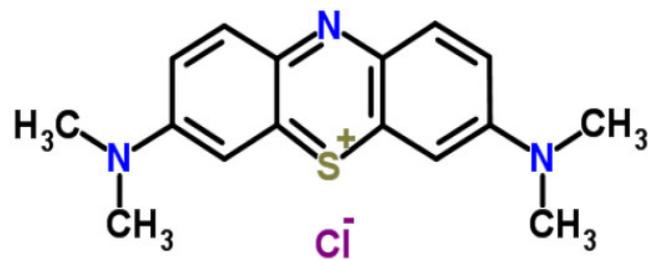


Figure III-9 : Structure chimique du bleu de méthylène.

Le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de concentration en colorant 20 mg.L⁻¹.

III-4- Préparation de la solution d'étalonnage.

La solution mère du bleu de méthylène a été préparée à une concentration de 1g/l dans l'eau distillée. Des dilutions successives sont réalisées, afin d'établir la courbe d'étalonnage ;

Absorbance = f (concentrations en bleu de méthylène).

Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité définie, les solutions seront diluées.

La concentration résiduelle du bleu de méthylène est également déterminée à partir de l'absorbance sur un spectrophotomètre UV Visible à $\lambda = 639$ nm.



Figure III-10: Photo des solution fille.

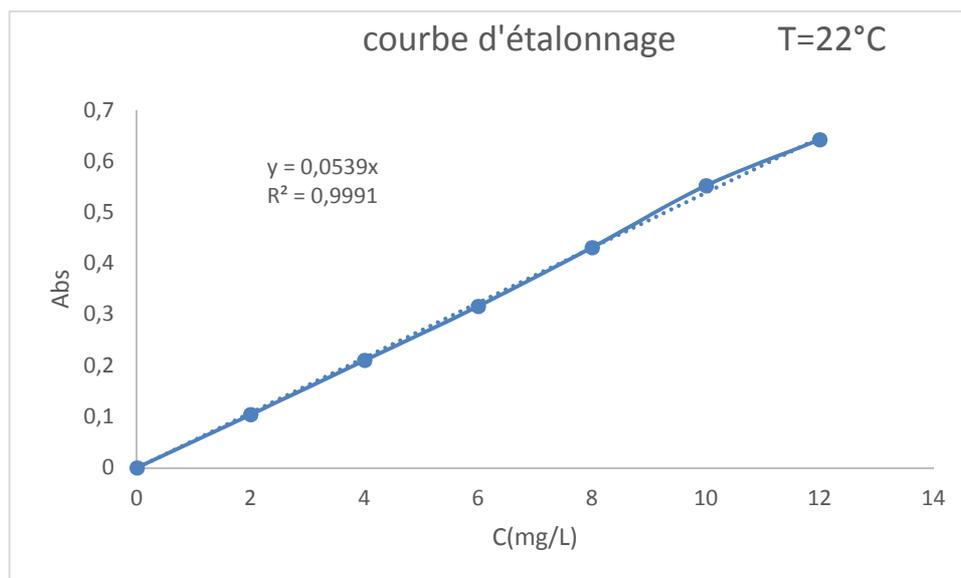


Figure III-11: Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène utilisé.

III-5-Essais d'adsorption

III-5-1 -Protocoles expérimentaux

Les expériences se sont déroulées en batch dans des flacons fermés de volume 250ml, à température ambiante dans un secoueur de type «Edmund Bühler GmbH» et à une vitesse de 250 tr. min^{-1} , à une température de $22 \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Afin d'optimiser le protocole d'incorporation de SBA-15 dans le BM, nous avons examiné l'effet de plusieurs paramètres à savoir le point de charge nulle, le temps de contact, la masse de l'adsorbant/ l'adsorbant et de la concentration initiale.

III-5-2 -Cinétique d'adsorption

III-5-2-1-Effet du temps de contact

L'étude de l'adsorption d'un polluant organique sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Cette étude a été menée pour déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

Les expériences se sont déroulées dans une série des flacons de 250 mL. Chaque flacon contient un volume constant de 20 mL de la solution mère de Bleu de méthylène à concentration initiale égale à 1000 ppm et avec une masse constante de 0,04 g de l'adsorbant de SBA-15. Le mélange obtenu a été agité à l'aide d'un secoueur à une vitesse de 250 tr. min^{-1} pendant différents temps de contact.

Les prélèvements permettant de suivre les cinétiques d'adsorption sont effectués à des intervalles de temps, qui permettent d'assurer un bon contact des mélanges et une grande homogénéisation des solutions.



Figure III-12 : Photo de secouer utilisé pour l'agitation.

La solution a été séparée de l'adsorbant et filtrée par centrifugation à 600 tr.min^{-1} pendant 5 min, puis analysée par un spectrophotomètre UV-visible de longueurs d'onde maximale $\lambda_{\text{max}} = 639 \text{ nm}$.

La capacité d'adsorption a été calculée selon la formule (III-1) :

$$Q = \frac{(C_0 - C)v}{m} \quad \text{(III-1)}$$

Avec :

- Q : la capacité d'adsorption (mg.g^{-1})
- C_0 : la concentration initiale (mg.L^{-1}),
- C : la concentration à l'équilibre (mg.L^{-1}),
- V : le volume de la solution de BM (mL),
- m : la masse du SBA-15 utilisée (g).

La détermination du taux d'élimination du colorant, noté R et exprimé en pourcentage, il est défini par la relation (IV-2) suivante :

$$R (\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad \text{(III-2)}$$

III-5-2-2-Effet du de point de charge nulle PZC:

Les propriétés acido-basiques de surface des différents solides ont été déterminées par titrage potentiométrique selon le protocole de Kummert et Stumm.

Pour l'optimisation du pH, une masse de 0,01g de SBA-15 a été introduite dans 100mL d'eau distillée.

Les titrages ont été réalisés à l'aide de l'acide chlorhydrique HCl et d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration de 0,01mol .L⁻¹. Les dosages acido-basiques ont été réalisés à l'aide de burettes graduées.

Les constantes d'acidité de surface ont été déterminées selon le modèle de complexations de surface de Stumm. Ce modèle montre que la charge électrostatique de surface du solide résulte des réactions acidobasiques de surface.

Pour chaque point de titrage acido-basique, on obtient la charge de surface Q :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad (\text{III-3})$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]. [\text{OH}^-] = 10^{-14} \Leftrightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-14} / [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\text{III-4})$$

$$Q = \frac{[\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]}{m} \quad (\text{III-5})$$

- Q : charge de surface (mol.g⁻¹);
- m : masse de SBA-15 (g.L⁻¹);

III-5-2-3-Effet de PH du BM

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, à prendre en compte dans les processus d'adsorption des colorants puisqu'il agit sur l'état d'ionisation de la surface de l'adsorbant.

Des échantillons ont été préparés dans les mêmes conditions opératoires citées auparavant et au temps d'agitation de 50 min. Le pH est ajusté à la valeur désirée par de l'acide chlorhydrique ou de la soude.

Pour l'optimisation du pH, une masse 0,04 g de SBA-15 a été introduite dans un 20 mL de solution de bleu de méthylène dont la concentration initiale est de 1000 ppm.

L'adsorption a été effectuée à des valeurs de pH variant de 2 à 13 après avoir ajusté le pH avec des solutions de NaOH 0,01 M, et sous une agitation de 250 trs/min pendant un temps d'équilibre équivalant à 50 minutes.

III-5-2-4-Effet de la température

L'étude de l'influence de la température sur la capacité d'adsorption du colorant bleu de méthylène sur le SBA-15 a été réalisée par la mise en contact de 0,04 g du SBA-15 dans 20 mL de solution colorante à 1000 ppm, à quatre températures différentes à savoir 30, 40, 50 et 60 °C.

III-5-2-5-Effet de La concentration initiale

Pour déterminer l'effet de la concentration du BM, on a varié la concentration du colorant 12mg/L jusqu'à 28 mg/L. La masse du SBA-15 étant fixe et égale à 0,04g, avec volumes de 20 mL de la solution de bleu de méthylène à concentration initiale de 1000ppm.

L'ensemble est agité à une vitesse de 250 trs.min⁻¹ pendant 50 minutes. L'adsorption est effectuée à pH naturel de la solution et à température ambiante (22± 2 °C).

III-5-2-6-Effet de masse du solide

Pour étudier l'effet de la masse de SBA-15 celle ci a été varié de 0,005g à 0,045 mg dans un volume de 20 mL de la solution à concentration initiale de 1000ppm. L'ensemble est agité à une vitesse de 250 trs.min⁻¹ pendant 50 minutes. L'adsorption est effectuée à pH naturel de la solution et à température ambiante 22 ± 2 °C.

III-6-Techniques de caractérisations

III-6-1-Diffraction des rayons- X

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...)

Cette technique non destructive pour l'échantillon à faire diffracter un faisceau monochromatique de rayon X par un grand nombre de d'orientation aléatoire.

Parmi ceux-ci, il s'en trouvera toujours un nombre suffisant pour lesquels la famille de plans réticulaires (hkl) fait avec faisceau incident un angle défini par la relation de BRAGG et ces plans se comporteront alors comme des miroirs vis-à-vis des rayons X. chaque microcristal oriente convenablement donne alors un rayon diffracte forment un ongle 2 θ avec le faisceau incident

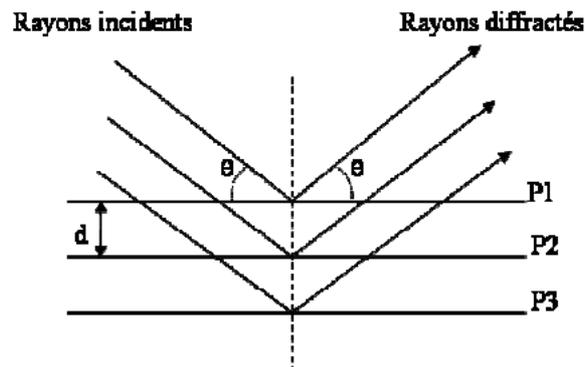


Figure III-13 : Principe de la loi de Bragg

A l'aide de la loi Bragg, les distances de répétition au sein du réseau peuvent être ainsi déterminées :(III-1)

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{III-6})$$

- d_{hkl} : Distance inter réticulaire entre 2 plans de diffraction désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l , ($^{\circ}$),
- θ : Angle de Bragg (demi angle de séparation) en ($^{\circ}$ degré)
- n : Ordre de diffraction (un entier non nul)
- λ : Longueur d'onde du rayonnement X ($^{\circ}$). En général, on utilise une anticathode en cuivre avec $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$

III-6-2- La Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une méthode qui complète bien celle de la diffraction des rayons X. Cette technique est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Elle constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quelque soit l'état physique du système étudié [96].

Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ($\nu = 1/\lambda$) compris entre 400 et 4000 cm^{-1}

On observe ainsi des bandes de transition, pouvant correspondre à plusieurs modes de vibration. On a ainsi :

- ✓ Les vibrations d'élongation (ν), signature d'une vibration selon la liaison. On peut de plus distinguer les élongations symétriques des élongations antisymétriques.
- ✓ Les vibrations de déformation (\square).

Dans le cas des matériaux qui nous intéressent, le suivi de certaines bandes est particulièrement pertinent pour qualifier l'évolution de la surface. Les nombres d'onde concernés sont regroupés dans le Tableau III-1.

Tableau III-2 principaux nombres d'ondes pour l'étude d'une silice.

Nombre d'onde / cm-1	vibration
3300 – 3600	ν (O-H) de l'eau et des silanols de surface
1650	δ (H ₂ O) hors du plan
950 – 1300	ν (Si-O) asymétrique des tétraèdres SiO ₄
800	ν (Si-O) symétrique des tétraèdres SiO ₄
450	δ (O-Si-O) d'angle de valence des tétraèdres SiO ₄

Les caractérisations sont effectuées sur des pastilles solides. Celles-ci sont constituées de 1mg d'échantillon dispersé dans 200mg de KBr sec, ce qui permet d'une part l'obtention de pastilles solides et d'autre part évite la saturation due à une concentration trop élevée du matériau à analyser.

III-6-3-Physiorption d'azote à 77K

La surface spécifique est l'aire totale d'un matériau en comptant la surface externe, et la surface constituant la porosité. Elle s'exprime en surface par masse (m²/g) en général. En 1938, Brunauer, Emmett et Teller (BET) ont développé un modèle permettant d'estimer la surface spécifique en calculant la surface occupée par une monocouche de gaz inerte à la surface d'un matériau poreux. Le calcul BET repose sur quelques hypothèses :

- L'adsorption est localisée sur des sites homogènes de même énergie ;
- Les interactions latérales entre molécules adsorbées sont négligeables ;
- L'existence d'un équilibre entre l'adsorption et la désorption ;
- L'adsorption s'effectue en plusieurs couches, les molécules de la monocouche servant de sites d'adsorption pour les suivantes ;
- La chaleur d'adsorption des couches au-delà de la première couche est constante et égale à la chaleur de liquéfaction du gaz.

Plusieurs hypothèses sont faites pour que le modèle soit applicable: les molécules adsorbées à la surface (phase liquide) sont en équilibre avec les molécules en phase gazeuse, et il y a échanges entre les deux phases constamment. Ils ont ainsi démontré l'équation suivante :

$$\frac{p}{V(p^{\circ}-p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1 p}{V_m C p^{\circ}} \quad (\text{III-7})$$

V : volume adsorbé par gramme de matériau poreux, à pression p ,

V_m : Volume de gaz nécessaire pour compléter une monocouche statistique,

p : Pression partielle du gaz,

p° : Pression de vapeur saturante du gaz à la température de travail

C : Constante caractéristique de la chaleur d'adsorption de la monocouche.

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

Ainsi, on peut remonter aux valeurs de V_m et C grâce à l'ordonnée à l'origine

$$\frac{1}{V_m C} \text{ et à la pente } \frac{C-1}{V_m C} \text{ de la fonction } \frac{p}{V(p^{\circ}-p)} = f\left(\frac{p}{p^{\circ}}\right) \quad (\text{III-8})$$

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

$$S(\text{BET}) = \delta \frac{V_m N}{V_M} \quad (\text{III-9})$$

δ : Surface occupée par une molécule d'adsorbat

N : Nombre d'Avogadro

V_m : Volume de gaz nécessaire pour compléter une monocouche statistique,

V_M : Volume occupé par une mole d'adsorbat

III-6-4-Spectrophotométrie UV-Visible

La spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est une technique dont l'évolution a été très importante au cours de ces dernières années en vue d'une mise en œuvre nettement plus aisée.

La spectrophotométrie UV-Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 180 et 1100 nm.

Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurales, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative.

Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert constituent la base de la méthode connue sous le terme général de colorimétrie pour tout spectre enregistré dans le visible [97].

- **Loi de Beer-Lambert**

Lorsqu'un faisceau de rayonnement est monochromatique incident d'intensité I_0 traverse une substance colorée. On observe une absorption d'énergie de sorte que l'intensité du faisceau émergent I est plus faible. Cette absorption monochromatique répond à la loi de Beer-Lambert qui s'exprime sous la forme :

$$A(\lambda_{\max}) = \text{Log}(I_0/I) - \text{Log } T_{\lambda_{\max}} \quad (\text{III-10})$$

- I_0 et I : Sont respectivement les intensités des faisceaux incident et transmis.

La loi de Beer-Lambert permet de relier l'absorbance d'une solution à sa concentration:

$$A = \text{Log}(I_0/I) = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{III-11})$$

Où:

- ϵ : Est le coefficient d'absorption molaire ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
- C : La concentration de la solution (mol/L)
- l : Trajet optique (cm)



Figure III-14 : Photo du spectrophotomètre UV-visible.

CHAPITRE IV
RESULTATS ET DISCUSION

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSION

Introduction

Ce dernier chapitre consiste à regrouper les différents résultats de la caractérisation de nos adsorbants obtenus essentiellement par DRX, IRFT et MET ainsi que les résultats de l'adsorption proprement dite de nos polluants une discussion s'en suivra.

IV-1- Analyse spectroscopique Infrarouge a transformé de Fourier (IRTF)

Le spectre IRTF a été effectué à l'aide d'un appareil de type « Perkin Elmer » piloté par un micro-ordinateur, dans la gamme des longueurs d'onde de 500 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} .

Les échantillons ont été conditionnés sous forme de pastille de KBr.

La figure IV-1 présente du Spectres d'infrarouge à transformée de Fourier de poudre de silice extraite du son d'orge montre que les pics principaux des groupes SiO_2 apparaissent en 1123, 788, 476 ont été générés par les vibrations d'extension et de déformation [98], et la bande à 1645 cm^{-1} correspond à Si – OH .Ceux-ci ont confirmé une poudre de silice pure car il n'y avait pas d'autres pics d'adsorption[99].

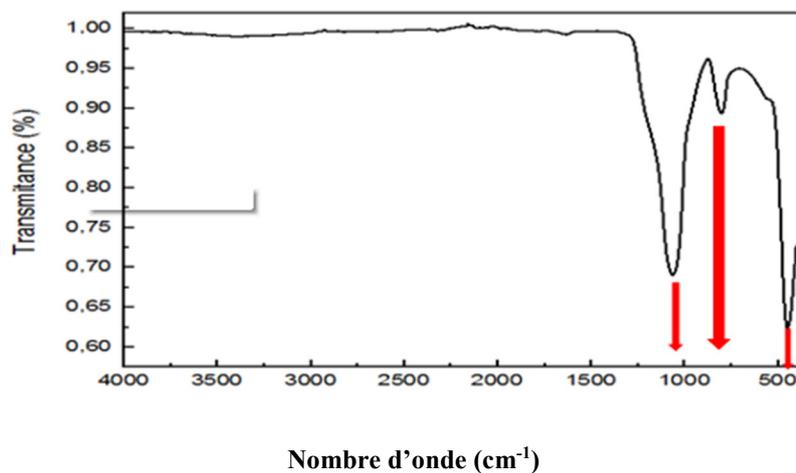


Figure IV-1 : Spectres IRTF obtenu à partir de silicate de sodium

IV-2-Point de charge nulle PZC:

Les résultats de traitement acido-basique de SBA-15 sont présentés sur la figure (V-2) sous forme de $Q = f(\text{pH})$.

Nous remarquons que la charge nulle de ce support est obtenue pour un pH de l'ordre de 7,14

Ainsi donc, les charges de surface sont négatives au-dessus de cette valeur et positives lorsque le pH est inférieur à cette valeur de pzc.

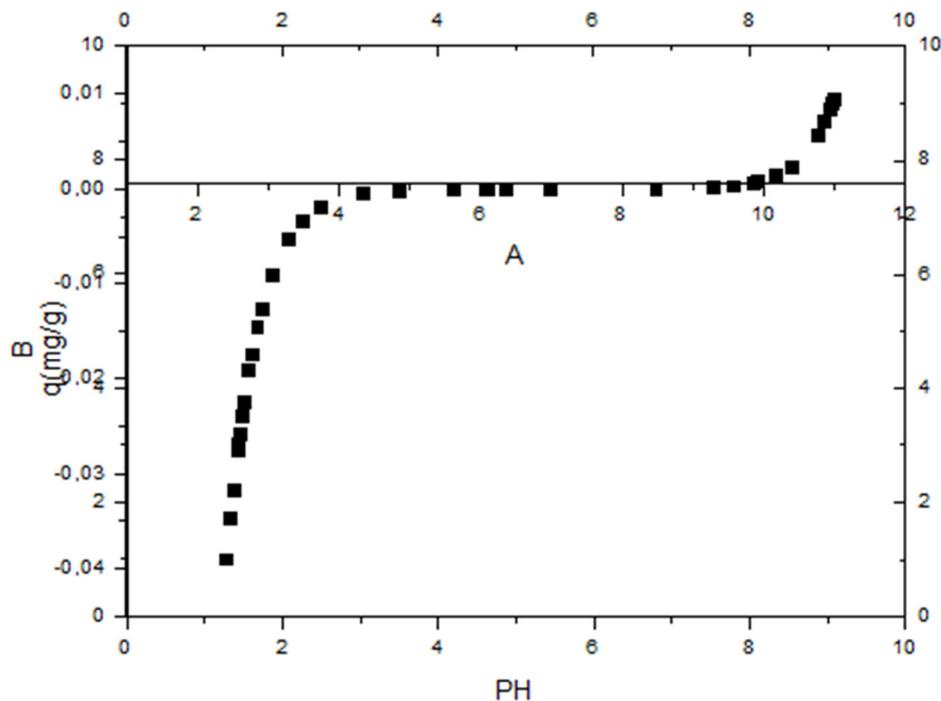


Figure IV-2 : Courbe de détermination du Point de charge nulle PZC du SBA-15.

IV-3- Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les résultats de l'analyse par DRX de matrice adsorbant est présenté sous forme diffractogrammes expriment l'intensité du faisceau en fonction de l'angle 2θ et est montré dans la figure IV-3 suivante

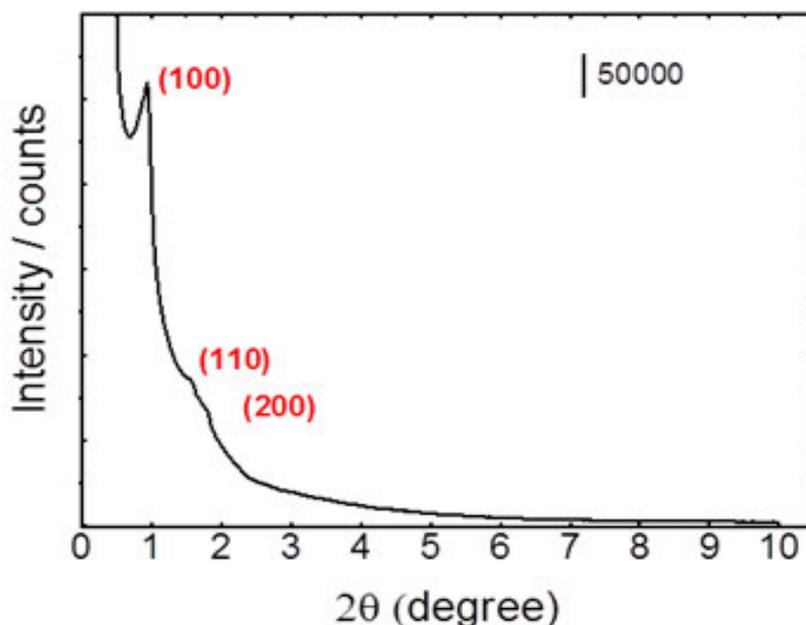


Figure IV-3: Spectre DRX du SBA-15 synthétisé à partir du son d'orge

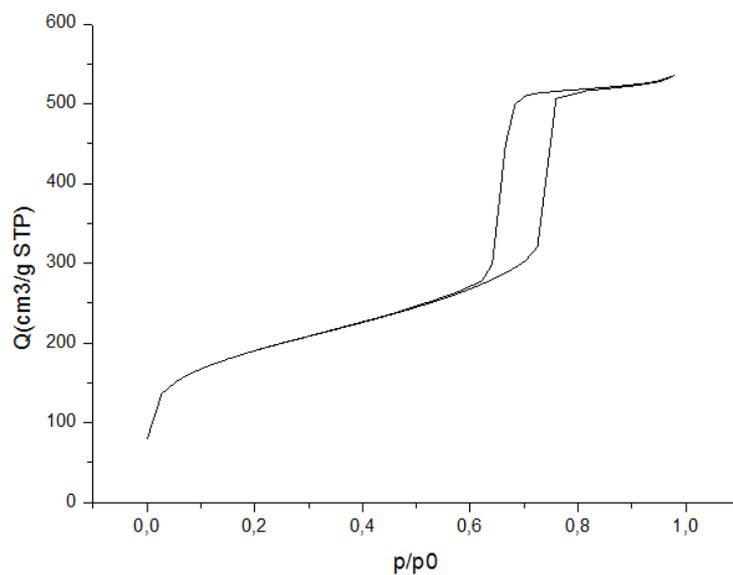
Le diagramme de diffraction de la puissance des rayons X aux angles faibles du support présentait. Il a été montré que le SBA-15 préparé à partir du son d'orge montre trois pics de diffraction de Bragg distincts, à savoir (100), (110), (200), qui indiquent la formation d'une structure mésoscopique hexagonale 2D structure observée par Ren et al [100].

Des diagrammes de diffraction sur poudre (XRD) du matériau SBA-15 ont été enregistrés sur un diffractomètre à rayons X Bruker / AXS D8 Advance fonctionnant à 40 KV et 35 mA avec une source d'irradiation aux rayons X Cu K ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$)

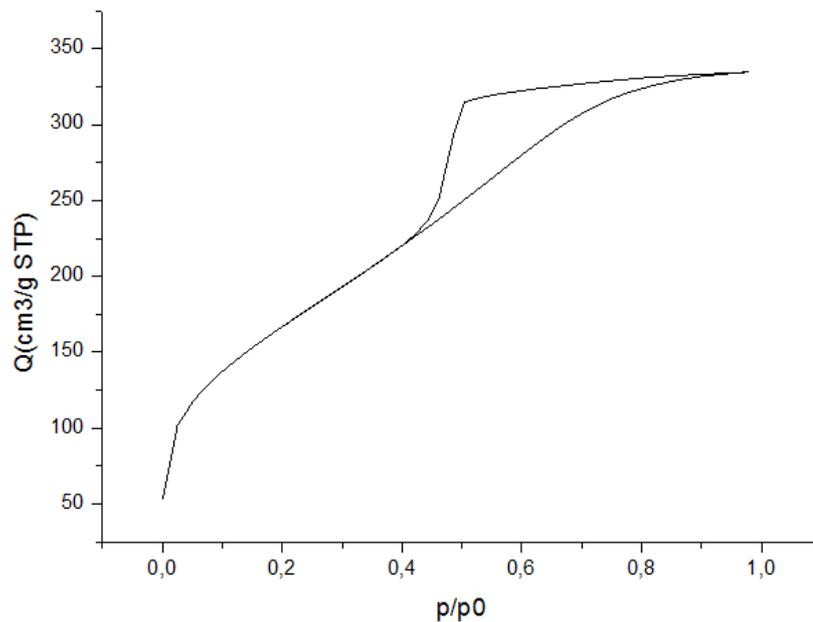
IV-4- Physisorption d'azote à 77K

Les mesures de physisorption d'azote ont été réalisées en utilisant un appareil Micromeritics Tristar 3000. La surface spécifique a été mesurée par la méthode de BET (Brunauer-Emmett-Teller) [101] et la distribution de la taille des pores a été calculée en utilisant la méthode de BJH (Barrett-Joyner-Halenda) [102].

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote du matériau SBA-15 (Blanc) et SBA-15 (Brun) sont illustrées aux figures (a) et (b)



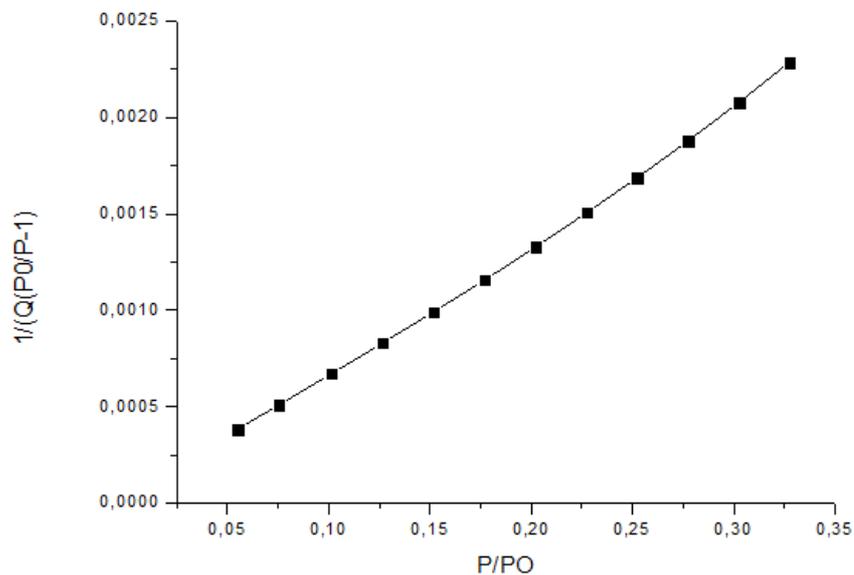
(a)



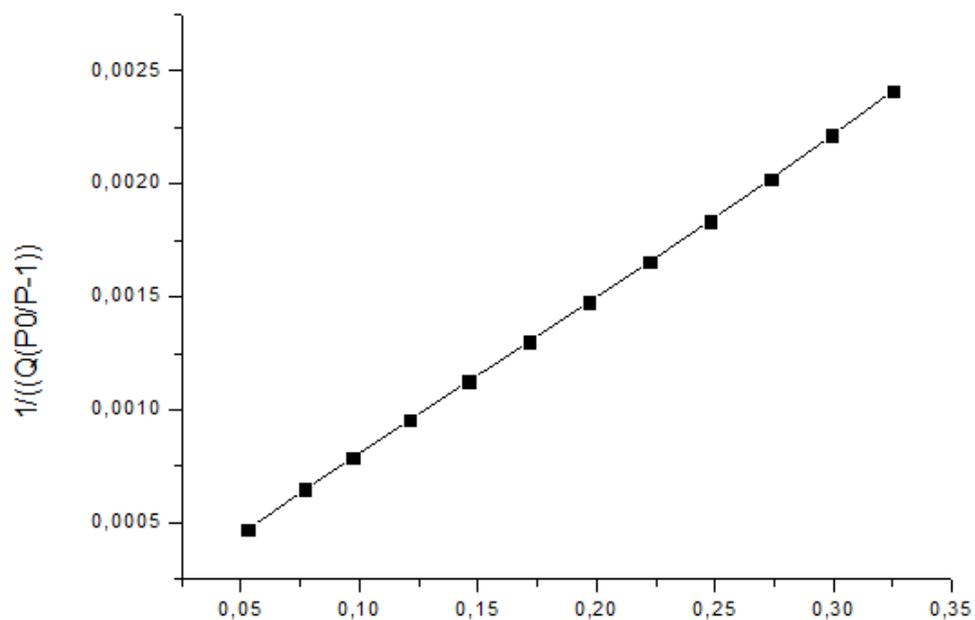
(b)

Figure IV-4 : Isothermes d'adsorption –désorption d'azote enregistré sur les supports siliciques SBA-15 (a) (Blanc), (b) (Brun)

Les courbes sont des motifs de l'isotherme d'adsorption de type IV le SBA-15 (Blanc) et (Brun) selon classification IUPAC avec une boucle d'hystérésis typique d'un matériau mésoporeux. [102].



(a)



(b)

Figure IV-5 : Transformée de l'équation de BET du SBA-15 (Blanc) et SBA-15(Brun)

La figure présente le tracé de la transformée de l'équation de BET. Les droites obtenues de pente α et d'ordonnée à l'origine β permettent de déterminer V_m . La connaissance de V_m permet de déterminer la surface spécifique en utilisant l'intervalle de pression relative entre 0.05 et 0.35.

Le tableau IV-1 englobe les valeurs la surface spécifique calculé par la méthode de BET.

Tableau IV-1 : Résumé des paramètres de texture de support silicique

Echenillons	Surface spécifique BET m²/g	volume poreux cm³/g	Diamètre des pores nm
SBA-15 (Blanc)	633	0.83	6.03
SBA-15 (Brun)	610	0.52	3.51

IV-5-Test d'adsorption

IV-5-1-Cinétiques d'adsorption

IV-5-1-1-Effet de temps de contact

Les résultats de la cinétique d'adsorption de SBA-15, sont exprimés sous formes de $q_t = f(t)$ montrant la variation de la capacité d'adsorption en fonction de temps.

Nous nous sommes d'abord intéressés à l'influence de la concentration en bleu de méthylène BM, sur la quantité adsorbée par SBA-15 préparé, en fonction du temps.

Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure V-6, qui illustre l'évolution de la quantité de colorant adsorbée sur SBA-15 en fonction du temps.

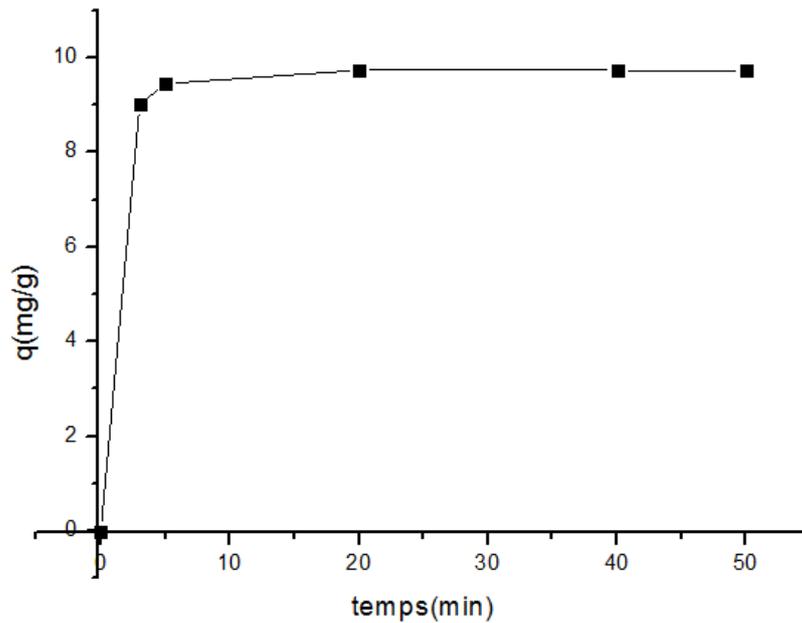


Figure IV-6: Evolution de la cinétique d'adsorption.

L'analyse de cette courbe d'évolution de la cinétique d'adsorption ($m=0,04g$; $C=20mg/L$) révèle que la quantité adsorbée augmente progressivement pour atteindre l'équilibre d'adsorption rapidement après 5 minutes de contact avec un taux d'adsorption de 97%.

Les cinétiques rapides du processus d'adsorption au début de la réaction peuvent être expliquées par le nombre important de sites actifs disponibles.

Au fur et à mesure que le taux de recouvrement de la surface augmente, l'accessibilité aux sites vacants restants devient difficile. Ainsi, les vitesses d'adsorption deviennent lentes.

Afin de s'assurer que l'équilibre est atteint et qu'il n'y a pas de désorption des molécules fixées, nous avons fixé la durée de contact SBA-15 /BM, pour le reste de nos expériences à 50 minutes.

IV-5-1-2-Effet du pH

Nous nous sommes intéressés dans cette partie à l'effet du pH sur la quantité de BM adsorbée par le matériau mésoporeux SBA-15. Nos résultats sont représentés sur la figure IV-7

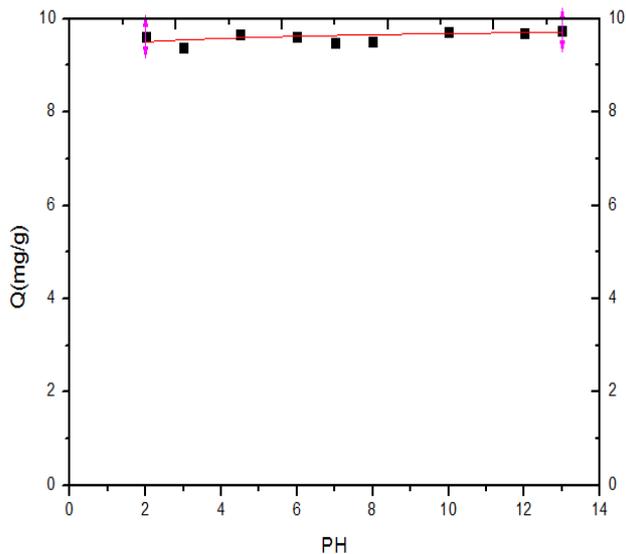


Figure IV-7: Courbe d'effet de pH de BM.

Les résultats obtenus, ont montré, que la variation de pH n'a pas d'effet important sur le phénomène d'adsorption du bleu de méthylène contrairement à nos attentes. En effet ; le PZC étant égale à 7,14 et la charge de BM est positivement.

IV-5-1-3- Effet de température

L'étude d'effet de la température, sur la quantité de BM adsorbée, est représentée sur la figure IV-8

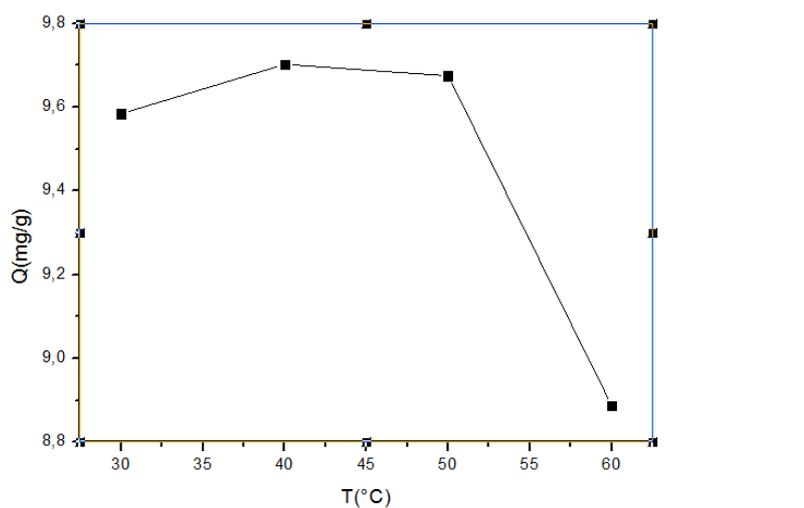


Figure IV-8: courbe d'effet de température sur l'adsorption du BM (pH=6, C=1000 ppm).

L'analyse des résultats de la figure V-8 montre que la quantité du colorant adsorbée sur le SBA-15 reste sensiblement constante à partir de 30 jusqu'à 50°C puis à cette dernière commence à diminuer à partir de 50°C.

La rétention de BM, est meilleure à $T = 40^{\circ}\text{C}$. La faible quantité retenue à $T = 60^{\circ}\text{C}$ est probablement due à l'existence d'une adsorption compétitive des protons avec le colorant sur les sites actifs chargés négativement ou bien à cette température il peut y'avoir une désorption partielle le diamètre diminué l'adsorption augmente.

IV-5-1-4- Effet de la concentration initial du Bleu de Méthylène

L'effet de la variation de la concentration initiale du bleu de méthylène permet de déterminer les isothermes d'adsorption de cette molécule sur le SBA-15.

L'étude a été réalisée pour des concentrations en colorants qui varient de 12 à 22 mg /L.

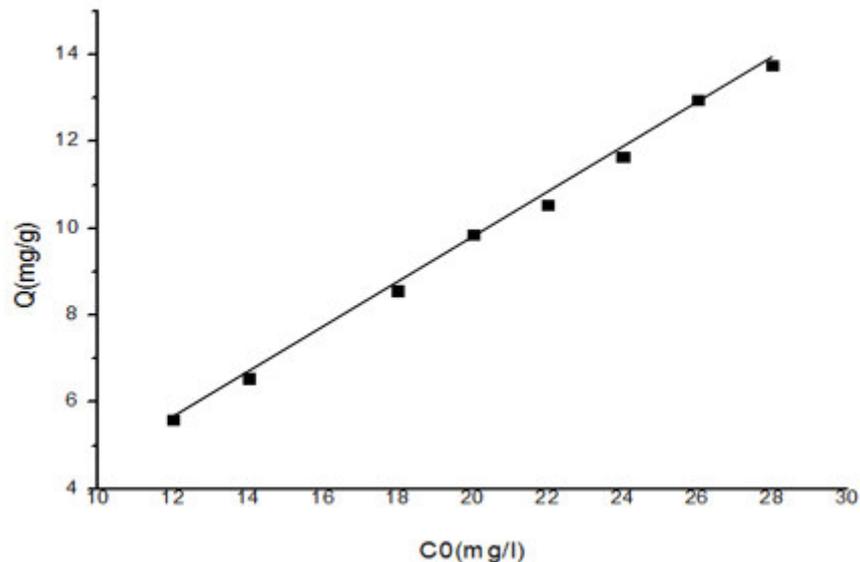


Figure IV-9 : Effet de la concentration initiale du BM.

Nous avons réalisé cette expérience pour des concentrations varie entre 12 et 22 mg/L. Une masse de 0,04g de SBA-15.

Selon les résultats présents sur Figure IV-9, nous pouvons constater que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale.

Donc on peut conclure que la performance d'adsorption dépend du nombre de sites sur la surface d'adsorbant.

IV-5-1-5-Effet de masse du solide

Les résultats des expériences sont donnés dans la courbe IV-10 qui donne la quantité adsorbée en fonction de concentration $Q=f(m)$.

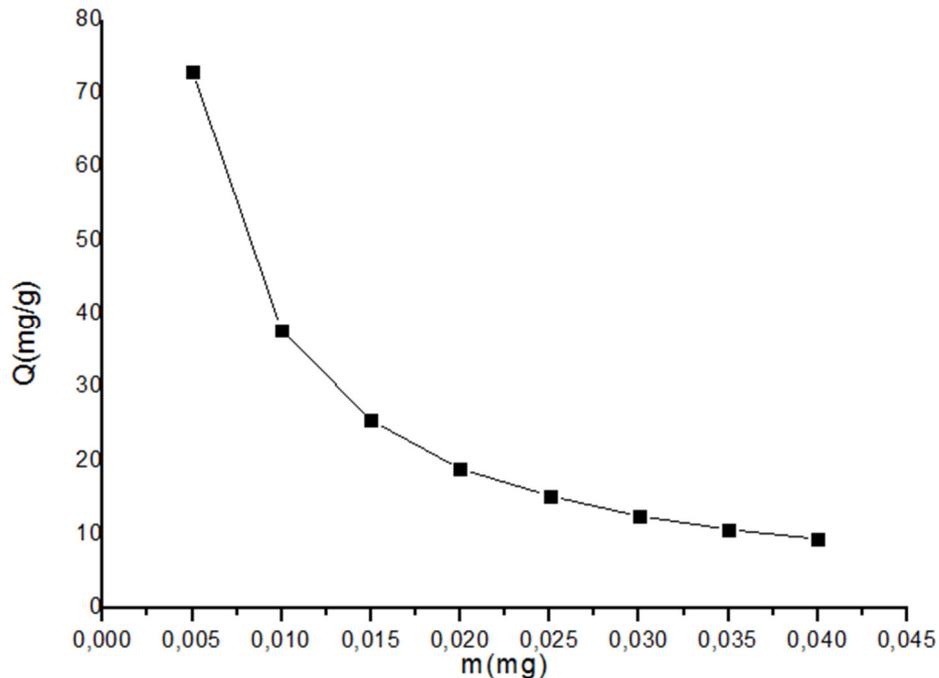


Figure IV-10 : Effet de la masse du SBA-15 sur la capacité d'adsorption de BM.

Au regard de la courbe ci-dessus, nous constatons que la masse a un effet important sur la quantité adsorbée des colorants, il apparaît à travers les résultats que pour la concentration de 20 mg/L un temps de contact de 50 min, une augmentation de la masse du SBA-15 de 0,005 à 0,045 g entraîne une diminution de la quantité adsorbée. Ce comportement peut être expliqué par :

- Tant que la quantité d'adsorbant ajoutée à la solution de colorant est faible, les cations du colorant peuvent accéder facilement aux sites d'adsorption. L'ajout d'adsorbant permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations du colorant ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement.
- Une grande quantité d'adsorbant crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant [103,104].

IV-5-2-Modélisation des isothermes d'adsorption :

Nous traitons dans cette partie la modélisation des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur le SBA-15, par les modèles de Langmuir, Freundlich.

IV-5-2-1-Modèle de Langmuir

La modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir, exploitée sous sa forme linéaire ($1/q = f(1/C)$), est représentée sur le tableau IV-11. La théorie de l'isotherme de Langmuir suppose que l'adsorption est monocouche et a lieu aux sites homogènes spécifiques de l'adsorbant [105].

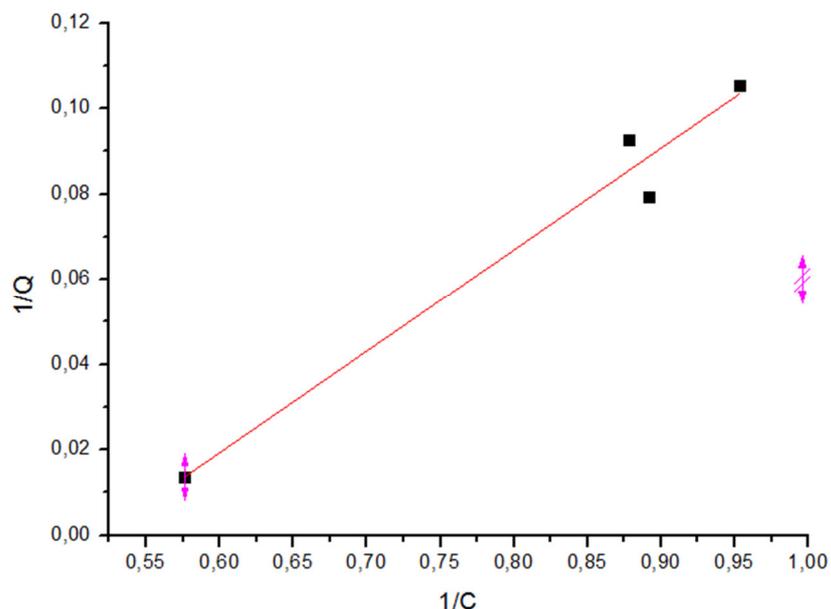


Figure IV-11 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.

Le tracé de l'équation de Langmuir $1/q = f(1/C)$ a montré une corrélation avec l'isotherme de Langmuir $R^2=0,93$.

Ces résultats accréditent l'hypothèse d'une adsorption sur des sites éloignés les uns des autres par des distances permettant à cette adsorption de suivre le modèle d'indépendance de sites d'adsorption de Langmuir.

Et d'après la valeur du coefficient de corrélation ($R^2= 0,9309$), l'adsorption de BM sur le SBA-15 n'obéit pas au modèle de Langmuir.

IV-5-2-2-Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich sous sa forme logarithmique, appliqué aux résultats expérimentaux d'adsorption du bleu de méthylène par le SBA-15, est représenté sur la figure IV-12.

La courbe obtenue, en portant $\ln q$ en fonction de $\ln C_e$ n'est pas linéaire avec un coefficient de corrélation $R^2=0,98$. Par conséquent, l'adsorption de BM par le SBA-15 obéit au modèle de Freundlich.

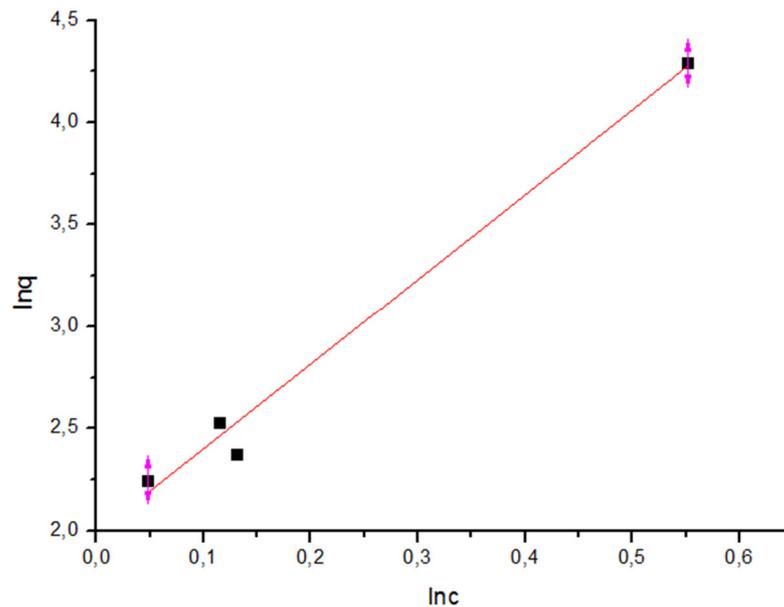


Figure IV-12: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.

D'après la courbe de cette figure IV-12. Le modèle qui est applicable c'est de Freundlich puisqu'il nous donne une bonne linéarité d'un coefficient de corrélation ($R^2= 0,98$). Ce qui nous a permis de conclure que l'adsorption du colorant sur la SBA-15 est importante

Tableau IV-2 : Paramètres équationnels des modèles de Freundlich et de Langmuir pour L'adsorption du BM sur le SBA-15

LANGMUR			FRUNDLICH		
R ²	q (mg /g)	K _m	R ²	1/n	K _F
0,93	ND	ND	0,98	0 ,24	7,29

D'après le tableau IV-2, Le meilleur modèle pour la représentation des résultats est le modèle de Frindlich, avec un coefficient de corrélation est de $R^2=0,98$.

IV- 5-3- Ordres cinétiques

La modélisation des cinétiques d'adsorption permet d'identifier les mécanismes qui pourraient contrôler la vitesse de l'adsorption [106].

Dans ce type de modélisation, il est important de souligner que de nombreux modèles cinétiques sont disponibles aujourd'hui, non seulement, pour étudier les mécanismes du processus d'adsorption, mais aussi, pour les adapter aux résultats expérimentaux [107].

IV-5-3-1-Modèle cinétique de premier ordre (équation de Lagergren)

Les résultats expérimentaux d'adsorption de BM sur SBA-15 ont été modélisés en utilisant les modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre présentés dans le chapitre II. En traçant $\ln (q_e - q_t) = f(t)$ pour le premier modèle et $(t/q_t) = f(t)$ pour le deuxième. Le modèle premier ordre est déterminé graphiquement à partir la droite obtenue Figure IV-13

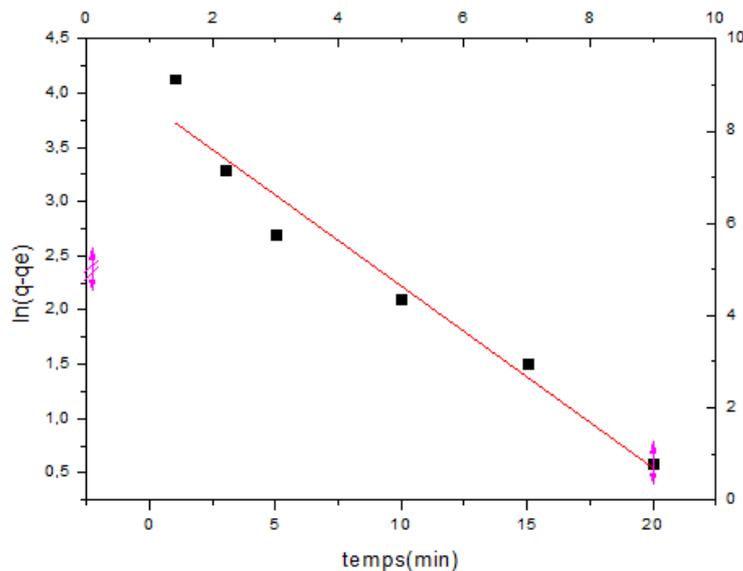


Figure IV-13 : Modélisation de la cinétique par le modèle de Pseudo-premier ordre.

La figure IV-13 (montre la variation de $\ln(q_e - qt)$ en fonction du temps t . une forme linéaire de modèle pseudo-premier ordre appliqué aux cinétiques d'adsorption de SBA-15 et avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,95, par conséquent la cinétique d'adsorption de BM par SBA-15, n'est pas de premier ordre.

IV- 5-3-2-Modèle cinétique de second ordre

L'étude de la cinétique de second ordre a porté sur la variation de t/qt en fonction du temps. Les résultats obtenus, sont représentés sur la figure IV-14.

Il est à noter que l'ensemble des courbes t/qt en fonction du temps obtenue, une droites. Les pentes de ces dernières ont permis de déduire les constantes de vitesse (K_2) du modèle cinétique de second ordre.

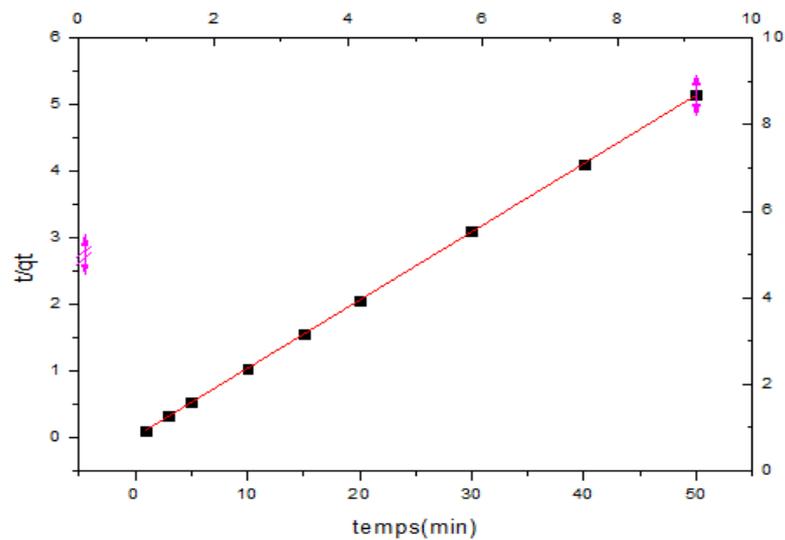


Figure IV-14 : Modélisation de la cinétique par le modèle de Pseudo-second ordre.

Nous remarquons que le modèle de second ordre donne une excellente description de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur le SBA-15, puisque les coefficients de corrélation $R^2=0,99$ sont très proches de 1.

De même, les valeurs de q_e expérimentale sont relativement identiques à celles calculées q_e .

La comparaison de la courbe cinétique expérimentale avec les courbes obtenues par modélisation selon le modèle pseudo-second ordre montre un écart très faible entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales. Ceci justifie encore que les cinétiques d'adsorption de SBA-15 par le BM obéissent au modèle cinétique du pseudo-second ordre.

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE

Le but de ce mémoire est d'identifier les paramètres mis en jeu lors de l'élaboration de silice mésoporeuses organisée de type SBA-15, lesquels permettent d'utiliser le son d'orge comme matière première pour extraire la silice.

Ainsi, nous sommes parvenus à obtenir des silices mésoporeuses ayant une porosité contrôlée et issues de sources naturelles algériennes telles que le son d'orge par la méthode sol-gel.

Pour ce faire, nous avons étudié l'influence des paramètres expérimentaux dans l'élaboration de ces matériaux tels que, la nature du tensioactif, la concentration d'acide utilisée, le rapport molaire tensioactif/silicium.

L'utilisation d'une grande quantité de HCl dans le mélange réactionnel comprenant aussi H₂SO₄ pour favorise la formation de pores très larges.

Nous avons préparé des matériaux siliciques à texture méso-poreuse en utilisant silicate de soude comme une source de silice obtenue à partir du son d'orge local et du tensioactif P123 comme un gabarit;

Les matériaux siliciques obtenus ont été caractérisés par différentes méthodes physicochimiques (diffraction des rayons X DRX, l'adsorption) afin de déterminer les propriétés structurales et texturale des poudres.

Les résultats de la diffraction des rayons X a montré 3 pics tandis que l'isotherme d'adsorption elle est du type IV avec hystérésis montrant la présence d'une mesoporosité.

Les phases siliciques qui se développent autour des micelles organiques se disposent selon une matrice cubique ou hexagonale, en fonction des conditions de synthèse. Ces phases amorphes et peu ordonnées évoluent vers une symétrie plus ordonnée si la concentration du milieu est très forte.

Le comportement de la molécule tensioactive, DM-970 jamais utilisée dans la synthèse des matériaux méso poreux, laisse penser à une distorsion de sa chaîne hydrophobe pour former des micelles de type sphérique ou cylindrique.

Dans une seconde étape, nos matériaux ont été évalués en tant qu'adsorbants pour le piégeage d'un colorant. Les quantités adsorbées sont appréciables pour des matériaux purement siliciques comparativement aux matériaux fonctionnalisés.

On peut conclure que les capacités d'adsorption des matériaux préparés dépendent étroitement de leur texture.

La présence de pores en forme de trou de ver favorise davantage l'adsorption des composé organiques volatils plutôt que les pores uniformes et larges où le phénomène de désorption non négligeable.

L'adsorption de BM sur le SBA-15 augmente avec la masse du bio adsorbant. Le temps d'équilibre diminue avec l'augmentation de la masse de SBA-15. Le temps optimum déterminé est de 50 minutes.

L'adsorption de BM est meilleure en milieu basique (87,88%) comparée au milieu acide (74,13%). Cela s'explique par le fait qu'en milieu basique, la surface du bio adsorbant est négative, d'où l'accroissement des interactions électrostatiques avec les cations organiques provenant de la dissociation des molécules de BM.

L'adsorption de BM sur le SBA-15 est mieux décrite par le modèle de Freundlich qui donne des coefficients R^2 proches de 1, ce qui suppose une adsorption en monocouche, absence d'interactions entre les molécules adsorbées et celles encore au cœur de la solution.

Le modèle de second-ordre décrit mieux l'adsorption de BM sur le SBA-15. Ce dernier est donc un adsorbant potentiel pour l'élimination de BM en solution aqueuse.

Après cette étude, nous pouvons juger que le SBA-15 préparé à partir du son d'orge, est un bon adsorbant obtenue à faible couts, possède une grande capacité pour éliminer un polluant organique à partir des solutions aqueuses.

**RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES**

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1]: IUPAC, Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Colloid and Surface Chemistry, Pure Appl. Chem. 1972, 31, 578.
- [2]: C.T.Kresge, M.E.Leonowicz, W.J.Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, Nature 359 (1992) 710-712.
- [3] :K.S.W.Sing,D.H.Everett,R.A.Haul,L.Moscou,R.A.Pierotti,J;Rouquérol,T;Sieminiowska , Pure Appl . Chem, 1985, 57, 603.
- [4]: P. Behrens, Adv. Mater, 1993, 5, 127.
- [5]: J.S.Beck., J.C.Vartuli, W.J.Roth, M.E.Leonowicz, C.T.Kresge, K.D.Schumitt, C.T.W.Chu, D.Hlso E.W.Sheppar
- [6]: A.Corma, Chem.Rev.1997, 97, 2373-2420.
- [7]: F.Schuth and W.Schmidt, Adv.Mater.2002, 14629-638.
- [8]:L.Raehm and J.-O.Durand, Techniques de l'ingénieur 2009, Référence NM 4050.
- [9]:Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P.M. Petroff, F.Schüth, G.D. Stucky, *Nature* **1994**, 368, 317–321.
- [10]: Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schüth, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1176–1191.
- [11]: Q. Huo, R. Leon, P.M. Petroff, G.D. Stucky, *Science*, **1995**, 268, 1324–1327.
- [12]: R. Ryoo, J.M. Kim, C.H. Ko, C.H. Shin, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 17718 17721.
- [13]: J.L. Blin, A. Léonard, B.L. Su, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3542–3553.
- [14]: J.T.Champion, J.C.Gilkey, H. Lamparski, J.Retterer ET R.M.Miller, (1995), Electron microscopy of rhamnolipid (biosurfactant) morpholgy. Effects of PH, cadmium and octadecane, J. Environ.Qual.24, 19-28.
- [15]: D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* **1998**, 279, 548–552.
- [16]:R. Ryoo, S.H. Joo, J.M. Kim, *J Phys. Chem. B* (1999), 103, 7435.
- [17] :J.S.Beck.,J.C.Vartuli,W.J.Roth,M.E.Leonowicz,C.T.Kresge,K.D.Schumitt,C.T.W.Chu,D.Hlson,E.W.Sheppard,S.B.Mccullen,J.B.Higgins,andJ.L.Schlenker, J. Am. Chem. Soc., V114 (1992), 10834.

- [18] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G.D. Stucky. *Science*. 1998, 279, 548.
- [19]: Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. H. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., Siemieniewska, T. *Pure Appl. Chem*. 1985, 57, 603.
- [20]: Cronstedt, F. *Kongl. Svenska Vetenskaps Academiens Handlingar*, Stockholm, 1756, 17, 120.
- [21]: J.L. Shen, Y.C.Lee, Y.L.Liu, C.C.Yu, P.W. Cheng, C.F.Cheng, *Microporous and Mesoporous Materials*, 64,135- 143. (2003).
- [22]: Ourgli.Rachida -, Thèse de Magister, Université Oran. (2005).
- [23]: G. Biswajit, C. Dinesh, B. Subhash, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, 2107 (1994)
- [24]: D. Boukadir, N. Bettahar, Z. Derriche, *Analyt. Chimica-Sci. Mater.* 27, 1 (2002)
- [25]:V. Sanhueza, U. Kelm, R. Cid, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78, 485 (2003)
- [26]: P.V., Labrincha, J.A., Ferreira, J.M.F., 2000. Permeability of diatomite layers processed by different colloidal techniques. *Journal of European Society* 20, 201–207.
- [27]: Jang HT, Park Y, Ko YS, Lee JY, Margandan B: Highly siliceous MCM-48 from rice husk ash for CO₂adsorption.*Int J Greenhouse Gas Control* 2009,3:545–549. [28]: Lakshmi UR, Vimal Chandra S, Indra Deo M, Lataye DH:Rice husk ash as an effective adsorbent: evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye.*J Environ Manage*2009,90:710–720.
- [29]: Liu YL, Hsu CY, Hsu KY:Poly(methylmethacrylate)-silica nanocomposites films from surface-functionalized silica nanoparticles. *Polymer*2005, 46:1851–1856.
- [30]: Shin Y, Lee D, Lee K, Ahn KH, Kim B: Surface properties of silica nanoparticles modified with polymers for polymer nanocomposite applications.*J Ind Eng Chem*2008, 14:515–519.
- [31] :V.M.H. Govindarao, *J. Sci. Ind. Res.* 39 (1980) 495.
- [32]: F. Larrard, J.F. Gorse, C. Puch, *Mater. Struct.* 25 (1992) 265.
- [33]: A.A. Boateng, D.A. Skeete, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 1139.
- [34]:L.P. Hunt, J.P. Dismukes, J.A. Amick, *J. Electrochem. Soc.*131 (7) (1984) 1683.
- [35]: H.D. Banerjee, S.N. Sen, H.N. Acharya, *Mater. Sci. Eng.* 52(1982) 173.
- [36] : A. Karera, S. Nargis, S. Patel, M. Patel, *J. Sci. Ind. Res.* 45(1986) 441.
- [37]: J. James, M.S. Rao, *Thermochim. Acta* 97 (1985) 329.
- [38]: Y. Nakata, M. Suzuki, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 97 (1989) 830.
- [39]: R.V. Krishnarao, Y.R. Mahajan, T.J. Kumar, *J. Eur. Ceram.Soc.* 18 (1998) 147.

- [40]: S.B. Hanna, N.A.L. Mansour, A.S. Taha, H.M.A. Abd-Allah, Br. Ceram., Trans. J. 84 (1985) 18.
- [41]: Lanning, F. C., Silicon in rice. J. Agric. Food. Chem., 1963, 11, 435±437.
- [42]: Tejinder Singh : The Tribune, Industrial Uses of Rice Husk, Chandigarh (Nov. 2000)
- [43]: Kirk-Othmer, Encyclopedia of chemical Technology, vol. 20, 3rd Edition, A Wiley Inter Science Publication, Canada (1982).
- [44]: R. Perry & Don Green: "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 7th Edition, McGraw Hill Publication, New York (1997)
- [45]: Bergna HE, Roberts WO: Colloidal Silica: Fundamentals and Applications. Boca Raton: Taylor & Francis; 2006:9–37.
- [46]: M. Bhagiyalakshmi, L.J. Yun, R. Anuradha, H.T. Jang, J. Hazard. Mater. 175(2010) 928.
- [47]: Schulte D, Close TJ, Graner A, Langridge P, Matsumoto T, Muehlbauer G, Sato K, Schulman AH, Waugh R, Wise RP, Stein N. The international barley sequencing consortium at the threshold of efficient access to the barley genome. Plant Physiol 2009; 149:142e7.
- [48]: Nevo E., 1992. Origin, evolution, population genetics and resources for breeding of wild barley, *Hordeum spontaneum*, in the Fertile Crescent. In Shewry, P.R. (ed.). Barley: genetics, biochemistry, molecular biology and biotechnology, Oxford, C.A.B. International, The Alden Press, pp. 19–43.
- [49] : Bonjean A. et Picard E., 1990. Les céréales à paille: origine, histoire, économie, sélection. Ed. INRA, Paris, France, 300 p.
- [50]: Badr A., Muller K., Schafer-Pregl R., El Rabey H., Effgen S., Ibrahi H.H., Pozzi C., Rohde W. and Salamini F., 2000. The origin, domestication and history of barley (*Hordeum vulgare*). Molecular Biology and Evolution, 17: 499-510 .
- [51]: Boulal H., Zaghouane O., El Mourid M., et Rezgui L., 2007. Guide pratique de la conduite des céréales d'automne (blés et orges) dans le Maghreb (Algérie, Maroc, Tunisie). Ed. TIGC, INRA, ICARDA, Algérie, 176 p.
- [52] : Hakimi M., 1993. L'évolution de la culture de l'orge : le calendrier climatique traditionnelle et les données agrométéorologiques modernes. Proceedings of an International Symposium, Tunis, Ed. Jones M., Marthys G., Rijks D. , pp. 157 –166.

- [53] :Rahal-Bouziane H. et Abdelguerfi A., 2007.Caractéristiques agronomiques etMorphologiques d'orges oasiennes (*Hordeum vulgare*L.) de la région d'Adrar(Algérie).Recherche Agronomique,Ed. INRA, Alger.19: 7-13.
- [54] :Belaid DJ., 1986.Aspect de la céréaliculture algérienne, OPU, 207 p.
- [55] :Boulal H.,Zaghouane O., El Mourid M., et Rezgui L., 2007.Guide pratique de la conduitedes céréales d'automne (blés et orges) dans le Maghreb (Algérie, Maroc,Tunisie).Ed. TIGC,INRA, ICARDA, Algérie, 176 p.
- [56]: Chandra S: Waste Materials Used in Concrete Manufacturing. Westwood: Noyes; 2007.
- [57]: Lin KM:The study on the manufacture of particle-board made of China fir flakes and hulls. Master thesis: National Chung-Hsing University; 1975.
- [58] :Mantero, J., Lehritane, M., Hurtado, S., García-Tenorio, R., 2010. Radioanalytical determination of actinoids in refractory matrices by alkali fusion. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 286, 557–563.
- [59]: A. Stein, B.J. Melde, R.C. Schrodin, *Adv. Mater.* (2000), 12, 1403.
- [60] : F. Fajula, A. Galarneau, F. Di Renzo, *Microporous Mesoporous Mater.* (2005), 82,227.
- [61]: J. Brown, L. Mercier, T.J. Pinnavaia, *Chem. Commun.* (1999), 69.
- [62]: A.A.Kurganov,K.K ?Unger,T.Issaeva,j .*Chromatogor.*,A.753(1996)177-190.
- [63]: K. Nakagawa, H. Matsuyama, T. Maki, M. Teramoto, N. Kubota, *Sep. Purif. Technol.*(2005), 44, 145.
- [64]: M.U. Martines, E. Yeong, M. Persin, A. Larbot, W.F. Voorhout, C.K.U. Kübel, P.Kooyman, E. Prouzet, *C. R. Chimie* (2005), 8, 627.
- [65]: N. Fayoud, S. Alami Younssi, S. Tahiri, A. Albizane . Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes).
Laboratoire des Matériaux, Membranes et Environnement. Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia, Université Hassan II-Casablanca, B.P. 146, Mohammedia 20650, Maroc.

[66] :G. Manole., ”Procédé AD-OX d’élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)”, thèse de doctorat, institut national polytechnique de Toulouse N° d’ordre : 2479. (2007).

[67] : Techniques de l’ingénieur.

[68] :M.Djabbar,Argile de Maghnia: Purification et adsorption despolluants, Thèse de Doctorat, Université d’Oran-Algérie,2014.

[69] :N.Joachim Krou,Etude expérimentale et modélisation d’un procédé séquentiel AD-OX d’élimination de polluants organiques, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2010.

[70] : D.Chebli , Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d’oxydation avancée et un traitement biologique, Thèse de Doctorat, Université Farhat Abbas-Sétif-Algérie,2012.

[71] :A.Absi,Optimisation d’adsorption du Zn(II) sur la bentonite de Maghnia, Diplôme de Master, Université Mohamed Khider-Biskra-Algérie, 2015.

[72] : L. Blanca., ”Etude du mouvement de l’eau et du transfert réactif du nitrate dans les sols volcaniques du bassin versant élémentaire de la Loma, Mexique”, thèse de doctorat, université Joseph Fourier-Grenoble. (2006).

[73] : C. Manole Creangă, Procédé AD-OX d’élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique, Thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France (2007).

[74] : N.Yahiaoui, Etude de l’adsorption des composés phénoliques des margines d’olive sur carbonate calcium hydroxyapatite et charbon actif, Diplôme de Magister, université Mouloud Mameeri Tizi ouzo-Algérie, 2012.

[75] : M.Madani, Adsorption d’un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), Diplôme de Master, Université Mohamed Khider – Biskra-Algérie, 2014.

[76] :G.Derafa,Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l’adsorption des colorants cationiques, Diplôme de Magister, Université Farhat Abbas Sétif-Algérie,2014.

[77] :N.Bouanimba,Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photo catalytique de polluants organiques en solution, Diplôme de Magister, Université Mentouri Constantine-Algérie,2009

- [78] : B. Cheknane., "Etude de la granulation de supports hydrophobes à base d'argiles pontées et de matériau inerte: Application à la mobilité et à l'adsorption dynamique", thèse de doctorat, université de Blida. (2010).
- [79] : P. Ribereau-Gavon, Les composés phénoliques des végétaux, Edition Dunod, Paris (1968).
- [80]:A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak , Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review, Chemosphere. 58 (2005) 1049-1070.
- [81] : F. Rouesac, A. Rouesac, Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes, Edition Dunod, Paris (2000).
- [82]: I. Langmuir, Modeling of adsorption, Phys. Rev. 6 (1915) 78-80.
- [83]: D. Mohan, K.P. Singh, Single and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse-an agricultural waste, Water Research. 36 (2002) 2304-2318.
- [84]: G. Manole., "Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)", thèse de doctorat, institut national polytechnique de Toulouse N° d'ordre : 2479. (2007).
- [85] : El Azzouzi M. (1999) - Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau. Thèse de Doctorat d'état. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat. Maroc.
- [86] : Archive de documentation de la FAO, Evaluation des phosphates naturels pour l'application directe, département du développement durable (2008).
- [87] : F. Almardini., "Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux : Effet compétiteur des matières organiques naturelles", thèse de doctorat, université de POITIERS. (2008).
- [88]:V. Fierro, T. Fernández, A. Celzard, Methodical study of the chemical activation of Kraft lignin with KOH and NaOH, Micropor. Mesopor. Mat. 101 (2007) 419-431.
- [89]:Y. S. Ho, Review of second-order models for adsorption systems, J. Hazard. Mater.B136 (2006) 681–689
- [90] : Archive de documentation de la FAO, Evaluation des phosphates naturels pour l'application directe, département du développement durable (2008).
- [91] : Moursli, A., Bengueddach, A., 2010. JIMP10 Recueil. Journées internationales sur les matériaux poreux. Univ Oran, Algéria, 155-164

- [92] : K. Lazaar, W. Hajjaji, R.C. Pullar, J.A. Labrincha, F. Rocha, F. Jamoussi, Production of silica gel from Tunisian sands and its adsorptive properties, Journal of African Earth Sciences (Accepted Manuscript)
- [93] : Thirion-Merle, V., Spectrométrie de fluorescence X. 2014, Editions des archives contemporaines
- [94]: L.Zhenwang, L.Zhenluc, L.jranjan . The pt dye molecular structure and its chromophoric luminescence mechanism. 15th world conference on non-destructive testing 15-21 october 2000, rome.
- [95]: T.Z.Ren, Z.Y.YUAN, B.L.Su, Colloids Surf.A:Physicochem.Eng.Aspects 300 (2007) 79-87.
- [96] : F. Roussac, A. Roussac, Analyses chimique, méthode et technique instrumentales modernes, Edition Masson. (1994).
- [97]: Abidat, I.; Bouchenafa-Saib, N.; Habrioux, A.; Comminges, C.; Canaff, C.; Rousseau, J.; Napporn, T. W.; Dambournet, D.; Borkiewicz, O.; Kokoh, K. B. Electrochemically Induced Surface Modifications of Mesoporous Spinel (Co₃O₄- δ , MnCo₂O₄- δ , NiCo₂O₄- δ) as the Origin of the OER Activity and Stability in Alkaline Medium. J. Mater. Chem. A 2015, 3, 17433-17444 .
- [98]: S. Zhang et al., «Capacité d'adsorption supérieure de l'oxyde de fer hiérarchique @ nanorods magnétiques de silicate de magnésium pour l'élimination rapide des polluants organiques des solutions aqueuses», J. Mater. Chem. A, vol. 1, non 38, pages 11691 à 11697, 2013.
- [99]: R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, M. Kawakita et K. Ogura, «Silice à grande surface spécifique à taille de pore contrôlée préparée à partir de nanocomposite de silice et d'acide citrique», J. Phys. Chem. B, vol. 104, non. 51, pages 12184-12191, 2000
- [100] : S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309–319.
- [101] E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda, J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 373–380.
- [102]: M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko and R. Ryoo, Chem. Mater., 2000, 12, 1961–1968.
- [103]: TSAI W.T., H.C. HSU, T.YI SU, K.YU LIN, C. MING LIN et T.H. DAI (2007). The adsorption of cationic dye from aqueous solution onto acid-activated andesite. J. Hazard. Mater., 147, 1056-1062.

[104] :GUPTA V.K ., A. MITTAL et V. GAJBE (2005). Adsorption and desorption studies of water soluble dye, Quinolone Yellow, using waste materiels. J. Colloid. Interf. Sci., 284,89-98.

[105]:L. Lian, L. Adsorption of congo red from aqueous solutions onto cabentonite. Journal of Hazardous Materials 161 (2009) 126-131.

[106] : F. Zermane., "Développement de nouveaux matériaux pour la dépollution combinée d'influent contenant des métaux dans une matrice organique", thèse de doctorat, université de Blida. (2010).

[107] : M. Lezhari., "Préparation et caractérisation de supports adsorbants à base d'argiles pontées et d'alginate : Application à l'adsorption de composés organiques et métaux lourds", thèse de doctorat, université de Blida. (2011).

ANNEXES

Tableau A : Les valeurs de differnts concentration du BM pour la courbe d'etallonnage

C (mg/L)	Abs
0	0
2	0,104
4	0,21
6	0,316
8	0,431
10	0,552
12	0,642

Tableau B : Les valeurs du point de charge nulle pH PZC

V _{HCL} (mL)	pH	[H3O+]=10 ^{-pH}	[OH-]=10 ^{-14/} [H3O+]	Q= ([OH-]- [H3O+]/m)
0	6,34	4,57088E-07	2,18776E-08	-4,35211E-06
0,5	6,1	7,94328E-07	1,25893E-08	-7,81739E-06
1	5,6	2,51189E-06	3,98107E-09	-2,50791E-05
1,5	4,85	1,41254E-05	7,07946E-10	-0,000141247
2	4,33	4,67735E-05	2,13796E-10	-0,000467733
3	3,73	0,000186209	5,37032E-11	-0,001862087
4	3,47	0,000338844	2,95121E-11	-0,003388441
5	3,28	0,000524807	1,90546E-11	-0,005248074
7	3,05	0,000891251	1,12202E-11	-0,008912509
9	2,9	0,001258925	7,94328E-12	-0,012589254
10	2,84	0,00144544	6,91831E-12	-0,014454398
11	2,76	0,001737801	5,7544E-12	-0,017378008
12	2,72	0,001905461	5,24807E-12	-0,019054607
13	2,67	0,002137962	4,67735E-12	-0,021379621

14	2,65	0,002238721	4,46684E-12	-0,022387211
15	2,62	0,002398833	4,16869E-12	-0,023988329
16	2,59	0,002570396	3,89045E-12	-0,025703958
17	2,56	0,002754229	3,63078E-12	-0,027542287
18	2,57	0,002691535	3,71535E-12	-0,026915348
20	2,5	0,003162278	3,16228E-12	-0,031622777
24	2,46	0,003467369	2,88403E-12	-0,034673685
25	2,41	0,003890451	2,5704E-12	-0,038904514

V NaOH (mL)	pH	[H3O+]=10 ^{-pH}	[OH-]=10 ^{-14/} [H3O+]	Q= ([OH-]- [H3O+])/m
0	6,98	1,04713E-07	9,54993E-08	-9,2136E-08
0,5	8,47	3,38844E-09	2,95121E-06	2,94782E-05
1	9,28	5,24807E-10	1,90546E-05	0,000190541
1,5	9,56	2,75423E-10	3,63078E-05	0,000363075
2,5	9,85	1,41254E-10	7,07946E-05	0,000707944
3	9,9	1,25893E-10	7,94328E-05	0,000794327
4	10,15	7,07946E-11	0,000141254	0,001412537
5	10,39	4,0738E-11	0,000245471	0,002454709
7	10,75	1,77828E-11	0,000562341	0,005623413
9	10,98	1,04713E-11	0,000954993	0,009549926
10	10,98	1,04713E-11	0,000954993	0,009549926
11	10,93	1,1749E-11	0,000851138	0,00851138
11,5	10,93	1,1749E-11	0,000851138	0,00851138
12	10,96	1,09648E-11	0,000912011	0,009120108
14	10,85	1,41254E-11	0,000707946	0,007079458
16	10,96	1,09648E-11	0,000912011	0,009120108

Tableau C : Les valeurs de quantité adsorbé et le rendement

t (min)	Abs	C (mg/L)	q (mg/g)	R (%)
1	0,101	1,82640145	9,08679928	90,8679928

3	0,11	1,98915009	9,00542495	90,0542495
5	0,061	1,10307414	9,44846293	94,4846293
10	0,041	0,74141049	9,62929476	96,2929476
15	0,045	0,81374322	9,59312839	95,9312839
20	0,03	0,54249548	9,72875226	97,2875226
30	0,034	0,61482821	9,6925859	96,925859
40	0,03	0,54249548	9,72875226	97,2875226
50	0,032	0,57866184	9,71066908	97,1066908

Tableau D: Les valeurs d'effet de pH du BM

pH	Abs	C (mg/L)	q (mg/g)
2	0,042	0,75949367	9,62025316
3	0,069	1,2477396	9,3761302
4,5	0,036	0,65099458	9,67450271
6	0,042	0,75949367	9,62025316
7	0,057	1,03074141	9,48462929
8	0,026	0,47016275	9,76491863
10	0,034	0,61482821	9,6925859
12	0,035	0,63291139	9,6835443
13	0,027	0,48824593	9,75587703

Tableau E : Les valeurs d'effet de température

T°	Abs	C (mg/L)	q (mg/g)
30	0,046	0,8318264	9,5840868
40	0,033	0,59674503	9,70162749
50	0,036	0,65099458	9,67450271
60	0,123	2,22423146	8,88788427

Tableau F : Les valeurs d'effet de concentration initiale

Co(mg/L)	Abs	C (mg/l)	Q (mg/g)
12	0,045	0,81374322	5,59312839
14	0,05	0,90415913	6,54792043
18	0,048	0,86799277	8,56600362
20	0,014	0,25316456	9,87341772
22	0,051	0,92224231	10,5388788
24	0,038	0,68716094	11,6564195
26	0,005	0,09041591	12,954792
28	0,028	0,50632911	13,7468354

Tableau I: Les valeurs de la masse de SBA-15

m (g)	Abs	C (mg/L)	q (mg/g)
0,005	0,046	0,8318264	76,6726944
0,01	0,043	0,77757685	38,4448463
0,015	0,039	0,70524412	25,7263412
0,02	0,044	0,79566004	19,20434
0,025	0,033	0,59674503	15,522604
0,03	0,029	0,5244123	12,9837251
0,035	0,044	0,79566004	10,9739086
0,04	0,031	0,56057866	9,71971067
0,045	0,022	0,39783002	8,71207555

Tableau J : Les valeurs de modèle de Langmuir

1/C	1/q
0,57604167	0,01368812
0,92166667	0,02643403
1,17659574	0,03916431
0,9875	0,05266667

Tableau K: les valeurs de modèle de Freundlich

ln C	Ln Q
0,55157528	4,29122706
0,1143648	3,63310292
0,13036182	3,23998951
0,01257878	2,94377253

Tableau L: les valeurs de modélisation de la cinétique par le modèle de Pseudo-premier ordre.

t (min)	ln (q-qe)
1	4,13161596
3	3,29777725
5	2,69164144
10	2,10532428
15	1,51028672
20	0,59239725

Tableau M : les valeurs de modélisation de la cinétique par le modèle de Pseudo-second ordre.

t (min)	q (mg/g)	t/qt
1	9,08679928	0,11004975
3	9,00542495	0,33313253
5	9,44846293	0,5291866
10	9,62929476	1,03849765
15	9,59312839	1,56361923
20	9,72875226	2,05576208
30	9,6925859	3,09514925
40	9,72875226	4,11152416
50	9,71066908	5,14897579

Dans une seconde étape, nos matériaux ont été évalués en tant qu'adsorbants pour le piégeage d'un colorant. Les quantités adsorbées sont appréciables pour des matériaux purement siliciques comparativement aux matériaux fonctionnalisés.

On peut conclure que les capacités d'adsorption des matériaux préparés dépendent étroitement de leur texture.

La présence de pores en forme de trou de ver favorise davantage l'adsorption des composé organiques volatils plutôt que les pores uniformes et larges où le phénomène de désorption non négligeable.

L'adsorption de BM sur le SBA-15 augmente avec la masse du bio adsorbant. Le temps d'équilibre diminue avec l'augmentation de la masse de SBA-15. Le temps optimum déterminé est de 50 minutes.

L'adsorption de BM est meilleure en milieu basique (87,88%) comparée au milieu acide (74,13%). Cela s'explique par le fait qu'en milieu basique, la surface du bio adsorbant est négative, d'où l'accroissement des interactions électrostatiques avec les cations organiques provenant de la dissociation des molécules de BM.

L'adsorption de BM sur le SBA-15 est mieux décrite par le modèle de Freundlich qui donne des coefficients R^2 proches de 1, ce qui suppose une adsorption en monocouche, absence d'interactions entre les molécules adsorbées et celles encore au cœur de la solution.

Le modèle de second-ordre décrit mieux l'adsorption de BM sur le SBA-15. Ce dernier est donc un adsorbant potentiel pour l'élimination de BM en solution aqueuse.

Après cette étude, nous pouvons juger que le SBA-15 préparé à partir du son d'orge, est un bon adsorbant obtenue à faible couts, possède une grande capacité pour éliminer un polluant organique à partir des solutions aqueuses.

ANNEXES