

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Saad Dahleb Blida

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master en Génie Des Procédés

Spécialité : Génie des procédés des matériaux

**Mise au point de la méthode sol-gel alcaline dans la synthèse
des matériaux mésostructurés**

Par le binôme :

- AYAD Rafika
- MEKHATI Fatiha

Promotrice :

M^{ME} BOUCHENAFSA-SAIB Naima

Co- Promoteur :

AIT BEN HAMMOU Nabil

Année universitaire : 2020/2021

Remerciement

Tout d'abord nous tenons à remercier ALLAH le tout puissant de nous avoir donné la santé, la volonté, le courage et la patience pour mener à terme notre stage et pouvoir réaliser ce travail de recherche.

Nos remerciements s'adressent particulièrement au professeur BOUCHENAFSA-SAIB Naima, notre promotrice pour son encadrement de qualité, sa motivation professionnelle, ses conseils et critiques constructives, ses corrections, sa gentillesse et sa patience ainsi pour le temps qu'elle a consacré à la réalisation de ce travail.

Nous tenons à remercier notre Co-promoteur monsieur AIT BEN HAMMOU Nabil pour sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils qui ont contribué à alimenter notre travail.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements au Professeur ZERMANE Faiza en tant que leader dans notre spécialité, elle a toujours été très attentive et disponible tout au long de la recherche, ainsi que l'aide et le temps qu'elle nous a fournis. Ainsi que toute l'équipe du Laboratoire de Chimie Physique de l'Interface d'Application des Matériaux à l'Environnement de l'Université Saad Dahleb, Blida, qui nous aidé dans nos analyses.

Nos remerciements vont également au professeur BOUTOUMI Houcine et a toute l'équipe du laboratoire de génie chimique département de génie des procédés faculté de technologie, qui nous ont ouvert les portes des structures dont ils avaient la responsabilité et qui ont tout mis à notre disposition pour nous permettre de travailler dans les meilleures conditions.

Nous tenons aussi à remercier les membres du jury pour leur présence, pour leur lecture attentive de ce mémoire, ainsi que pour les remarques qu'ils nous adresseront lors de cette soutenance afin d'améliorer notre travail. Ainsi nos enseignants, espérant que vous allez voir, dans ce manuscrit, les fruits du dévouement avec lequel vous avez fait preuve durant les enseignements que vous nous avez prodigué.

Ce mémoire n'aurait jamais pu voir le jour sans le soutien actif des membres de notre famille, surtout nos parents qu'ils nous ont toujours encouragé moralement et matériellement et à qui on tient à les remercier.

Enfin on tient à exprimer vivement nos remerciements avec une profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à sa réalisation, car un projet ne peut pas être le fruit d'une seule personne.

Dédicaces

Avec l'expérience de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère

A mon père, décédé trop tôt, qui m'a toujours poussé et motivé dans mes études. Puisse dieu, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse : mon adorable mère Nadia

A mes chers frères :

Toufik, Mohamed et amine

Qui n'ont pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études. Que dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.

A Mes amies de la cité universitaire que j'ai passé le bon et le mauvais avec eux

Amel, Nour et Amina

A ma meilleur amie Fella

Sans oublier mon binôme Wafa pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet

Sans oublier toute la promo de master2 GPM de

L'année 2020-2021

RAFIKA

Dédicaces

Dieu soit loué pour sa gentillesse et merci à lui pour son succès...

Je dédie ce modeste travail Aux personnes les plus chères et les plus proches de mon cœur, ma chère mère et mon cher père, qui m'ont aidé et soutenu, et leur supplication bénie a eu le plus grand impact sur la navigation du navire de recherche jusqu'à ce qu'il atterrisse sur cette image.

Je dédie ce travail aussi à mes très chers frères

Abbas, Yahia et Mohammed.

A ma très chère soeur Malek.

A tous les membres de ma famille

A ma chère amie et binôme Rafika pour sa patience et ses efforts tout au long de ce projet merci pour ton amour.

Sans oublier mes chères amies

Kheira, khawla Bouzar, Bibo, Amel et Amn...

Merci pour votre soutien et tous nos moments de folie ensemble.

Aussi je ne pourrai oublier de dédier ce travail à tout ma promotion.

A tous ceux et celles qui m'ont aidé de près ou de loin.

Fatíha

Résumé

L'objectif de ce travail consiste en la mise au point de la méthode sol-gel alcaline dans l'extraction de la silice amorphe et son application dans la synthèse de la silice méso-structure.

En premier lieu, nous avons extrait de la silice à partir d'une biomasse par la méthode sol-gel alcaline. Pour cela on a testé quelques paramètres influençant la structure et le rendement de la silice à savoir la température et la normalité du NaOH.

L'extraction de la silice à partir de silicate de sodium commercial et sa caractérisation nous a permis de faire une étude comparative entre les deux sources par étude de diffraction de rayons X.

La méthode hydrothermale a été utilisée pour la synthèse de MCM-41, et la différente caractérisation effectuée sur les deux échantillons nous a permis de faire une étude comparative entre les deux MCM de différentes sources de silice (commerciale et Naturelle).

Les échantillons obtenus ont subi une série d'analyses de caractérisation telles que DRX, PZC et FT-IR.

Mots clés : biomasse, sol-gel, extraction de silice, silicate de sodium, matériaux mésoporeux, MCM-41.

ABSTRACT

The objective of this work is the development of the alkaline sol-gel method in the extraction of amorphous silica and its application in the synthesis of silica meso-structure.

First, we extracted silica from biomass by the alkaline sol-gel method. For this, we tested some parameter influencing the structure and the yield of silica, namely the temperature and the normality of the NaOH.

The extraction of silica from commercial sodium silicate and its characterization allowed us to make a comparative study between the two sources by X-ray diffraction study.

The hydrothermal method was used for the synthesis of MCM-41, and the various Characterizations carried out on the two samples allowed us to make a comparative study between the two MCM of different source of silica (commercial and natural).

Key words: biomass, sol-gel, silica extraction, sodium silicate, mesoporous materials, MCM-41.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تطوير طريقة سول-جل القلوية في استخلاص السيليكا غير المتبلورة وتطبيقها في تخليق بنية السيليكا المتوسطة.

أولاً ، استخرجنا السيليكا من الكتلة الحيوية بطريقة القلوية سول جل. لهذا ، قمنا باختبار بعض المعلمات التي تؤثر على بنية وعائد السيليكا ، وهي درجة الحرارة والحالة الطبيعية لـ NaOH.

سمح لنا استخراج السيليكا من سيليكات الصوديوم التجارية وتوصيفها بإجراء دراسة مقارنة بين المصدرين من خلال دراسة حيود الأشعة السينية.

تم استخدام الطريقة المائية الحرارية لتخليق MCM-41 والمتنوع سمحت لنا التوصيفات التي أجريت على العينتين بإجراء دراسة مقارنة بين اثنين من MCM من مصدر مختلف للسيليكا (تجاري وطبيعي)

الكلمات الأساسية: الكتلة الحيوية ، سول-جل ، استخراج السيليكا ، سيليكات الصوديوم ، المواد المسامية ، MCM-41

Sommaire

Résumé

Remerciement

Dédicace

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE

Chapitre I : GENERALITE SUR LA SILICE

I-1 Introduction	18
I-2 L’historique de la silice	18
I-3 Définition de la silice	18
I-4 Structure de la silice	19
I-5 Les sources de la silice.....	20
I-5-1 Les sources selon la forme cristalline	20
I-5-2 Les sources selon la forme amorphe	21
I-6 Propriétés de la silice	21
I-6-1 Propriétés physiques	21
I-6-1-1 La surface spécifique.....	22
I-6-1-2 La porosité.....	22
I-6-1-3 La taille des particules.....	22
I-6-2 Propriétés chimiques de la silice.....	22
I-7 Méthode d’extraction de la silice.....	23
I-8 Biomasse.....	24

Chapitre II : LES MATERIAUX POREUX

II-1 Introduction	27
II-2 Les matériaux poreux	27
II-3 Différents types des matériaux poreux	27
II-4 Les matériaux mésoporeux.....	28
II-5 Les différents types des matériaux mésoporeux.....	28
II-6 Méthodes de synthèse des matériaux mésoporeux.....	30
II-6-1 Méthode Sol-Gel.....	30
II-6-2 Technique assistée par modèle.....	30
II-6-3 Approche du modèle à cristaux liquides (LCTA).....	31
II-6-4 Technique assistée par micro-ondes.....	31
II-6-5 Technique de gravure chimique.....	31
II-7 Les MCM-41.....	32
II-7-1 Synthèse des MCM-41.....	33
II-8 Application des matériaux mésoporeux.....	35

Chapitre III : PARTIE EXPEREMENTALE

III-1 Matériel utilisé.....	37
III-2 Produits utilisés.....	37
III-3 Procédé expérimental.....	37
III-3-1 Extraction de la silice de la source naturelle.....	38
III-3-2 Optimisation de la température de calcination et de molarité.....	38
III-3-2-1 Test de calcination.....	38
III-3-2-2 Variation de la molarité.....	38
III-3-3 Attaque alcaline.....	38

III-3-3-1 Protocole expérimental.....	38
III-3-4 Extraction de la silice de la source commerciale.....	41
III-3-5 Synthèse de MCM-41 à base d'une source commerciale.....	42
III-3-6 Synthèse de MCM-41 à base d'une source naturelle.....	43
III-3-6-1 Méthode de synthèse du silicate de sodium.....	44
III-3-6-2 Synthèse de MCM-41.....	44
III-4 Technique et caractérisations	45
III-4-1 point de charge nulle PZC.....	45
III-4-2 Diffraction des rayons X (DRX).....	45
III-4-3 Infrarouge a transformée de Fourier(IRTF).....	46
III-4-4 Mesure de surface spécifique : modèle de BET.....	48

Chapitre IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV-1 Caractéristiques structurales de la silice extraite.....	51
IV-1-1 Résultat de la diffraction de rayons X.....	51
IV-1-1-1 Résultat DRX de la biomasse.....	51
IV-1-2 Choix de la molarité.....	52
IV-1-1-2 Résultat DRX de la silice.....	52
IV-2 Caractérisation de la silice mésoporeuse MCM-41.....	53
IV-2-1 Résultat DRX du MCM-41.....	53
IV-2-2 Point de charge nul PZC.....	54
IV-2-3 Résultat d'infrarouge a transformée de Fourier.....	55
CONCLUSION GENERALE.....	57

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Roche de SiO ₂	18
Figure I.2 : Motif de base de la silice.....	19
Figure I.3 : Représentation plane du réseau de la silice cristalline.....	20
Figure I.4 : Représentation plane du réseau de la silice amorphe.....	20
Figure I.5 : les différents types des roches cristallines.....	21
Figure I.6 : Sources de la biomasse.....	25
Figure II.1 : Différentes phases possibles dans les matériaux mésoporeux.....	28
Figure II.2 : Exotemplate (approche de modélisation de matière dure).....	30
Figure II.3 : Voies de synthèse possibles pour la synthèse de MCM-41 ou SBA-15 via la technique LCTA.....	31
Figure II.4 : Processus de gravure chimique.....	32
Figure II.5 : Représentation des matériaux de la famille des M41S type MCM-41.....	33
Figure II.6 : mécanismes de formation des matériaux méso structurés.....	33
Figure II.7 : Mécanisme de formation des MCM-41 selon Davis et al.....	34
Figure III.1 : Dispositif du reflux.....	38
Figure III.2 : (a) Après et (b) avant ajustement de Ph.....	39
Figure III.3 : Poudre de la silice.....	39
Figure III.4 : Schéma représentatif de la méthode d'extraction alcaline.....	40
Figure III.5 : Schéma qui représente le protocole.....	41
Figure III.6 : Gel de la silice.....	41
Figure III.7 : Ajoute de silicate de sodium.....	42
Figure III.8 : Autoclave hydrothermique.....	42
Figure III.9 : Le produit avant le séchage.....	43
Figure III.10 : MCM-41 (source commercial) après la calcination.....	43

Figure III.11 : MCM-41 (source Bio) après calcination.....	44
Figure III.12 : Principe de la loi de Wulff-Bragg.....	46
Figure III.13 : Les modes de vibrations.....	47
Figure IV.1 : Spectres DRX de biomasse à différentes températures.....	51
Figure IV.2 : Différent molarité (a) : 1M, (b) : 2.5M, (c) : 4M.....	52
Figure IV.3 : Diagrammes de diffraction des rayons X de silice obtenus par : (a) Silice commerciale et (b) silice Bio.....	53
Figure IV.4 : Diffractogramme de rayons X de MCM-41 commerciale et MCM-41 naturelle.....	54
Figure IV.5 : Courbe de détermination du point de charge nulle du MCM-41.....	54
Figure IV.6 : Spectre IRTF de MCM-41 commerciale.....	55
Figure IV.7 : Spectre IRTF de MCM-41 naturelle.....	55
Figure IV.8 : isotherme d'adsorption de MCM-41 et bio MCM-41.....	58

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Propriétés chimiques du silicium.....	23
Tableau II.1 : Les principaux matériaux mésoporeux.....	29
Tableau III.1 : les produits utilisés au cours de ce travail.....	37
Tableau IV.1 : comparaison entre les paramètres de MCM-41 et bio MCM-41.....	58

LISTE DES ABREVIATIONS

Sol-Gel : solution- gélification

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée

CTAB : Bromure de cétrimonium

LCTA : Approche par matrice à cristaux liquides

MCM : Matériaux cristallins mobiles

M41S : Matériaux mésoporeux nanostructures

SBA : Santa Barbara amorphe

MSU : La Michigan State Université

HMS : Matériau hexagonal désordonné

SDA : Surfactant

PZC : point de charge nul

BET : La théorie Brunauer, Emmett et Telle

IR : Infra Rouge

DRX : Diffraction des Rayons X

Introduction

Générale

Introduction générale

Industriellement, les matériaux poreux sont utilisés largement en tant que décontamination par sorbants, catalyseurs ou supports de catalyseurs. Ces matériaux sont divisés selon la définition IUPAC en trois catégories à partir de leur taille de pores : les microporeux 2 nm, les mésoporeux 2-50 nm enfin les macroporeux >50 nm. [1]

Pour la synthèse la MCM-41 on utilise généralement des organo-silicates tels que la tetraméthylorthosilicate ou tétraéthylorthosilicate de la silice colloïdale ou fumée de silice comme des sources de silice. Ces dernières années et pour des considérations économiques et environnementales, les chercheurs étudient la possibilité de remplacer ces sources de silice par des minéraux naturels largement disponibles et peu onéreux. [2]

En effet les plantes enracinées dans le sol contiennent toujours du silicium dans leurs tissus. La nature de la silice amorphe à base de plantes la rend extractible à basse température et fournit donc une méthode à faible énergie comme alternative aux méthodes actuelles d'extraction à haute énergie. [3]

La silice est un nanomatériau qui peut être sous quatre différentes formes selon sa dimension : 0D représente les nanoparticules, 1D représente les nano-tiges ou bien nano-fils, 2D représente les couches minces et 3D représente les gels monolithes ou les matériaux massifs. [4]

Les matériaux mésoporeux sont généralement préparés par la technique sol-gel. Le principe du procédé sol-gel appelé « chimie douce », repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, proche de l'ambiante cette étape permet de préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement.

Au cours de ce travail et dans le but de synthétiser des matériaux méso structurés, nous allons utiliser la silice extraite à partir d'une biomasse extraite par la méthode sol-gel alcalin.

Notre travail est divisé en trois parties. La première est consacrée à l'étude bibliographique traitant les silices et matériaux mésoporeux.

La deuxième partie est consacrée à l'étude expérimentale dans laquelle nous développerons l'extraction de la silice et la synthèse et la caractérisation des matériaux de types MCM-41 naturelle et MCM-41 commerciale.

Dans ce dernier chapitre nous allons analyser les résultats obtenus et enfin, nous terminerons par une conclusion générale.

Chapitre I :

GENERALITE SUR LA SILICE

I-1 Introduction :

La silice est le nom d'une famille de silicates minéraux composés de deux éléments très abondants de la croûte terrestre qui sont le silicium et l'oxygène. Généralement elle est présentée sous une composition simple SiO_2 , sous plusieurs formes, la forme majeure est cristalline, mais aussi amorphe due à la précipitation ou fossilisation. [5]

I-2 L'histoire de la silice :

Un des composés du silicium, la silice (dioxyde de silicium), était déjà connue dans l'Antiquité et a été considérée comme élément par les alchimistes puis les chimistes.

La forte résistance de la silice et de ses nombreux composés (notamment les silicates) aux agents météoriques explique leur abondance dans les minéraux et qu'ils constituent l'élément caractéristique des roches les plus importantes (à l'exception des carbonates)[6].

Du silicium a été isolé pour la première fois en 1823 par Jöns Jacob Berzelius. Ce n'est qu'en 1854 que Henri Sainte-Claire Deville obtient du silicium cristallin.

I-3 Définition de la silice :

La silice ou oxyde de silicium, de formule SiO_2 , composée de deux éléments : le silicium (Si) et l'oxygène (O), est le minéral le plus abondant de l'écorce terrestre, elle constitue 12 % (en masse) de la lithosphère. La silice est le composant majeur des roches cristallines, et le constituant essentiel des roches détritiques. Le minéral à base de silice le plus connu est le quartz. [7]



Figure I.1 : Roche de SiO_2 . [8]

I-4 Structure de la silice :

La silice est sous la forme structurale unique, un atome de silicium entouré de quatre atomes d'oxygène constituant les sommets d'un tétraèdre

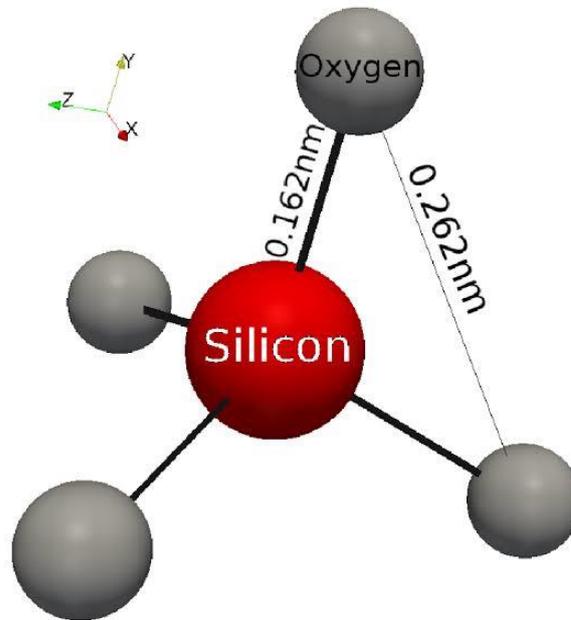


Figure I.2 : Motif de base de la silice

Elle est sous forme cristalline dans le quartz comme c'est présenté dans la (**figureI-3**), à savoir, la cristobalite et la tridymite, ou sous forme de verre (amorphe) comme dans les verres de silice (**figure I-4**). La capacité d'un composé comme la silice à exister sous différentes formes ayant des caractéristiques distinctes différentes est appelée polymorphisme.

Ces tétraèdres sont caractérisés par la distance atomique Si-O entre 1,6 Å et 1,63 Å, et par la valeur de l'angle θ entre les liaisons O-Si-O (θ varie de 110° à 180°, avec une valeur moyenne de 144° pour la silice amorphe [9])

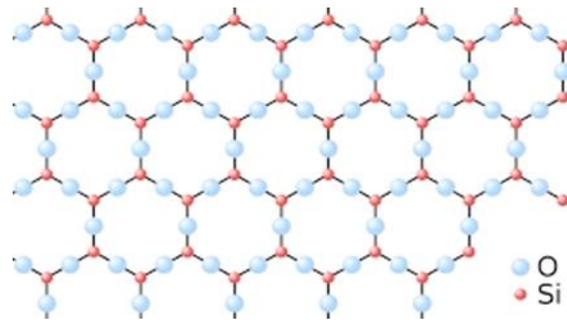


Figure I.3 : Représentation plane du réseau de la silice cristalline

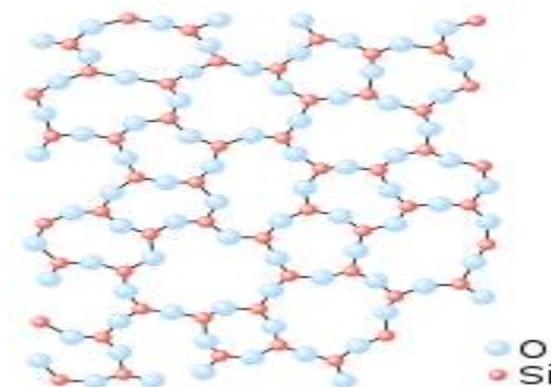


Figure I.4 : Représentation plane du réseau de la silice amorphe

I-5 Les source de la silice :

La silice est un constituant essentiel des minéraux des sols. C'est aussi un composant minéral des végétaux. Elle est en effet intensément recyclée par la végétation où elle est stockée dans les tissus épidermiques des feuilles sous forme d'incrustations siliceuses appelées phytolithes. [10].

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

I-5-1 Les source selon la forme cristalline :

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

- Les roches sédimentaires détritiques : comme : le sable
- Les roches métamorphiques : comme : le schiste, le gneiss et quartzites. [11]

- roches magmatiques : comme la bentonite [12]



Figure I.5 : les différents types des roches cristallines.

I-5-2 Les source selon la forme amorphe :

La silice amorphe peut être d'origine naturelle ou synthétique. La silice amorphe d'origine naturelle correspond essentiellement à la terre diatomée. Les silices amorphes synthétiques peuvent être divisées en deux grandes catégories : la silice amorphe fondue ou vitreuse et les silices micro amorphes, comprenant le gel de silice, la silice colloïdale, la silice amorphe précipitée et la silice pyrogénique. [13].

I-6 Propriétés de la silice :

Il existe deux propriétés exscutellés

I-6-1 Propriétés physiques :

Les propriétés physico-chimiques des silices dépendent essentiellement du procédé d'élaboration :

- i. La surface spécifique
- ii. La porosité
- iii. La taille des particules primaires

I-6-1-1 La surface spécifique :

La surface spécifique est déterminée grâce à la méthode Brunauer-Emmet-Teller (BET) avec du nitrogène à 77K. Pour les diverses formes de silice, la surface spécifique varie de 25 à 1000 m²g⁻¹.

I-6-1-2 La porosité :

La porosité est indispensable pour la réactivité de la silice, en effet, plus la porosité n'est pas élevée et la distribution homogène, plus les silanols des pores sont accessibles, permettant ainsi d'augmenter le nombre total de silanols de surface. En se basant sur la taille des pores, la silice peut être :

- Microporeuse de diamètre inférieur à 2 nm.
- Mésoporeuse de diamètre compris entre 2 et 50 nm.
- Macroporeuse de diamètre supérieur à 50 nm.

I-6-1-3 La taille des particules primaires :

Les particules primaires ont des tailles qui varient de quelques nanomètres à 500 nm en fonction des types de silice, et ont la capacité de s'agglomérer entre elles de façon à donner des agrégats dont les tailles sont comprises entre 1 et 40 µm, obtenant ainsi des supports présentant des formes variées.

I-6-2 Propriétés chimiques de la silice :

Le quartz α consiste en structure polymorphe de la silice, Il s'agit de la forme cristallisée à température ambiante. Pour considérer la chimie du quartz, il est important de voir la spéciation des impuretés chimiques dans un cristal. Ces impuretés, isolées ou en association chimique peuvent intégrer trois ensembles distincts : le réseau, les inclusions solides et les inclusions fluides [14]. On peut également les trouver en adsorption dans les imperfections du réseau, sur les surfaces, [15] et bien entendu dans les fractures totales ou partielles.

Le Tableau I.2. Résume les propriétés chimiques de la silice :

Tableau I.1 : Propriétés chimiques du silicium.

Numéro atomique	14
Masse atomique	28,0855 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	2,33 g.cm ⁻³ à 20 °C
Température de Fusion	1410 °C
Température d'ébullition	2355 °C
Rayon atomique (Van der Waal)	0,132 nm
Rayon ionique	0,271 (-4) nm 0,041 (+4)
Isotopes naturels	3
Configuration électronique	[Ne] 3s ² 3p ²
Energie de première ionisation	786,3 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1576,5 kJ.mol ⁻¹
Energie de troisième ionisation	3228,3 kJ.mol ⁻¹
Energie de quatrième ionisation	4354,4 kJ.mol ⁻¹
Découverte	1823

I-7 Méthode d'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.

I-7-1 L'attaque chimique :

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 SiO_2/Na_2O compris entre 2 et 3,5. Le pH est maintenu supérieur à 7. En général, la concentration de la solution varie entre 40 à 150 g de SiO_2 par litre



I-7-2 La fusion alcaline :

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

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 agitée vigoureuse. Mantero et al. [16] ont mis en évidence les avantages de la minéralisation par fusion alcaline par rapport à une minéralisation acide.

I-8 Biomasse :

La biomasse définit comme « la fraction biodégradable des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture, y compris les substances végétales et animales, de la sylviculture et des industries connexes ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et ménagers » [17].

Le terme de biomasse rassemble l'ensemble des matières organiques pouvant devenir des sources d'énergie [18]. Soit l'ensemble des matières biologiques et éléments biotiques des écosystèmes, tels que les végétaux, les animaux, les micro-organismes ou les biodéchets. Elles constituent des sources de matières ou d'énergies renouvelables et ayant une utilisation directe ou indirecte pour l'humain. [19]

La figure I.6 suivante. Montre quelques sources de la biomasse.



Figure I.6 : Sources de la biomasse. [20]

D'un point de vue chimique, la biomasse peut être définie comme un hydrocarbure constitué principalement de C, H, O et de N (Balat et al., 2009). Elle contient également des éléments inorganiques tels que : Ca, Mg, K et Si. Les proportions de ces derniers varient en fonction de la nature, de l'origine, de l'âge et des conditions de croissance de la biomasse considérée (type et humidité du sol, ensoleillement...) (McKendry, 2002a; Lee, 2013). Les composants de la biomasse peuvent être classés en éléments majeurs ($> 1\%$), mineurs ($0,1-1\%$) et traces ($< 0,1\%$). Les éléments majeurs sont principalement C, H, N, O, Ca et K tandis que les éléments mineurs incluent Si, Mg, Al, S, Fe, P, Cl, et Na. Les éléments traces quant à eux sont Mn, Ti [17].

Les plantes sont des biomasses qui ont une teneur en silicium supérieures à la moyenne [21] qui sont considérées comme accumulatrices pour les plantes contenant plus de 1% de Si.

Chapitre II :

LES MATERIAUX POREUX

II-1 Introduction :

Un matériau est une matière d'origine naturelle ou artificielle entrant dans la construction des objets au service de la promotion de toute innovation technologique. Les matériaux sont sélectionnés en raison de propriétés particulières et mis en œuvre en vue de leurs usages spécifiques. La nature physico-chimique, la forme, l'état de surface, les différentes matières premières qui sont à leur base, confèrent à ceux-ci des propriétés particulières. Le souci de la chimie est de transformer des matériaux en d'autres, tout en améliorant les propriétés pour remplir les fonctions souhaitées par le consommateur. [22]

II-2 Les matériaux poreux :

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

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

L'augmentation du diamètre des pores de ces matériaux a longtemps été une priorité pour la recherche dans le domaine de la chimie des matériaux. [23]

II-3 Différents types des matériaux poreux :

Selon la taille des pores, les matériaux poreux sont classés par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [23] en trois types de matériaux selon le volume poreux et la taille comme le montre la figure II-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 50 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).

II-4 Les matériaux mésoporeux :

Les matériaux mésoporeux organisés M41S 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. Ces matériaux sont constitués de canaux, souvent organisés selon une symétrie hexagonale, mais il est également possible d'obtenir des structures cubiques et lamellaires.

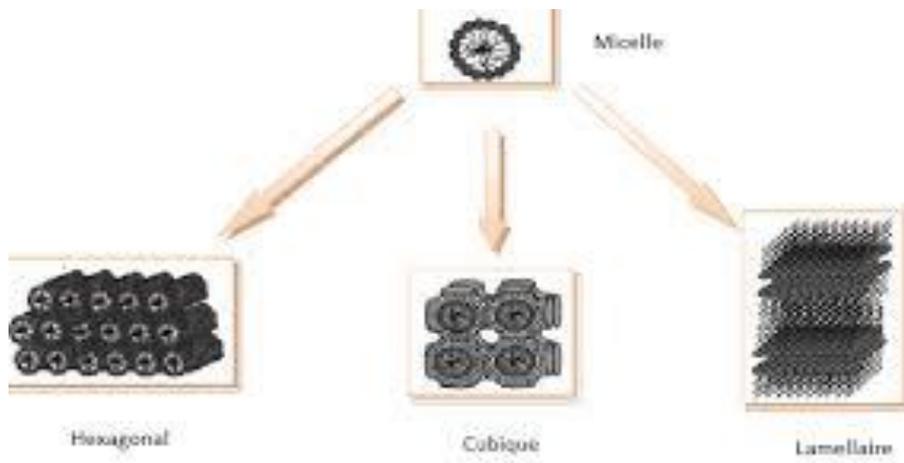


Figure II.1 : Différentes phases possibles dans les matériaux mésoporeux

Ces structures sont analogues aux cristaux liquides à base de tensioactifs. Les canaux peuvent également adopter une structure vermiforme qui correspond à une mauvaise structuration du matériau. [24]

II-5 Les différents types des matériaux mésoporeux :

Les matériaux de type M41S ont été à l'origine préparés dans des conditions basiques. Mais ces synthèses ont été étendues ultérieurement aux conditions acides menant à des matériaux mésoporeux de diverses symétries et propriétés de paroi différentes, tels que la famille de matériaux de type SBA de symétries hexagonales et cubiques variables. [26, 27, 28,29] Des conditions neutres ont été utilisées pour préparer des matériaux mésoporeux en utilisant les amines primaires non ioniques pour la synthèse, exemple du MSU matériau hexagonal désordonné et du HMS. [30,31,32].

Ce tableau présente les principaux matériaux mésoporeux :

Tableau II.1 : Les principaux matériaux mésoporeux.

Code	Dimensionnalité, ordre et groupe spatial	Type de surfactant	Milieu	Diamètre des pores (nm)	Références
MCM-41	2D hexagonal (P6mm)	Cationique	Basique	3,7	[25]
MCM-48	Cubique (Ia3d)	Cationique	Basique	3,49	[25]
FSM-16	2D hexagonal (P6mm)	Cationique	Basique	2,8	[31]
MCU	Hexagonal (désordonné)	Neutre	Neutre	3,1- 5,8	[30]
MCU-G	Lamellaire	Cationique	Neutre	3,2	[31]
SBA-1	Cubique (Pm3n)	Cat/anionique	Acide	2	[26]
SBA-2	3D hexagonal (P63/mmc)	Gemini	Acide	2,22	[27]
SBA-3	2D hexagonal (P6mm)	Cat/anionique	Acide	2,77	[26]
SBA-11	Cubique (Pm3m)	Copolymère	Acide	2,5	[28]
SBA-15	2D hexagonal (P6mm)	Copolymère	Acide	7,8	[34]
SBA-16	Cubique (Im3m)	Copolymère	Acide	5,4	[28]
HMS	Hexagonal (désordonné)	Neutre	Neutre	2,8	[32]
HMM	3D hexagonal (P63/mmc)	Cationique	Basique	2,7	[29]

II-6 Méthodes de synthèse des matériaux mésoporeux :

Les matériaux mésoporeux peuvent être synthétisés par différentes techniques telles que : (1) Traitement Sol-Gel, (2) Techniques assistées par gabarit, (3) Techniques assistées par micro-ondes, (4) Technique de gravure chimique. Cette session décrit la méthodologie générale des matériaux de silice mésoporeuse en se référant à la revue de Kumar et al. [35].

II-6-1 Méthode Sol-Gel :

Le procédé sol-gel est une technique chimique par voie humide largement utilisée dans les domaines de la science des matériaux et du génie céramique. Il existé également un autre processus qui est la méthode de dépôt de solution chimique. Dans le processus sol-gel, au démarrage, une suspension colloïdale (c'est-à-dire appelée sol) est préparée pour la croissance du réseau inorganique, puis le processus de gélification du sol est effectué pour former un réseau en phase liquide continue. Pour la synthèse de matériau mésoporeux par procédé sol-gel, différents modèles peuvent être utilisés comme SDA tels que des tensioactifs cationiques, des copolymères triblocs et des petites molécules [36].

II-6-2 Technique assistée par modèle :

La technique assistée par gabarit est une technique bien connue et bon marché pour synthétiser des matériaux mésoporeux ordonnés. Dans cette technique, le modèle est utilisé pour synthétiser des matériaux mésoporeux.

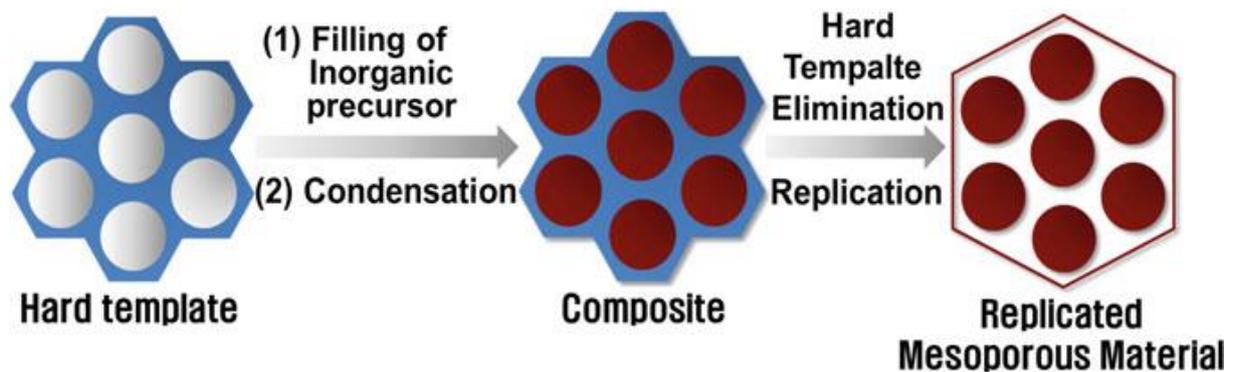


Figure II.2 : Exotemplate (approche de modélisation de matière dure) [37]

II-6-3 Approche du modèle à cristaux liquides (LCTA) :

Dans la méthode LCTA, les molécules de surfactant sont utilisées comme matrice pour diriger la structure de la phase de silice ; aucun gabarit solide n'est utilisé dans cette méthode. Par conséquent, il est également appelé méthode de modélisation de la matière molle [38].

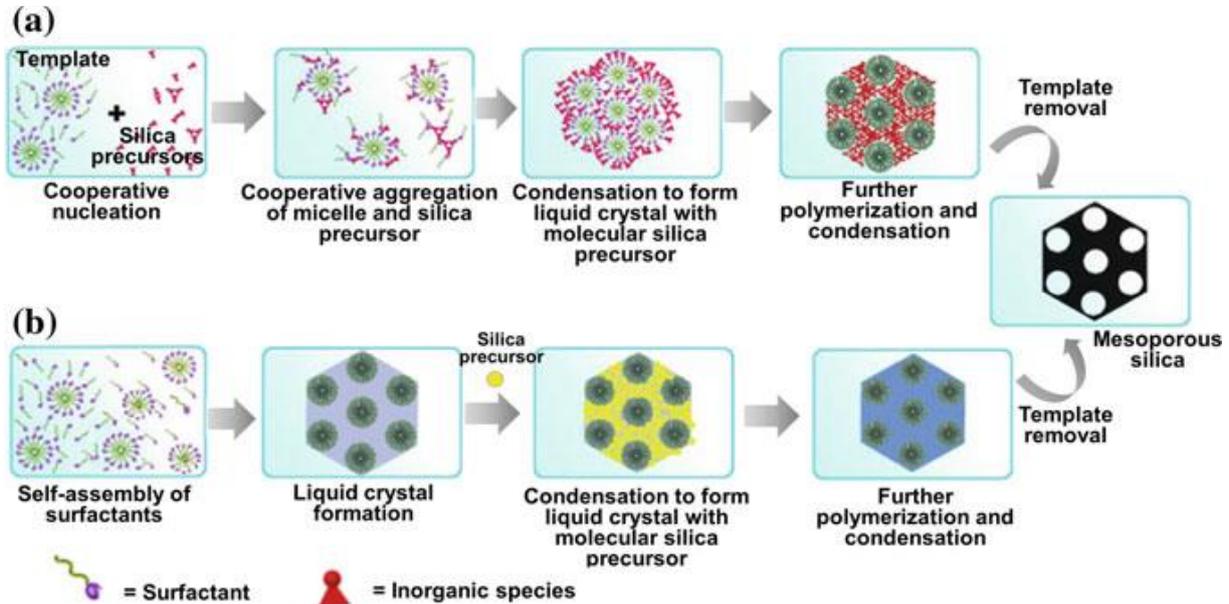


Figure II.3 : Voies de synthèse possibles pour la synthèse de MCM-41 ou SBA-15 via la technique LCTA. [39].

II-6-4 Technique assistée par micro-ondes :

Des techniques assistées par micro-ondes ont également été acceptées pour la synthèse de matériaux mésoporeux. Il a été rapporté que le MCM-41 peut être obtenu par chauffage par micro-ondes en utilisant du bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) comme modèle. Des matériaux mésoporeux très ordonnés peuvent être synthétisés en très peu de temps [40].

II-6-5 Technique de gravure chimique :

Dans cette technique, les mésopores de type creux sont créés sur la base de différences structurales entre le noyau et l'enveloppe d'une structure noyau de silice / silice mésoporeuse pour créer des intérieurs creux. En utilisant cette technique, de la silice mésoporeuse creuse hautement dispersée avec une taille de pore contrôlable peut être synthétisée et qui peut être utilisée comme transporteur pour une capacité de charge élevée.

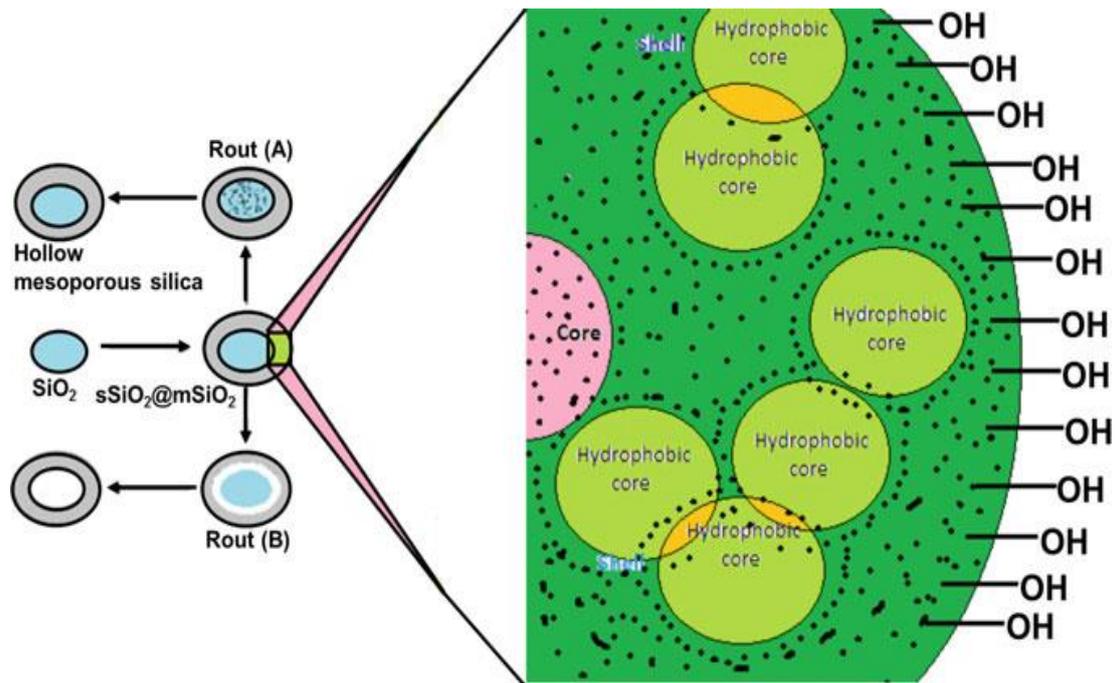


Figure II.4 : Processus de gravure chimique [41].

II-7 Les MCM-41 :

Parmi les différents silicates et aluminosilicates notée M41S [42], nous sommes intéressés au type MCM-41 qui a une structure hexagonale et des pores unidimensionnels. 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. 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.

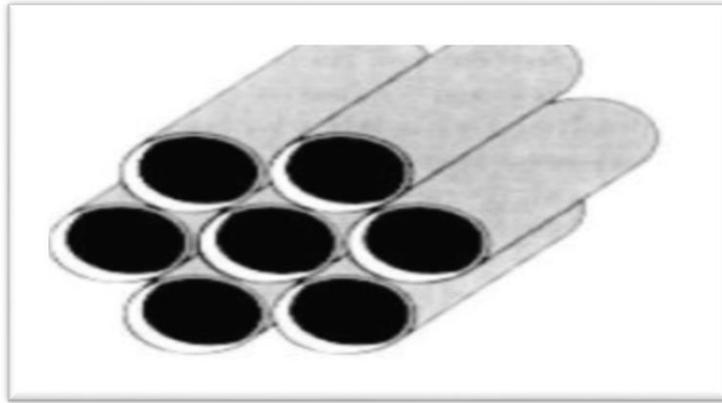


Figure II.5 : Représentation des matériaux de la famille des M41S type MCM-41

II-7-1 Synthèse des MCM-41 :

L'obtention de ces matériaux est décrite selon plusieurs mécanismes reconnus

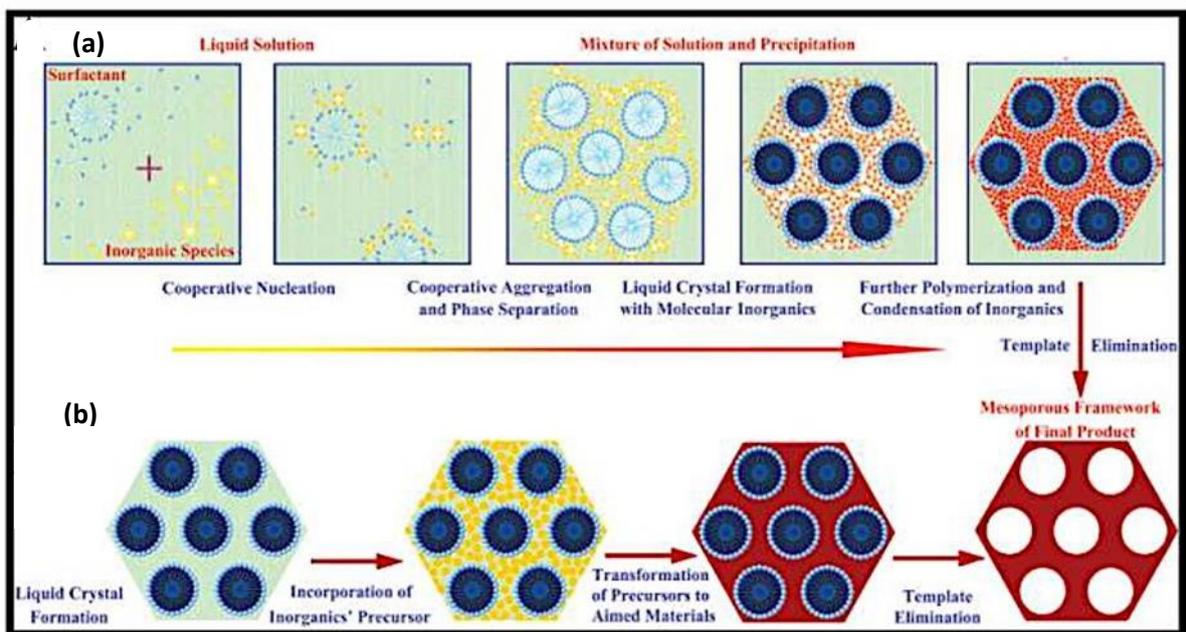


Figure II.6 : mécanismes de formation des matériaux méso structurés.

(a) mécanisme de type cristal liquide ; (b) : mécanisme par autoassemblage. [43].

- Le premier mécanisme avancé, dit « True Liquid-Crystal Template » (TLCT), consiste en une association des molécules de tensioactif sous forme de micelles sphériques, puis cylindriques, autour desquelles se condensent les molécules de silice. Ce mécanisme implique de se

placer à de hautes concentrations en tensioactif (au-delà de la concentration micellaire critique MCM).

Le tensioactif joue dans ce cas un rôle de gabarit moléculaire, en dehors de toute présence de précurseurs siliciques [40] (Figure II.6. (a)).

- Le deuxième mécanisme décrit une auto association des molécules de tensioactif et de Précurseurs siliciques, aboutissant, pour des concentrations en tensioactif plus faibles que dans le cas du premier mécanisme, à la formation de phases hexagonales, cubiques ou lamellaires [45,46] (figure II.6. (b)).

L'absence de phase cristal liquide de tensioactif pendant la synthèse des matériaux. Cette observation renforce l'idée que les micelles cylindriques de tensioactif se forment dans un premier temps puis interagissent avec les oligomères de silice jusqu'à la constitution de quelque couche de silicate autour des micelles (figure II.7)

Sous l'effet de la température, les micelles se rapprochent et les silicates se condensent, aboutissant progressivement à une structure de cristal liquide, hexagonal par exemple. Les structures obtenues sont de ce fait plus stable pour des temps et des températures de synthèse élevés.

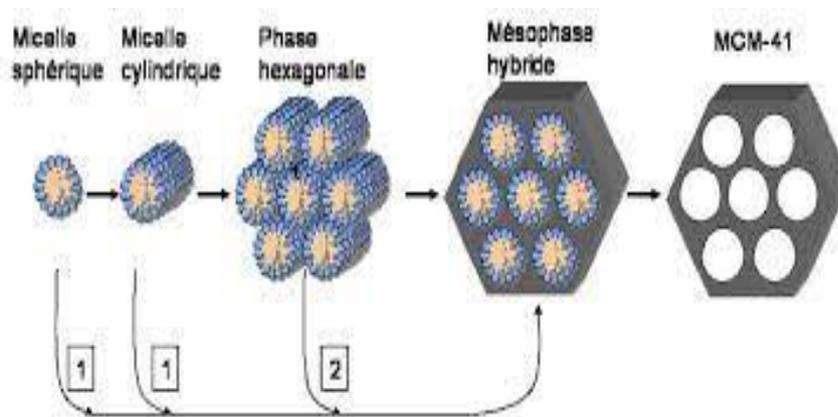


Figure II.7 : Mécanisme de formation des MCM-41 selon Davis et al.

- Enfin, le groupe de Stucky [45] a élaboré un mécanisme d'auto association des précurseurs des silices et des molécules de tensioactif au cours duquel une phase lamellaire apparaît, puis se transforme progressivement en une phase hexagonale.

II-8 Application des matériaux mésoporeux :

En plus d'être constitué d'une grande variété de composites, les matériaux mésoporeux sont aujourd'hui obtenus sous diverses formes : d'abord synthétisés sous forme de poudre, on les trouve désormais sous forme de matériaux massifs [47], de fibre [48] de films minces ou encore d'aérosols [49]. Ces diverses formes sont constituant permettent naturellement d'envisager un très grand nombre d'applications à ces matériaux, encore démultiplié par une éventuelle fonctionnalisation des pores ou des parois. Les applications les plus cités sont celles exploitant l'énorme surface spécifique offerte, ou la taille nanométrique contrôlée des pores, dans des domaines comme la catalyse, la filtration, la dépollution ou les capteurs [50] les mésopores organisés peuvent aussi être utilisés pour la croissance de nanoparticules de taille contrôlées [51]. On peut citer quelque domaine d'applications des matériaux mésoporeux :

- Support de catalyseur.
- Catalyse.
- Dépollution par adsorption.

Chapitre III :
PARTIE EXPERIMENTALE

III-1 Matériels utilisés :

L'appareillage utilisé dans cette étude est consisté de :

- Centrifugeuse.
- Autoclave hydrothermal.
- Four à moufle.
- pH mètre.
- Agitateur magnétique thermorégulé.
- Étuve.
- Secoueur.

III-2 Produits utilisés :

Les produits utilisés dans cette étude sont :

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

<u>Le nom du produit</u>	<u>La formule chimique</u>	<u>Source</u>
Acide chlorhydrique	HCl	BIOCHEM
Bromure de cétrimonium	CTAB	SIGMA ALORICH
Hydroxyde de sodium	NaOH	SPECILAB
Ammoniaque	NH ₄ OH	Honeywell fluka
Silicate de sodium	Na ₂ SiO ₃	SIGMA ALORICH
Nitrate de sodium	NaNO ₃	RIEDEL-HAIN

III-3 Procédé expérimentale :

III-3-1 Extraction de la silice de la source naturelle :

Dans cette étude, on va extraire la silice à partir de l'Equisetum arvense, cette dernière est lavée, séchée et coupée en petit morceaux.

III-3-2 Optimisation de Température de calcination et de molarité.

III-3-2-1 Test de calcination :

Deux températures de calcination 630°C, 650°C ont été fixées avec des rampes différentes (10°C/min et 60°C/min) et cela pour obtenir une silice amorphe.

III-3-2-2 Variation de la molarité :

La biomasse calcinée a subi une attaque alcaline au NaOH à différentes molarités (1M, 2.5M et 4M).

III-3-3 Attaque alcaline :

III-3-3-1 Protocole expérimental :

On met 4g de la biomasse prétraitée dans un ballon auquel on ajoute 16 ml de NaOH (4M) le mélange est placé sous reflux avec une forte agitation à 100C° pendant 4h comme le montre la figure III.1.

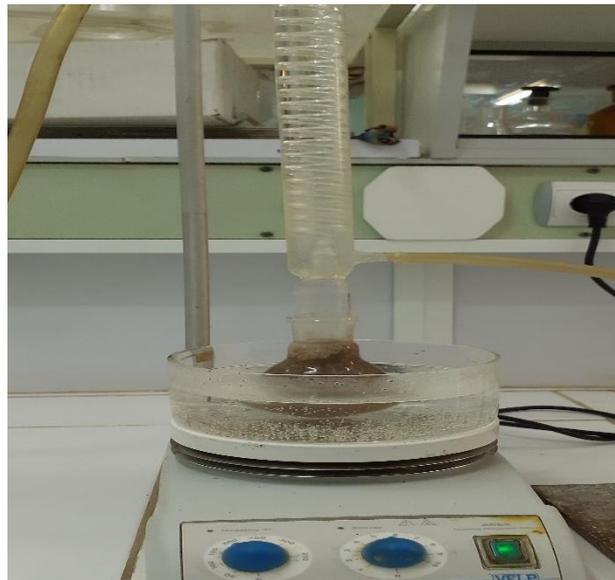


Figure III.1 : Dispositif du reflux.

Le mélange obtenu est filtré par centrifugation pour séparer les phases, puis le pH est ajusté à 7 à l'aide d'une solution de HCl à 6M.

La réaction chimique pour la préparation de silicate de sodium :



Le gel est alors formé comme le montre la figure III.2.

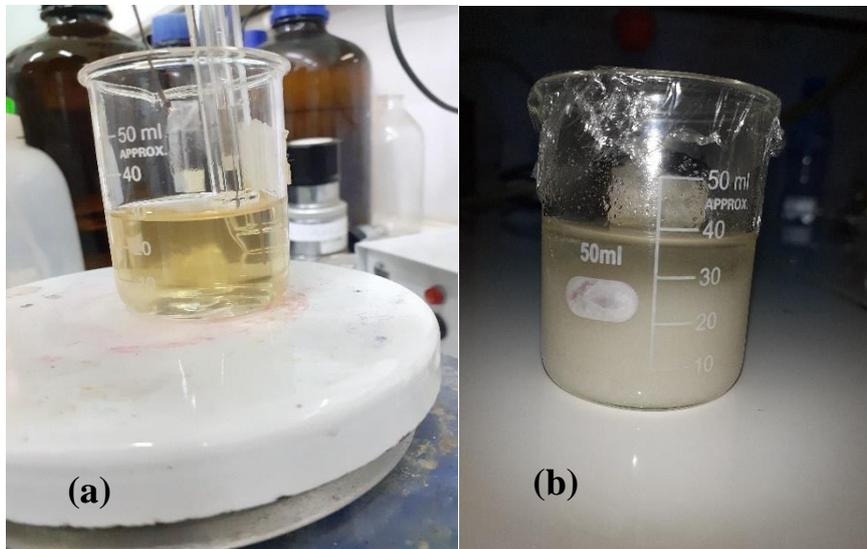


Figure III.2 : (a) Avant et (b) Après ajustement de pH.

Le gel obtenu est ensuite lavé, séché à 80°C une poudre blanche est alors récupéré et visualisé sur la figure III.3.



Figure III.3 : Poudre de la silice.

Le schéma qui suit résume sommairement les étapes permettant l'obtention de la silice (poudre blanche), figure III.4.

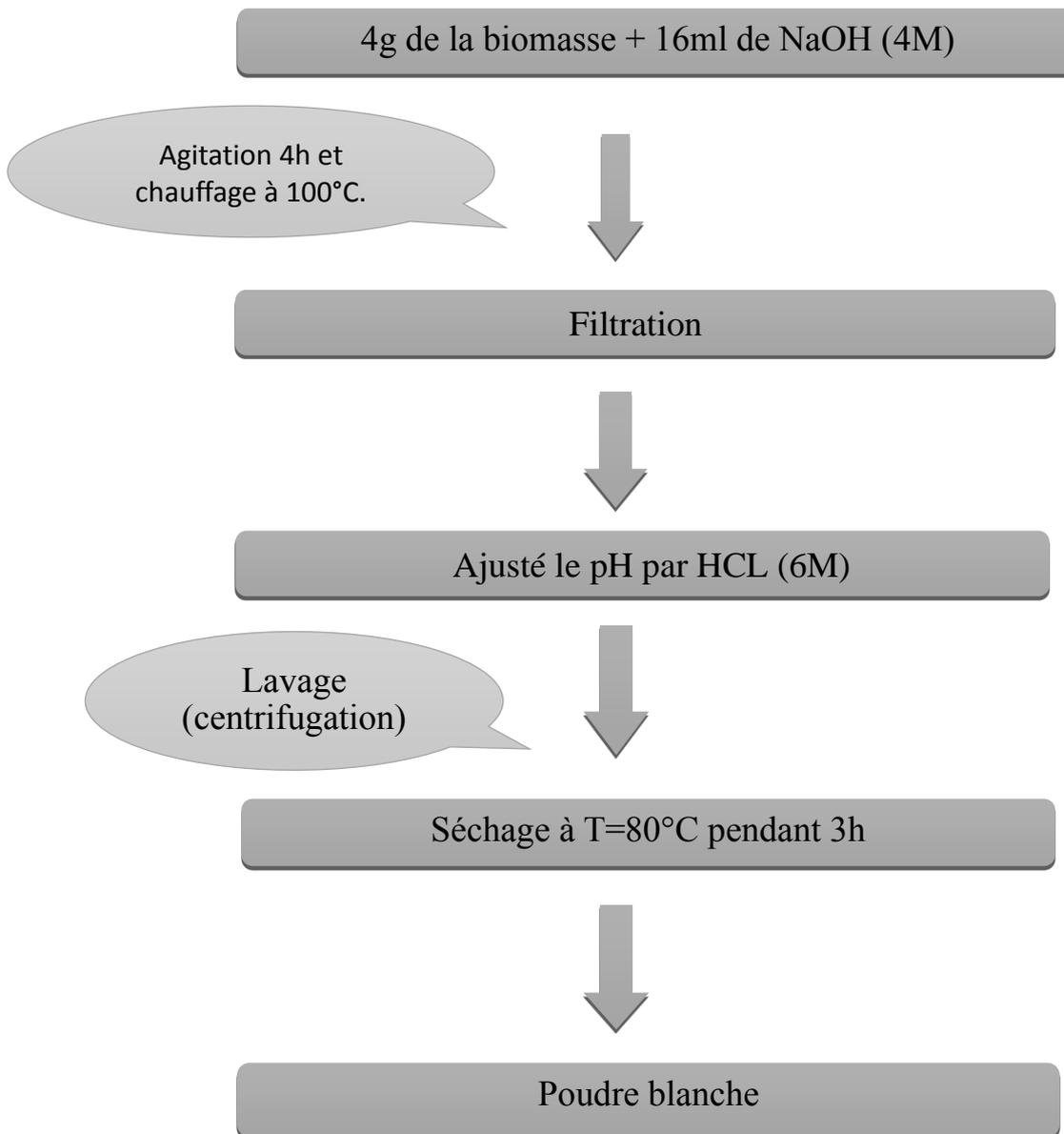


Figure III.4 : Schéma représentatif de la méthode d'extraction alcaline.

III-3-4 Extraction de la silice à partir d'une source commerciale :

Le schéma suivant Figure III.5 résume les étapes d'extraction à partir d'une source commerciale qui est le silicate de sodium.

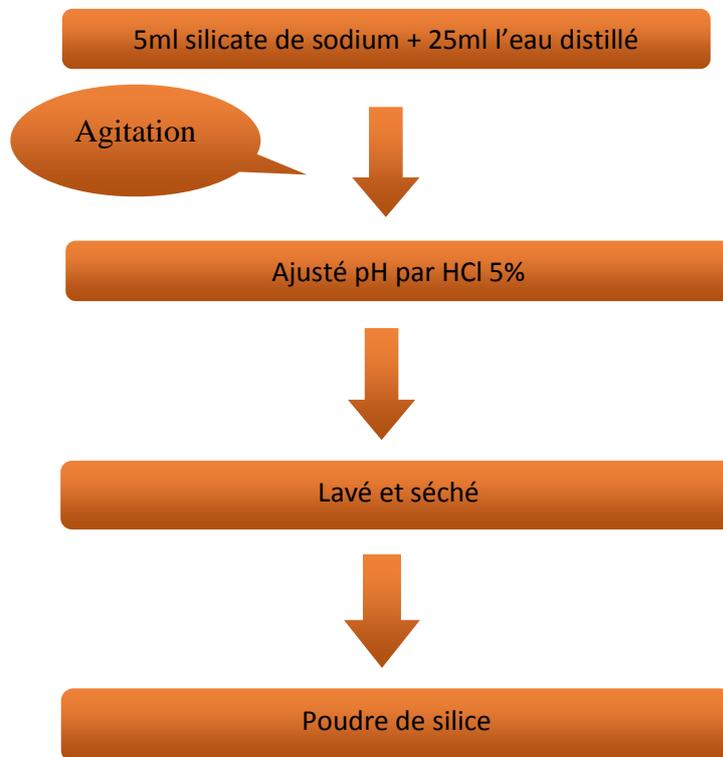


Figure III.5 : Schéma qui représente le protocole.

On met dans un bécher 5 ml de silicate de sodium commercial dilué dans 25 ml l'eau distillé sous agitation pendant quelques minutes, une solution de HCl 5% est utilisée pour ajustés le pH jusque l'apparition du gel figure III.6.



Figure III.6 : Gel de la silice.

Le gel est laissé sous agitation pendant quelques minutes puis lavé et séchés. Une poudre blanche est alors obtenue.

III-3-5 Synthèse de MCM-41 à base d'une source commerciale :

Une quantité de 9.65g de CTAB a été dissous dans 480ml d'eau distillée. La solution a été agitée à une température de 35°C tout en ajoutant 36.5ml d'ammoniaque aqueux jusqu'à ce qu'elle devienne transparente. [52]

Puis la température est réduite à 25°C et maintenue 15 min sous agitation. Ensuite 40ml de silicate de sodium ont été ajoutés goutte à goutte à la solution qui sera maintenue sous agitation pendant 2h à 25°C. le pH est alors ajusté à 11,0.



Figure III.7 : Ajoute de silicate de sodium.

Ensuite le mélange subit un traitement thermique sous pression à 90°C pendant 72h dans autoclave hydrothermique.



FigureIII.8 : Autoclave hydrothermique.

Le produit résultant a été récupéré, lavé avec l'eau distillée et séché à $T=100^{\circ}\text{C}$ pendant 2h.

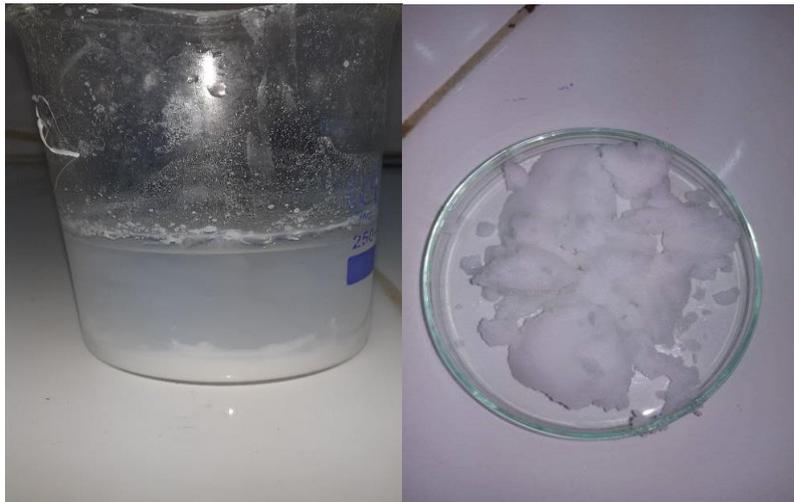


Figure III.9 : Le produit avant le séchage.

Enfin, le produit est calciné à $T=550^{\circ}\text{C}$ sous une vitesse de chauffe de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et la température finale est maintenue pendant 5h pour éliminer le gabarit.



Figure III.10 : MCM-41 (source commercial) après la calcination.

III-3-6 Synthèse de MCM-41 à base d'une source naturelle :

La synthèse du silicate de sodium est réalisée à partir de la silice naturelle, extraite par attaque alcaline. Elle servira plus tard à la préparation de la MCM-41.

III-3-6-1 Méthode de synthèse du silicate de sodium :

La poudre de silice extraite à partir de la biomasse a été mélangée à un volume de NaOH (4M) dans un reflux à $T= 100^{\circ}\text{C}$ sous forte agitation pendant 4h. Le mélange refroidi à température ambiante.

III-3-6-2 Synthèse de MCM-41 :

Une quantité de 9.65g de CTAB a été dissous dans 480ml d'eau distillée. La solution a été agitée à une température de 35°C tout en ajoutant 36.5ml d'ammoniaque aqueux jusqu'à ce qu'elle devienne transparente.

Puis la température est réduite à 25°C et maintenue 15 min sous agitation. Ensuite 40ml de silicate de sodium ont été ajoutés goutte à goutte à la solution qui sera maintenue sous agitation pendant 2h à 25°C . le pH est alors ajusté à 11,0

Ensuite le mélange subit un traitement thermique sous pression à 90°C pendant 72h dans autoclave hydrothermique. Le produit résultant a été récupéré, lavé avec l'eau distillé et séché à $T=100^{\circ}\text{C}$ pendant 2h.

Enfin, le produit est calciné à $T=550^{\circ}\text{C}$ sous une vitesse de chauffe de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et la température finale est maintenue pendant 5h pour éliminer le gabarit.



FigureIII.11 : MCM-41 (source Bio) après calcination.

III-4 Technique et caractérisations

III-4-1 point de charge nulle PZC :

Le pH_{pzc} ou pH de point de charge nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface de solide est nulle. Pour la déterminer, on procède comme suit :

On met 50 ml de solution de $NaNO_3$ 0,1M dans des flacons. Le pH a été ajusté dans l'intervalle de [3, 5, 7, 9, 11] en utilisant les solutions de HCl 1M et de NaOH 1M.

On ajoute 0.2 g de MCM-41 à chaque flacon. Les suspensions ont été secouées à 150 tr/min et dans une température ambiante pendant 24 heures.

Le pH final de chaque suspension a été déterminé, puis tracé en fonction du pH initial, le point d'intersection entre les deux courbes ($pH_f = f(pH_i)$) et ($(pH_f - pH_i) = f(pH_i)$) correspond au pH_{pzc} de notre matériau.

III-4-2 Diffraction des rayons X (DRX) :

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

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

- d : Distance entre 2 plans réticulaires.
- θ : Angle de Bragg (demi-angle de séparation) en degré.
- n : Ordre de la diffraction.
- λ : Longueur d'onde du rayonnement X (Å). En général, on utilise une anticathode en cuivre avec $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$.

A un angle de diffraction θ correspond un déplacement 2θ du compteur sur le cercle du diffractomètre. Chaque phase cristalline possède des valeurs caractéristiques de 2θ permettant son identification en les comparant avec les diffractogrammes de composés de références.

L'identification des phases cristallines par diffraction des rayons-X est rendu possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement ou plans réticulaires. Cette distance, entre les plans réticulaires est nommée distance inter réticulaire ou d_{hkl} [54]

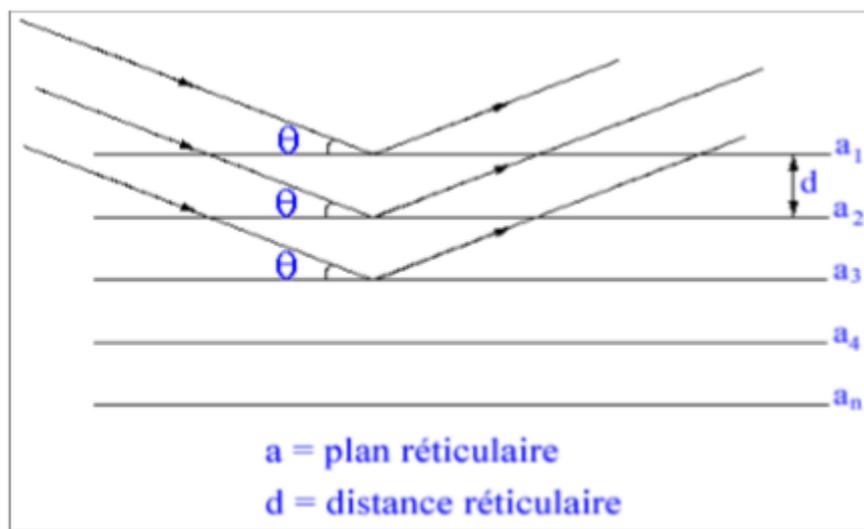


Figure III.12 : Principe de la loi de Wulff-Bragg. [55]

III-4-3 Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier est une des méthodes les plus couramment utilisées pour l'identification des groupements fonctionnelles des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Dans cette technique, les énergies mises en jeu sont principalement les énergies vibrationnelles. Pour qu'une vibration donne lieu à une absorption, elle doit posséder un moment dipolaire permanent. L'intensité absorbée est d'autant plus grande que la variation du moment dipolaire est grande. Cette analyse permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans un matériau. Les vibrations

moléculaires absorbant un rayonnement IR sont classées en deux catégories. Il existe les vibrations d'élongation (symétriques et asymétriques) et les vibrations de déformation angulaire (rotation, cisaillement, balancement et torsion). [56]

III-4-3-1-Principe :

Les ondes infrarouges sont les ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise entre le visible et les microondes. La spectrométrie IR est une technique basée sur l'absorption de ces ondes par les molécules organiques ou inorganiques, ce qui induit des vibrations des liaisons chimiques. Ces vibrations peuvent être de deux types, selon l'énergie de l'onde absorbée élongation ou rotation. Les premières consistent en un mouvement le long de la liaison chimique, de telle manière que la distance interatomique varie.

Les secondes font intervenir une modification de l'angle entre deux liaisons chimiques partageant un atome.

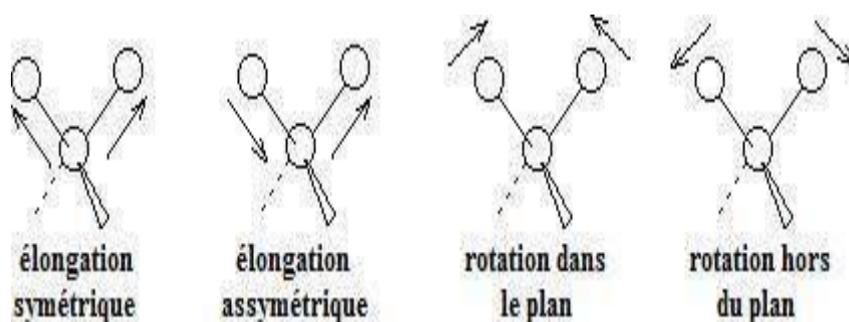


Figure III.13 : Les modes de vibrations.

La fenêtre spectrale où les ondes IR sont généralement utilisées est comprise entre 4000 et 400 cm^{-1} . On peut aussi s'intéresser parfois au proche IR (14290-4000 cm^{-1}) ou à l'IR lointain (700-200 cm^{-1}). Des tables existent qui associent les différents groupements chimiques et types de liaisons aux valeurs des absorptions correspondantes. La région qui nous intéresse particulièrement est la zone 2200-1700 cm^{-1} , car les bandes d'absorption des groupements carbonyle y apparaissent. La position des bandes observées sur les spectres IR entre 4000 et 400 cm^{-1} est donnée en nombre d'onde (cm^{-1}), qui est proportionnel à l'énergie de vibration. Ainsi, les vibrations d'élongation sont observées pour des grandes valeurs de nombre d'onde, et inversement, les vibrations de rotation sont observées pour des plus faibles valeurs. Contrairement aux matériaux inorganiques la littérature semble généralement être d'accord à attribuer des modes tétraédres fondamentaux de silice à des allongements de Si-O (asymétriques) entre 800 à 1100 cm^{-1} , des modes d'allongements Si-O-Si (symétriques) entre

600 à 800 cm⁻¹, et les modes de déformation et de distorsion sont inférieurs à 600 cm⁻¹. Les hétéroatomes tels que fer, bore, etc... apparaissent au voisinage de 930 cm⁻¹. [57]

III-4-4 Mesure de surface spécifique : théorie BET

La surface spécifique est l'aire totale d'un matériau en comptant la surface externe, et la surface constituant la porosité. Elle s'exprime en surface par masse (m²/g) en général. [8]

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. 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 :

$$\frac{p}{V(P^{\circ} - P)} = \frac{1}{VmC} + \frac{C - 1}{VmC} \left(\frac{P}{P^{\circ}}\right)$$

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

Vm = volume de gaz nécessaire pour compléter une monocouche statistique.

P = pression partielle du gaz.

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

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

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

Ainsi, on peut remonter aux valeurs de Vm et C grâce à l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{VmC}$ et $\frac{C-1}{VmCP^{\circ}}$ à la pente de la fonction $\frac{p}{V(P^{\circ}-P)} = f\left(\frac{P}{P^{\circ}}\right)$.

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

$$S(\text{BET}) = \sigma \frac{Vm N}{VM}$$

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

N = nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

V_m = volume de gaz nécessaire pour compléter une monocouche statistique.

V_M = volume occupé par une mole d'adsorbat.

Chapitre IV :
RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV-1 Caractéristiques structurelles de la silice extraite

IV-1-1 Résultat de la diffraction de rayons X :

IV-1-1-1 diffraction de rayons X de la biomasse :

Les pics obtenus ont été analysés à l'aide du logiciel Match afin de déterminer ses phases structurelles. La figure IV.1 montre les spectres des cendres obtenues à différentes températures et vitesses. Le spectre ne montre pas de changements significatifs des pics dans l'échantillon quelque soit la température de calcination et la vitesse de chauffage.

L'augmentation de l'intensité des pics dans le spectre a indiqué que la cristallinité de la cendre augmentait lorsqu'il était chauffé à une température plus élevée, cependant la variation de la vitesse de chauffage n'a aucune influence ni sur la structure ni sur l'intensité du pic.

Les pics observés indiquent que la silice obtenue à partir des cendres de la plante (*Equisetum arvense*) riche en silice se présentent sous forme cristalline. Les pics principaux ce sont SiO_2 , Al_2O_3 , FeO_2 , CaO , MgO , SO_3 , K_2O , NaO_2 , CCACO_3 , KNO_3 .

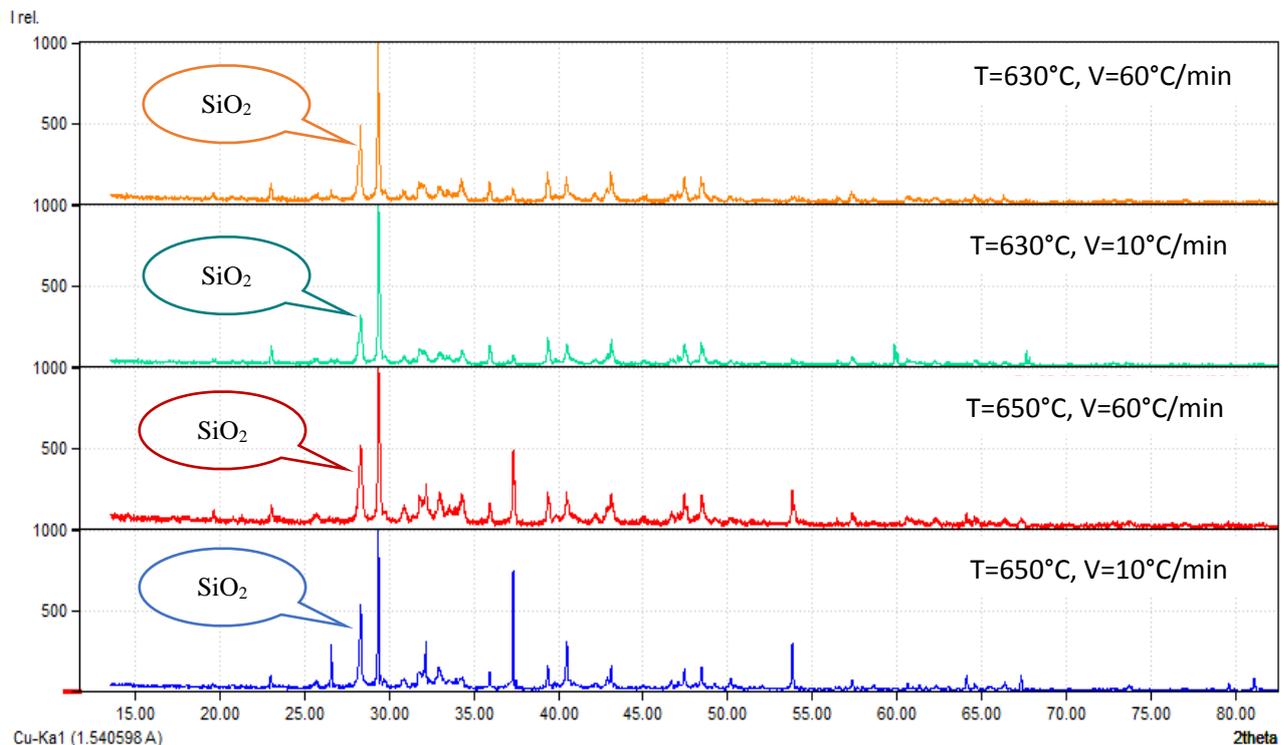


Figure IV.1 : Spectres DRX de biomasse à différentes températures

IV-1-2 Choix de la molarité :

Plusieurs molarités (1M, 2.5M, 4M) ont été étudiée pour former le gel de silice

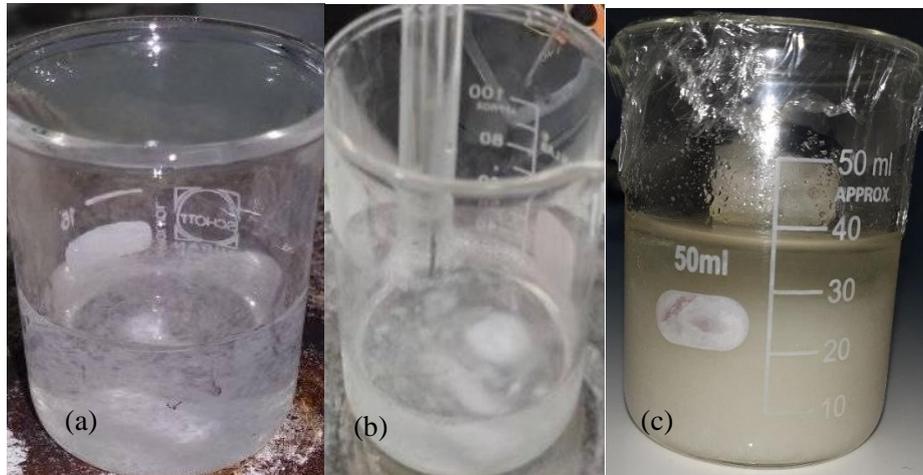


Figure IV.2 : Différent molarité (a) : 1M, (b) : 2.5M, (c) : 4M.

Comme le montre la figure IV.2 aucun gel n'a pu être formé dans les deux premières solutions, seul la molarité 4N a donné le résultat attendu.

En effet cette molarité a permis à la silice une parfaite dissolution et la formation du gel.

Ceci, nous a conduit à fixer les paramètres de synthèse suivant pour la suite de notre travail à savoir

- ✓ $T = 630\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $V = 60^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- ✓ $[\text{NaOH}] = 4\text{M}$

IV-1-1-2 diffraction de rayons X de la silice :

La figure IV.3 montre l'évolution du diagramme de diffraction des rayons X de la silice obtenue à partir de l'extraction de notre plante (*Equisetum arvense*) ainsi qu'à partir d'une source commerciale (silicate de sodium).

La diffraction des rayons X de la silice a montré un large pic entre 15° et 38° . Le pic de diffraction à 2θ égale à 22° confirme la formation de la structure amorphe silice commerciale et à 2θ égale à 24° la formation amorphe de la silice naturelle. Il est à noter que l'absence totale d'autre pic confirme la pureté de notre silice.

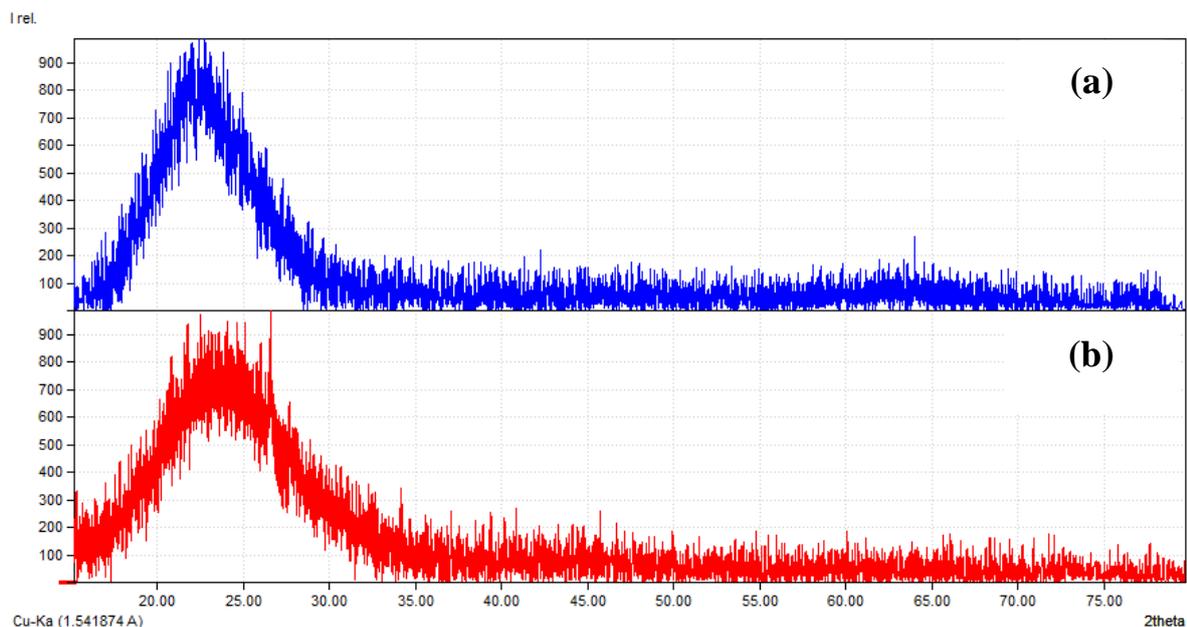


Figure IV.3 : Diagrammes de diffraction des rayons X de silice obtenus par : (a) Silice commerciale et (b) silice Bio.

IV-2 Caractérisation de la silice mésoporeuse MCM-41

IV-2-1 structure de le MCM-41

Le diagramme de diffraction des matériaux étudiés sont présentés à la figure IV.4. Le MCM-41 naturelle est caractérisée par un pic intense de diffraction à 2θ égale 2.5° pour la réflexion hkl (100) et des pics moins intenses compris entre 2θ [3.6° - 5.5°] qui correspondent aux réflexions inter réticulaires (110, 200 et 210) qui témoignent d'une structure organisée. [59]

Par ailleurs le diagramme correspondant à la MCM-41 synthétisés par le silicate de sodium commerciale montre pratiquement les mêmes phases et les réflexions typiques de MCM-41 d'une structure hexagonale, et une bonne cristallinité.

En conclusion, le MCM-41 obtenue à partir d'une source de la silice naturelle est très organisée semblable à la MCM-41 obtenue à partir d'une source commerciale on peut dire que les deux synthèses sont d'une meilleure cristallinité.

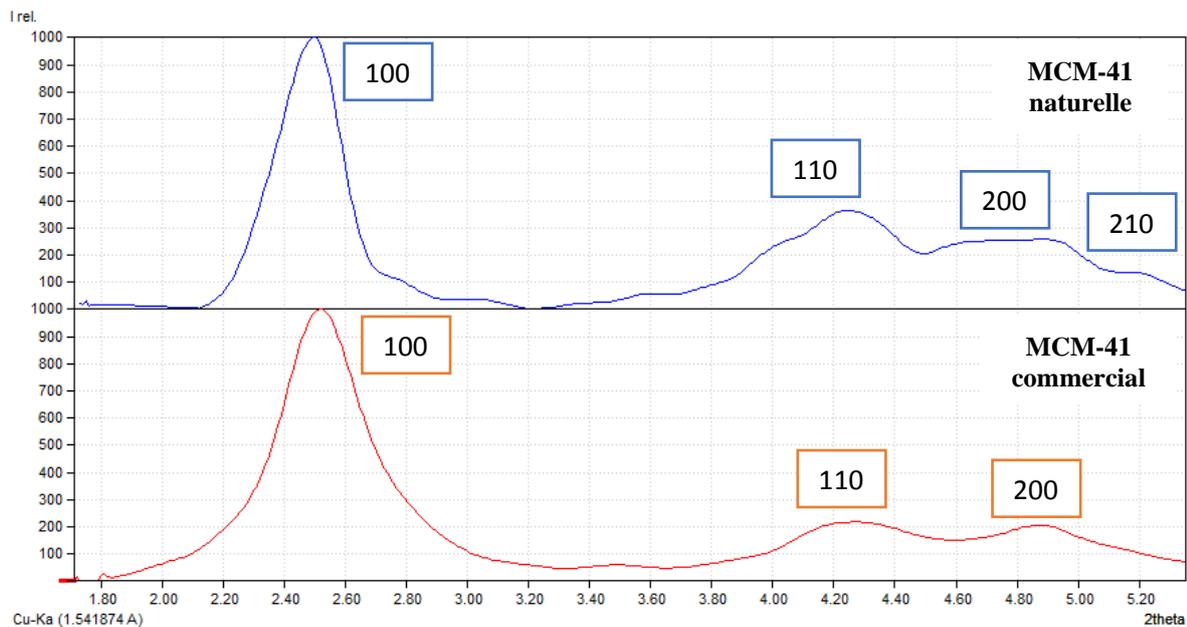


Figure IV.4 : Diffractogramme de rayons X de MCM-41 commerciale et MCM-41 naturelle

IV-2-2 point de charge nul PZC :

Les résultats de traitement acido-basique de MCM-41 commerciale sont présentés sur la figure IV.4 sous forme de $pH_f. pH_i = f(pH_i)$

Nous remarquons que la charge nulle de ce support est obtenue pour un pH de l'ordre de 6.38 montrant que le matériau est de nature légèrement Acide.

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

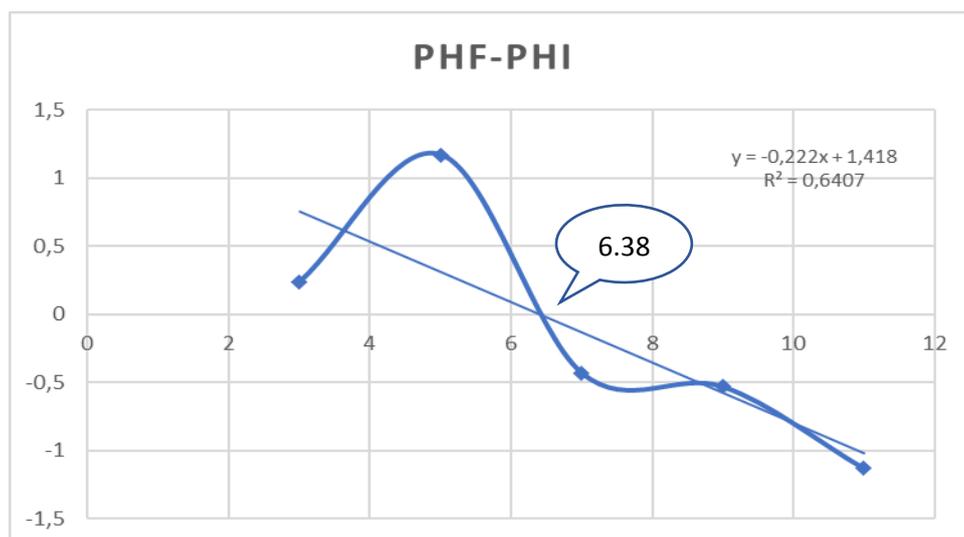


Figure IV.5 : Courbe de détermination du point de charge nulle du MCM-41.

IV-2-3 Résultat d'infrarouge a transformée de Fourier :

C'est une méthode d'analyse qui permet d'identifier les espèces chimiques présentés à la surface des solides. Comme elle permet la compréhension des phénomènes et mécanismes réactionnels qui réagissent la transformation de ces espèces. Dans cette étude les spectres infrarouges ont été obtenus dans le domaine 400-4000 cm^{-1}

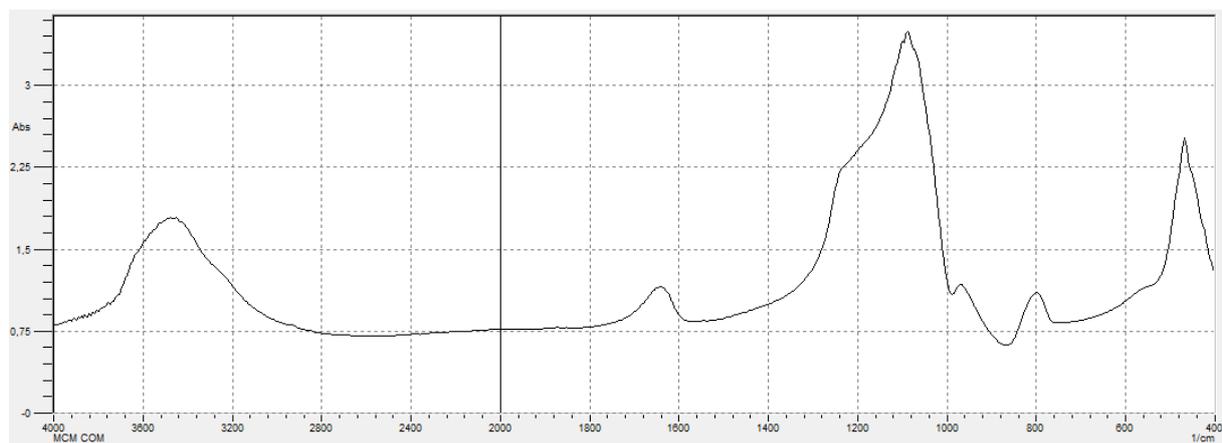


Figure IV.6 : spectre IRTF de MCM-41 commerciale.

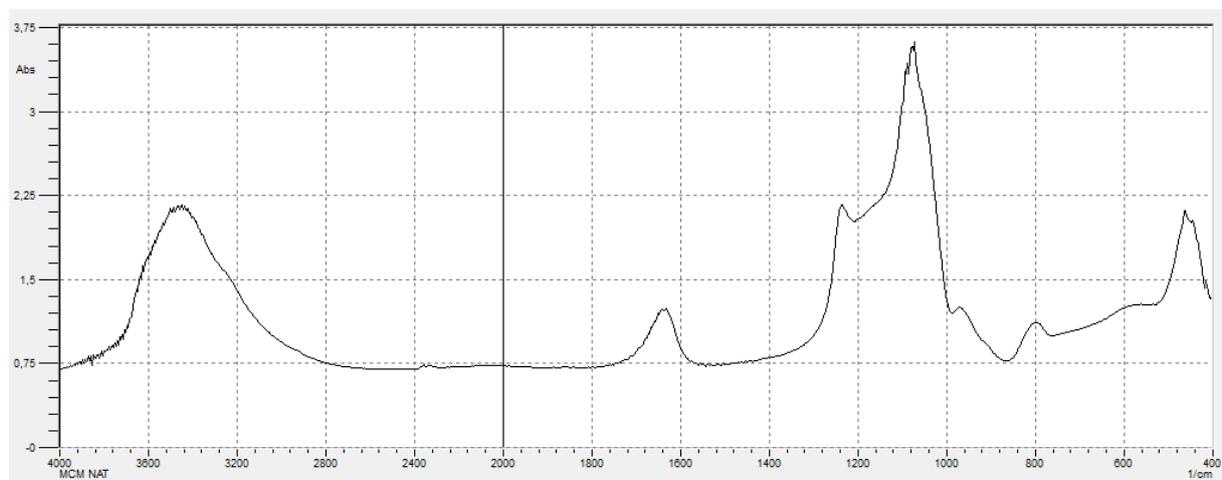


Figure IV.7 : spectre IRTF de MCM-41 naturelle.

Les spectres FTIR de MCM-41 provenant des cendres de l'Equisetum arvense sont apparus essentiellement identiques à ceux de MCM-41 d'une source commerciale.

- **Entre 2800 - 3700 cm^{-1} :**

Large bande entre 3300 – 3600 cm^{-1} , caractéristique de l'élongation de la liaison **O-H**, de l'eau et des groupes silanols de la surface.

- **Entre 1500 - 1800 cm^{-1} :**

Bande vers 1600 cm^{-1} , caractéristique de la déformation hors du plan de la molécule d'eau.

- **Entre 900 - 1300 cm^{-1} :**

Large bande entre 970 et 1250 cm^{-1} , caractéristique de l'élongation asymétrique de la liaison **Si-O** des entités tétraédriques **SiO₄**.

- **Entre 414 - 700 cm^{-1} :**

Bande vers 798 cm^{-1} , caractéristique de l'élongation asymétrique des liaisons **Si-O** des entités tétraédriques **SiO₄**.

Bande vers 466 cm^{-1} , caractéristique de la déformation d'angle de valence **O-Si-O** des entités tétraédriques **SiO₄**.

IV-2-4 Physisorption dioxyde de carbone à 303 K :

Les mesures de physisorption dioxyde de carbone ont été réalisées en utilisant un appareil Asap 2420 de micrometetics la surface spécifique a été mesuré par la méthode de BET (Brunauer-Emmett-Teller)

L'isotherme d'adsorption de dioxyde de carbone du matériaux MCM-41 commerciale et bio MCM-41 sont illustrées aux figures suivantes :

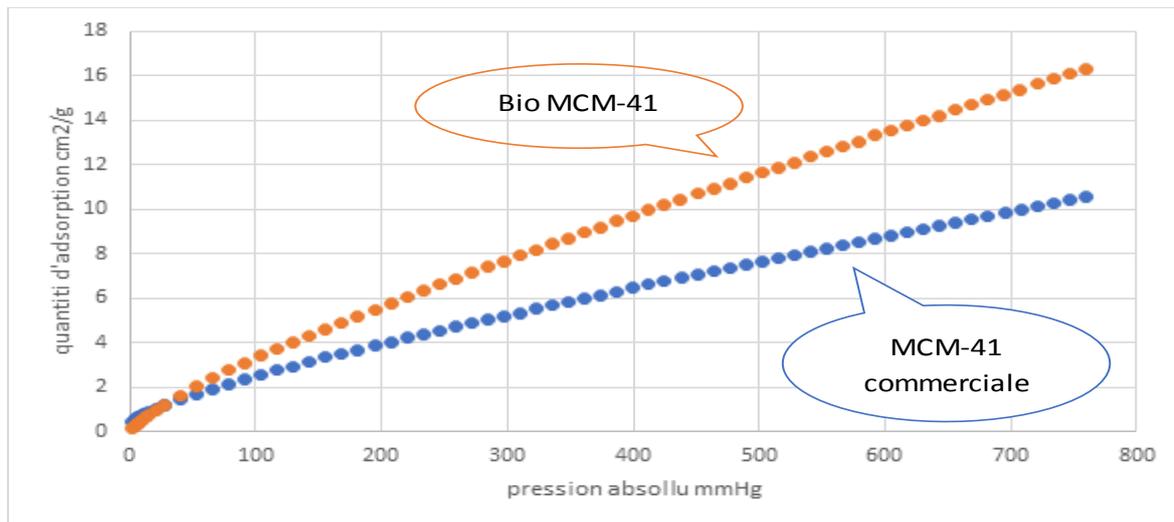


Figure IV.8 : isotherme d'adsorption de MCM-41 et bio MCM-41

Selon IUPAC, Les courbes sont des motifs de l'isotherme d'adsorption de type I c-à-d adsorbant microporeux ayant une surface externe petite.

D'après les deux courbes d'isotherme d'adsorption de CO₂ à 303K, on remarque une augmentation rapide de la quantité adsorbée de CO₂ par bio MCM-41 par rapport au MCM-41 commerciale on a une faible augmentation de la quantité adsorbée de CO₂

La surface spécifique obtenue par CO₂ ne pas vraiment réelle

Tableau IV.1 : comparaison entre les paramètres de MCM-41 et bio MCM-41

Echantillon	Volume poreux cm ³ /g	Surface spécifique m ² /g
MCM-41	10.5316	47.4350
BIO MCM-41	16.32386	73.524

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

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail consiste en la mise au point de la méthode sol-gel alcaline dans l'extraction de la silice amorphe et son application dans la synthèse de la silice méso-structure.

Pour ce faire, nous avons utilisé une méthode de comparaison entre l'extraction de la silice à partir d'une source naturelle et une autre commerciale.

Dans la première étape, l'extraction de la silice amorphe par la méthode sol-gel s'obtient avec une grande pureté à partir de la plante.

L'extraction de la silice a été entreprise en faisant varier certains paramètres à savoir la température de calcination, la vitesse de chauffé. Il s'est avéré que 630°C à 60°C/min permis l'élimination des matières organique et l'obtention d'une cendre riche en silice.

Aussi l'hydroxyde de sodium 4M a permis la dissolution totale et la formation du gel nécessaire à la préparation du silicate de sodium.

Un protocole a pu être mis en place par l'attaque alcalin pour l'extraction de silice amorphe.

La deuxième partie de notre étude, consiste à synthétiser la MCM-41 à partir de silicate de sodium commerciale et une autre MCM-41 à partir du silicate de sodium préparé par la silice extraite par nos soins.

Les échantillons obtenus ont été caractériser par DRX, PZC, FT-IR et BET.

Les propriétés structurelles de la MCM-41 synthétisée par une source naturelle semblables à celles de la MCM-41 synthétisée par une source commerciale.

D'après les résultats, nous nous sommes parvenus à obtenir des Matériaux mésoporeux type MCM-41 du bonne structure hexagonale issues de source naturelle telles que « Equisetum arvense » par la méthode sol-gel.

En perspective, nous suggérons l'étude d'autre source naturelle riche en silicium.

Référence

- [1]: IUPAC, Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Colloid and Surface Chemistry, Pure Appl. Chem. 1972, 31, 578.
- [2] Cestors Yand Haller G. L, Microporous and Mesoporous Materials, 2001, 43, 171, doi: S 1387-1811 (00) 00325-5
- [3] F. Ghorbani ,H.Younesi, Z. Mehraban, M.S. Celik ,A.Asghar Ghoreyshi, M. Anbia, Preparation and characterization of highly pure silica from sedge as agricultural waste and its utilization in the synthesis of mesoporous silica MCM-41, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2013, p 822.
- [4] M. ABDELFETTAH Riad.
Préparation et Caractérisation d'un Xérogel Monolithique de Silice par voie Sol-Gel.
Mémoire de Master 29/06/2016.
- [5] M. Abdelfattah Riad. Préparation et Caractérisation d'un Xérogel Monolithique de Silice par voie Sol-Gel. Mémoire de Master. 29/06/2016.
- [6] Alexandre Fersman, La géochimie récréative, Éditions en langues étrangères, 1958, p. 97
- [7] Bennaceur K. CO2 capture and storage - a solution within. Oilfield Review 16, 44 61(2004).
- [8] www.mineraux-dmarmet
- [9] R. L. Mozzi, B. E. Wrren, the structure of vitreous silica, J.Appl.cryst. p.164, (1969).
- [10] M. Abdelfattah Riad, Préparation et Caractérisation d'un Xérogel Monolithique de Silice par voie Sol-Gel, thèse de mastère,2016.06.29
- [11] Julien Degoulange. Purification et caractérisations physico-chimiques et électriques de silicium d'origine métallurgique destiné à la conversion photovoltaïque. Matériaux. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2008.
- [12] Huaming Yang, Yuehua Deng, Chunfang Du, Shengming Jin, Novel synthesis of ordered mesoporous materials Al-MCM-41 from bentonite, Appl. Clay Sci. 47
- [13] Radauceanu, A. Guichard, Y.Grzebyk, M, Toxicité des silices amorphes nanostructurées : état des connaissances et intérêt des biomarqueurs d'effets précoces dans la recherche, 2019.

- [14] F. Peditto. "Photo polymerized micro- and nano-Composites: Interface chemistry and its role on interfacial adhesion". Thèse doctorat. Lyon : INSA de Lyon, 2004, 161 p
- [15] Usnarski G. Caractères et conditions de gisement de deux quartz industriels. Clermont, Université de Clermont : p149, (1974).
- [16] A. Stein, B.J. Melde, R.C. Schrodin, *Adv. Mater.* (2000), 12, 1403.
- [17] Ayoub Missaoui. Etude de la conversion de la biomasse en énergie par un procédé hydrothermal de carbonisation - Caractérisation des produits issus des grignons d'olive, thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2018.5
- [18] <https://www.paperblog.fr/3903482/une-definition-de-la-biomasse/amp>
- [19] Clara Censi, Tom Beneteau, Charlotte Ané, Bernard Reilhac. 2020. Bioressource
- [20] <https://www.paperblog.fr/3903482/une-definition-de-la-biomasse/am>
- [21] Jean Dominique Meunier, role of plants in the transfer of silicon at the surface of the continents, *journal*, 2003. 1201-1202
- [22] Bouhali Hosna. Nouvelles méthodes de synthèse de matériaux poreux silicique : influence des conditions de synthèse et adsorption de COV. Thèse de doctorat 12.06.2016
- [23] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A. Haul, L.Moscou, R.A.Pierotti, J; Rouquérol, T; Siemini ewska , *Pure Appl . Chem*, 1985, 57, 603.
- [24] Xiu S. Zhao; G.Q.(Max) Lu; and Graeme J.Millar . *Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM- 41. Ind.Eng. Chem. Res*, Vol.35, N°7 ,1996
- [25] Beck, J.S. Vartuli, J.C. Roth, W.J. Leonowicz, M.E.; Kresge, C.T. Schmitt, K.D. ; Chu, C.T.W. ; Olsen, D .H. ; Sheppard, E.W. ; McCullen, S.B. ; Higgins, J .B ; Schlenker, J .L.J. *Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10834-10834.
- [26] Q. S. Huo; D. I. Margolese; U. Ciesla; P. Y. Feng; T. E. Gier; P. Sieger; R. Leon; P. M. Petroff; F. Schuth; G. D. Stucky; —Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials|| *Nature* 1994, 368, 317-321.
- [27] Q. S. Huo; R. Leon; P. M. Petroff; G. D. Stucky; "Mesostructure Design with Gemini Surfactants: Supercage formation in a three-dimensional Hexagonal array|| *Science*, 1995, 268, 1324-1327.

- [28] D. Y. Zhao; Q. S. Huo; J. L. Feng; B. F. Chmelka; G. D. Stucky; “Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures”. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 6024-6036.
- [29] S. Inagaki; S. Grun; Y. Fukushima; O. Terasaki; —Novel Mesoporous Materials with a Uniform Distribution of Organic Groups and Inorganic Oxides in their Framework. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 9611-9614.
- [30] S.A. Babgshaw; E. Prouzet. T. J. Pinnavia; —Templating Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Sufactants. *Science*, 1995, 269, 1242-1244.
- [31] R. Ryoo; J. M. Kim; C. H. Ko; C. H. Shin; —Disordered Molecular Sieves with Branched Mesoporous Channel Network. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 17718-17721.
- [32] W. Zhang; T. R. Pauly; T. J. Pinnavia; “Tailoring the Framework and Textural Mesoporous of HMS Molecular Sieves through an Electrically Neutral (S0I0) Assembly Pathway”. *Chem. Mater*, 1997, 9, 2491- 2498.
- [33] S. Inagaki; Y. Fukushima; K. Kuroda; “Ordered Mesoporous Materials from Layered Polysilicate” *Journal of the Chemical Society, Chemical Communication*, 1993, 680-682.
- [34] W. W. Lukens; P. S. Winkel; D. Zhao; J. L. Feng; G. D. Stucky; “Evaluating Pore Sizes in Mesoporous Materials: A Simplified Standard Adsorption Method and a Simplified Broekhoff-De Boer Methodology”. *Langmuir*. 1999, 15, 5403-5409.
- [35] S. Kumar, M.M. Malik, R. Purohit, *Mater. Today Proc.* **4**, 350–357 (2017)
- [36] K. Niesz, P. Yang, G.A. Somorjai, *Chem. Commun.* **15**, 1986–1987 (2005)
- [37]: F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 3216–3251 (2006)
- [38] Y. Yamauchi, K. Kuroda, *Chem. Asian J.* **3**, 664–676 (2008)
- [39] N. Pal, A. Bhaumik, *Adv. Colloid Interface Sci.* **189–190**, 21–41 (2013)
- [40] Y. Yao, M. Zhang, J. Shi, M. Gong, H. Zhang, Y. Yang, *Mater. Lett.* **48**, 44–48 (2001)
- [41] Y. Chen, H. Chen, L. Guo, Q. He, F. Chen, J. Zhou, J. Feng, J. Shi, *ACS Nano* **4**, 529–539(2010)

- [42] 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, and J.L. Schlenker, J. Am. Chem. Soc., V114 (1992), 10834.
- [43] G.S. Attard ; J.C. Glyde ; C.G. Goltner ; Nature. 1995, 378, 366.
- [44] A. Monnier ; F. Schuth ; Q. Huo ; D. Kumar ; D. Margolese ; R.S. Maxwell ; G.D. Stucky ; M. Krishnamurty ; P. Petroff ; A. Firouzi ; M. Janicke ; B.F. Chmelka . Science, 1993, 261, 1299.
- [45] J.S. Beck ; J.C. Vartuli ; G.J. Kennedy ; C.T. Kresge ; W. J. Roth ; S.E. Schramm. Chem . Mater., 1994, 6, 1816
- [46] C.Y. Chen ; S.Q. Xiao ; M.E. Davis. Microporous Materials. 1995, 4, 1.
- [47] S. Namba ; A. Mochizuki ; M. Kito ; "Preparation of Highly Ordered MCM-41 with Docosyltrimethylammonium Chloride C22-TMACl as a Template and Fine Control of Its Pore Size". Stud. Surf. Sci. Catal. 1998, 117, 257.
- [48] K. K. Kang ; H. K. Rhee ; —Synthesis and characterization of novel mesoporous silica with large wormhole-like pores: Use of TBOS as silicon source. Micropor. Mesopor. Mater. 2005, 84, 34–40
- [49] A. Sayari ; Y. Yang ; —Highly Ordered MCM-41 Silica Prepared in the Presence of Decyltrimethylammonium Bromide. J. Phys. Chem. B 104, 2000, 4835–4839.
- [50] J. S. Beck ; —Method for Synthesizing Mesoporous Material. U.S. Patent 5,057,296, 1991.
- [51] B. Lefevre ; A. Galarneau ; J. Iapichella ; C. Petitto ; F. Di Renzo ; and F. Fajula ; —Synthesis of Large-Pore Mesostructured Micelle-Templated Silicas as Discrete Spheres. Chem. Mater. 17, 2005, 601- 607.
- [52] Jankowska, H.; Swiatkowski, A. and Choma, J. "Active carbon" Ellis Harwood New York (1991)
- [53] Katori, K., Nagai, H. and Shiki, Z., U. S. Patent 4, 045, 368, Aug. 30, (1977)
- [54] Bouchikhi, N., Tabet, H 2016. Utilisation d'une nouvelle source de silice dans la synthèse Des nanomatériaux : étude de l'effet de la méthode d'insertion de cuivre dans la charpente d'une MCM-41 sur les propriétés structurales et texturales
- [55] Ihsèn ben mbarek : mémoire master, Elaboration-et-caracterisation-physique-des-couches-minces-de-TiO2-deposees-par-pulverisation cathodique, ENIT 2009

[56] Lakhache, M. (2017). Application catalytique d'un nanomatériau activé à base de déchets de verres.

[57] Sirotin, S.V., I.F. Moskovskaya, and B.V. Romanovsky, Synthetic strategy for Fe-MCM-41 catalyst: a key factor for homogeneous or heterogeneous phenol oxidation. *Catalysis Science & Technology*, 2011. **1**(6) : p. 971-980

[58] Paulin Buchwalter. Synthèse et caractérisation de nanoparticules de phosphore de cobalt dans des solides mesoporeux organisés. Autre. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2013. Français.

[59] Bouchikhi Noria, Tabti Hadja Alia, Utilisation d'une nouvelle source de silice dans la synthèse des nanomatériaux : étude de l'effet de la méthode d'insertion de cuivre dans la charpente d'une MCM-41 sur les propriétés structurales et texturales. Thèse master, 2015 /2016.