

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR



FACULTE DES SCIENCES
Département de Chimie

MEMOIRE

Présenté par :
Aissaoui Manel
Ziani Fatima Dallel

En vue de l'obtention du

Diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie Inorganique

Thème

***Étude minéralogique de l'argile de Saida et son effet sur la
synthèse d'un nanomatériau***

Soutenu le 09 /09/2020 devant le jury composé de :

<i>Membres de Jury</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Domiciliation</i>
ADJDIR MEHDI	MCA	Président	Université de Saida
ZAOUI FATIHA	MCA	Examinatrice	Université de Saida
BOUDINAR MOHAMED	MCB	Encadreur	Université de Saida

Année universitaire 2019/2020

دراسة معادن لطين سعيدة وأثره على تركيب مادة نانوية

يمكن اعتبار معادن الطين كبديل لزيادة محتوى الألمنيوم في المواد المسامية مع الحفاظ على الهيكل السداسي. الهدف من هذه الدراسة هو استغلال طين سعيدة في تخليق مواد متناهية الصغر بتكلفة منخفضة، وتتمثل الطريقة في تركيب مادتنا بنسبة 1:6، (IR)، والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (XRD) وتطلبت هذه الدراسة استخدام عدة طرق تحليلات: حيود الأشعة السينية، وفقاً للنتائج التي تم الحصول عليها من خلال تقنيات التحليل المختلفة، يتضح أن عملية طريقة (XRF) والتحليل الطيفي الفلوري النموذجي والتي تشهد على MCM-41 لطين سعيدة يُظهر نفس الانعكاسات الهيكلية المميزة لـ DRX التوليف يوضح أن طيف أفضل درجة تبلور للمواد

الكلمات المفتاحية: طين سعيدة، اندماج قلوي، تكوين المادة المتنتقلة-41، المواد النانوية.

Titre et résumé en français

Étude minéralogique de l'argile de Saida et son effet sur la synthèse d'un nanomatériau

Les minéraux argileux peuvent être considérés comme une alternative à l'augmentation de la teneur en aluminium dans les matériaux mésoporeux avec la préservation de la structure hexagonale. L'objectif de cette étude était l'exploitation de l'argile Saïdite dans la synthèse des nanomatériaux à faible coût, La méthode consiste à synthétiser notre matériau à un rapport de 1:6, Cette étude a nécessiter l'utilisation de plusieurs méthodes d'analyses : La diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infra rouge (IR), la spectroscopie à fluorescence (XRF), Selon les résultats obtenus par différentes techniques d'analyses, il est démontré que le processus de la méthode de synthèse montre que le spectre de DRX pour l'argile de Saida présente les mêmes réflexions caractéristiques structurales d'une MCM-41 typique, qui témoignent de la meilleure cristallinité de matériau.

Mots clés : argile de Saida, fusion alcalin, MCM-41, nanomatériaux

Title and Abstract in English

Mineralogical study of Saida clay and its effect on the synthesis of a nanomaterial
Clay minerals can be considered as an alternative to increasing the aluminum content in mesoporous materials with the preservation of the hexagonal structure. The objective of this study was the exploitation of Saidite clay in the synthesis of nanomaterials at low cost, The method consists in synthesizing our material at a ratio of 1:6, This study required the use of several methods of 'analyses: X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), fluorescence spectroscopy (XRF), According to the results obtained by different analysis techniques, it is shown that the process of the synthesis method shows that the DRX spectrum for Saida clay exhibits the same characteristic structural reflections of a typical MCM-41, which testify to the best crystallinity of material.

Key words: Saida clay, alkaline fusion, MCM-41, nanomaterials.

Remercîment

A travers ce modeste travail, d'abord nous tenons à remercier ALLAH pour la faveur de la santé et de l'Islam et pour l'aide qu'il nous a donné pour le réaliser.

Cette mémoire a été effectuée au sein de laboratoire de la faculté de la technologie département génie des procédés de l'université Dr Moulay Tahar Saida Algérie sous la responsabilité de monsieur MOHAMED BOUDINAR, maître de conférences B à l'université de Saida.

Qu'il me soit permis de lui exprimer mes sincères remerciements pour ses conseils et ses encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de la préparation de ce travail.

Je suis très honoré de la présence de monsieur ADJDIR MEHDI maître de conférences A à l'université de Saida, et je le remercie d'avoir bien voulu accepter de présider ce jury.

Je suis très heureux par la présence dans le jury de madame ZAOUI FATIHA maître de conférences A à l'université de Saida qui ma fait l'honneur d'accepter d'examiner et d'évaluer mon travail.

Nous remercions également monsieur le vice doyen et notre enseignant Kaid M'Hamed pour ses précieux conseils, ses encouragements et surtout ses efforts consacrés pour nous donner le meilleur encadrement.

Nous remercions Mme S. BOUDALI responsable du laboratoire chimie inorganique pour sa disponibilité et son soutien permanent.

A tous nos collègues d'université et nos camarades du laboratoire, Nous leur sommes redevable des meilleurs moments qu'on a passés ensemble.

On terminera en pensant, sans les nommer, à tous ceux que nous avons croisés sur notre chemin et qui ont contribué à rendre possible notre parcours.

A tous et à toutes, Nos vœux de bonne santé.

Dédicace

Avant tout, c'est grâce à Dieu tout puissant que je suis arrivée là.

Je dédie ce modeste travail

Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour Exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessés de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance Et même à l'âge adulte.

A ma mère qui m'ont soutenu et encouragé tout au long de mes formations scolaire et universitaire.

À mon père Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, L'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu Pour vous.

Car ils ont fait en sorte que je ne manque de rien durant toute ma vie. Leur amour et leur sacrifice n'ont pas d'égal.

Que Dieu vous protège et vous accorde le bonheur, la santé et la longue vie.

A mes très chères sœurs Djihane Malika et Douha Iness et mon Frère Sid Ali Karim Et A ma grande famille Chaqu'un avec son nom, et a toute personne qui porte le nom Aissaoui et Belabbes

Un grand Remerciement à ma sœur et mon amie Bouchikfi Noria.

A mes amis : Khiera, Zahira, Alia, Saddik, Rida, Yacine et Soulainen et a tous mes proches amies.

Manel

Dédicaces

- *A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme De mon cœur, ma vie et mon bonheur ; maman que j'aime.*

- *A mon exemple éternel, mon soutien ; mon père.*

- *A ma source de joie et de bonheur ; ma sœur RIMA.*

- *Aux personnes dont j'ai bien aimé la présence dans ce jour, à Ma grande mère et mon grand-père, mes oncles et tantes Et leurs enfants, je dédie ce travail dont le grand plaisir leurs Revient en premier lieu pour leurs conseils, aides, Et encouragements.*

- *Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui Étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont Accompagnaient durant mon chemin d'études Supérieurs, ma meilleur amie ZINEB, mes aimables amis,*

Et mon binôme MANEL.

Dallel.

Sommaires

<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Symboles et Abréviations.....	I
Liste des Figures	III
Liste des Tableaux	VI
Introduction Générale	01
Chapitre I : Généralité Sur Les Argiles	
I.1. Introduction	03
I.2. Définition d'Argile	03
I.3. Les Formation des Minéraux Argileux	04
I.4. Structure des Minéraux Argileux	05
I.5. Les Grandes Familles des Minéraux Argileux	07
I.5.1. Classification	07
I.5.2. Les Types des minéraux Argileux	08
➤ Type (1/1) ou (T-O)	08
➤ Type (2/1) ou (T-O-T)	08
➤ Type (2/1/1) ou (T-O-T-O)	08
➤ Minéraux Inter-Stratifiées	08
➤ Minéraux Fibreuse	08
I.6. Les Groupes des Argiles	12
I.6.1. La Kaolinite	12
I.6.1.1. Les Propriétés Physico-Chimiques de Kaolin	14
I.6.1.2. Les Composition Chimiques des Kaolinite	14
I.6.1.3. Halloysite	14
I.6.2. Les Smectites	15
I.6.2.1. Les Propriétés Physico-Chimiques des Smectites	16
I.6.3. Les Illites	16

Sommaires

I.6.4. Les Chlorites	17
I.6.5. Les Argiles Montmorillon-tiques (Les Bentonites)	18
I.6.5.1. Origine de la Bentonite	18
I.6.5.2. Les Différents Type de la Bentonite	19
A. Bentonite Calciques	19
B. Bentonite Sodiques	19
C. Bentonite Activées	19
I.6.5.3. L'Utilisation de la Bentonite	19
I.6.5.4. Structure et Composition de la Bentonite	20
I.6.5.5. La Montmorillonite	21
I.7. Les Propriétés Physico-Chimiques des Argiles	23
I.7.1. Propriétés Colloïdales	23
I.7.2. Gonflement	23
I.7.3. Degré d'Hydratation	24
I.7.4. Réactivité	24
I.7.5. Flocculation	25
I.7.6. Plasticité	25
I.7.7. Capacité d'Échange Cationique (CEC)	25
I.7.8. Surface Spécifique des Argiles	26
I.8. Les Domaines d'Application de la Montmorillonite	26
I.9. Argile et Enivrement	27

Chapitre II : Généralité Sur les Matériaux méso-poreux

II.1. Introduction	29
II.2. Les Matériaux Poreux	31
II.2.1. Les Matériaux Microporeux	31

Sommaires

II.2.2. Les Matériaux Mésoporeux.....	32
II.2.3. Les Matériaux Macroporeux	32
II.3. Les Matériaux Mésoporeux.....	33
II.4. Les Principes des Matériaux Mésoporeux.....	35
II.5. Les Propriétés d'Agents Tensio-Actif et de Micelles	36
II.5.1. Introduction	36
II.5.2. Concentration Critique de Micelles	37
II.6. Paramètre de Synthèse des Matériaux Mésoporeux.....	38
II.6.1. Principe de Synthèse	38
II.6.2. Effet de pH dans la Synthèse	38
II.7. Mécanisme de Formation de MCM-41.....	40
II.7.1. Mécanisme de Beck et al. (1992)	40
II.7.2. Mécanisme de Structure de Modèle de Micelle (MTS) (1998)	41
II.7.3. Interaction	43
II.8. Procédure de Synthèse	45
II.9. Les TensioActifs.....	46
II.10. Fonctionnalisation des Corps Mésoporeux.....	47
II.10.1. Co-condensation	48
II.10.2. Greffage Post-Synthèse	48
II.11. Application de MCM-41	48
II.11.1. MCM-41 Pour l'Adsorption des Métaux Lourds	48
II.11.2. MCM-41 Comme Adsorbant	49
II.11.3. MCM-41 Comme Support Catalytique	49
II.11.4. Catalyseur acide	49

Sommaires

II.11.5. Catalyseur Basique	50
II.11.6. Catalyseur Redox	51

Chapitre III : Les Techniques d'Analyses Utilisés

III.1. Introduction	52
III.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	52
III.2.1. La loi deBragg.....	53
III.3. Méthode Spectrométrie d'Émission de Rayons X.....	55
III.3.1. Introduction.....	55
III.3.2. Principe.....	55
III.3.3. Appareillage.....	55
III.4. Microanalyse par Énergie Dispersive des Rayons X (EDX)	56
III.4.1. Principe de l'Appareil.....	56
III.5. Spectroscopie Infra Rouge (IR).....	57

Chapitre IV : Partie Expérimental

IV.1. Introduction.....	59
IV.2. Fluorescence des rayons X (XFR) des deux échantillons.....	61
IV.3. Extraction de Silice et d'Aluminium.....	61
IV.4. La Synthèse du MCM-41	62
IV.4.1. Réactifs Utilisés	62
IV.4.2. Diffraction de Rayons X (DRX) d'ARG-MCM-41.....	66
IV.4.3. Analyse par Spectroscopie Infrarouge par Transformée de Fourier d'ARG-MCM-41.....	67
Conclusion Générale.....	70

Symboles et Abréviations

% : Pourcentage.

Å : Angstrom.

°C : Degré Celsius.

CTABr : Cétyl-Tri-Méthyl-Ammonium de Bromure (Tensio-Actif).

CEC : Capacité d'Échange Cationique.

CEI : Capacité d'Échange Ionique.

CMC : Concentration Critique de Micelles.

Cm³ : Centimètres cubes.

DRX : Diffractomètre du Rayon X.

Ex : Exemple.

HMS : Silice Méso-poreuse Hexagonale.

H₂SO₄ : Acide Sulfurique.

G : Gramme.

IR : Infrarouge.

IUPAC : International Union Of Pure and Applied Chemistry (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée).

Km : Kilomètre.

LCT : Liquid Cristal Templating (liquide Cristal Tentant).

LTCT : Cooperative Liquid Crystal Template.

m : Mètre.

m² : mètre carrés.

MCM : Mobil Composition Of Mater (Composition Mobile de la Matière).

meq : Milliéquivalent.

µm : Micromètre.

MSU : Michigan State University.



Symboles et Abréviations

n : Nombre de Couche Octaédrique.

NH₃ : L'Ammoniaque.

NH₄OH : Hydroxyde Ammoniaque.

O : Octaédrique.

pH : Potentiel Hydrogène.

R' : Groupement Éthyle.

REP : Résonance Paramagnétique Électronique.

RO' : Groupement Éthyle Organique.

SBA : Senta Barabara Amorphons.

T : Tétraédrique.

TEOS : Tétra-Éthyle-Ortho-Silicate.

z : Nombre de Charge.



Liste des Figures

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
I.1	Structure Idéalisée d'Argile.....	4
I.2	Les Formations des Minéraux Argileux.....	5
I.3	Schéma des Deux Structures Élémentaires des Feuilles d'Argiles.....	6
I.4	Représentation Schématique et Structure de l'Empilement des Feuilles et la Montmorillonite avec l'Emplacement de Chaque Élément.....	7
I.5	Emplacement des Sites Octaédriques et Tétraédriques Dans la Structure d'une Argile.....	9
I.6	Représentation Schématique des Deux Types de Couches Octaédrique	12
I.7	Représentation Schématique de la Structure de Kaolinite.....	13
I.8	Modèle Structural de Kaolinite.....	13
I.9	Modèle Structural de l'Illite.....	17
I.10	Modèle Structural du Chlorite.....	18
I.11	Représentation Schématique de la Structure d'une Montmorillonite (d'après Grim,1968)	21
I.12	Représentation Schématique de la Structure de Multi-échelle de la Montmorillonite.....	22
I.13	Localisation dans les Particules Argileuses.....	24
I.14	Domaines Industriels d'Utilisation des Bentonites.....	27
II.1	Distributions des Pores des Trois Classes de Matériaux Selon l'IUPAC.....	31
II.2	Classifications des Matériaux Poreux Selon IUPAC.....	32
II.3	Structure Idéalisée du Réseau MCM-41 des Unités Tétraédriques de Silicium et D'Hétéroatome.....	33
II.4	Les Matériaux de la Famille M41S.....	34
II.5.a	Représentation Schématique de MCM-41.....	34

Liste des Figures

II.5.b Représentation Schématique d'Arrangement de Micelles de la MCM-41....	34
II.6 Représentation Schématique de SBA-15.....	35
II.7 Illustration schématique du Monomère-Agent Tensio-actif Réversible.....	37
II.8 Illustration Schématique des Monomère-Micelles Réversibles.....	38
II.9 Représentation Schématique du Mécanisme Proposé de la Formation MCM-41.....	39
II.10 Déplacement dans l'Équilibre de Polymérisation /Dépolymérisation des Espèces de Silicate.....	39
II.11 Façons Possibles de Former le Mécanisme du MCM-41.....	40
II.12 Interaction Entre les Ions Silicatés et l'Agent Tensioactif CTAB.....	41
II.13 Mécanisme de Synthèse de la MCM-41.....	42
II.14 Schématisation de la Cinétique Déformation à 50 °C.....	43
II.15 Interactions Entre Molécules de Tensioactif et Silanols de Surface.....	45
II.16 Diagramme de Phase du CTAB dans l'eau.....	47
II.17 Fonctionnalisation de Silice Mésoporeuse.....	48
II.18 Différents Types de Sites Acides.....	50
III.1 Diffractogramme de rayons X de la Al-MCM-41 synthétisée.....	52
III.2 Principe de la Loi de Bragg.....	54
III.3 Représentation Schématique de l'Arrangement Hexagonal des Canaux de MCM-41.....	54
III.4 Schéma d'un Spectromètre d'Émission des Rayons X.....	55
III.5 D'Analyse XRF.....	56
III.6 Spectre Proche Infrarouge.....	58
III.7 Représenté Schéma d'une Spectroscopie Infrarouge.....	58
IV.1 La Wilaya de Saida.....	60

Liste des Figures

IV.2	Représenté le Produit de Synthèse après la Fusion de 2h.....	62
IV.3	Représenté le produit de synthèse Broyée.....	64
IV.4	Représenté le Produit Fusionné avec l'Eau avant l'Agitation.....	65
IV.5	Représenté le Mélange après Quelque Heur de l'Agitation.....	65
IV.6	Représenté le Mélange après l'Agitation de 24h.....	65
IV.7	Représenté le Mélange après la Séparation par la Centrifugeuse.....	66
IV.8	Représenté le Gel de Silice qui Obtenue après la Séparation de Mélange (Surnagent)66.....	66
IV.9	Représenté la Préparation de la synthèse de MCM-41.....	67
IV.10	Représenté le pH de la Synthèse.....	67
IV.11	Représenté le Produit MCM-41 après le Lavage.....	67
IV.12	Représenté le Produit final de MCM-41.....	68
IV.13	Spectre DRX d'une Argile Brute de Saida.....	68
IV.14	Spectre DRX d'Argile et MCM-41.....	69
IV.15	Spectre Infrarouge FTIR de MCM-41 Non Calcinée.....	70

Liste des Tableaus

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
I.1.	Les Classification des Phyllo-Silicates.....	10
I.2.	Classification des Phyllo-Silicates Selon la Charge z du Feuillet.....	11
I.3.	Propriétés Physico-Chimique de Kaolinite.....	14
I.4.	Composition Chimique de Kaolinite.....	14
I.5.	Propriétés Cristallines d'Halloysite Hydraté et Méta Halloysite.....	15
I.6.	Propriétés Physico-Chimiques de l'Illite.....	17
I.7.	Proptiétés Physico-Chimiques des Montmorillonites.....	23
II.1.	Classification des Matériaux Poreux établie par l'IUPAC.....	31
II.2.	Les Principaux Matériaux Mésoporeux.....	36
II.3.	Les Différentes Voies de Synthèse de Matériaux Mésoporeux.....	44
IV.1.	Composition chimique de L'argile de Saida en poids %.....	61

Introduction

Générale

Introduction Générale

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, il y'a lieu de citer les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption. Cette dernière présente l'avantage de pouvoir être appliquée au traitement de divers effluents et apporté ainsi des réponses aux exigences réglementaires pour la protection de l'environnement où plusieurs adsorbants sont utilisés pour le traitement des effluents aqueux.

Les matériaux poreux ont connu une croissance énorme dans diverses applications. Parmi ces matériaux poreux, les chercheurs de Mobil ont découvert la série M41S au début des années 1990. Cette famille se compose de trois matériaux MCM-41, MCM-48 ET MCM-50 (composants mobiles de la matière). Ce type de matériau présente une distribution uniforme de la taille des pores dans la zone mésoporeuses, réglable de 2 nm à 10 nm, et une surface spécifique élevée pouvant atteindre $1500 \text{ m}^2 / \text{g}$, pouvant atteindre $(1 \text{ cm}^3 / \text{g})$. En raison de ces caractéristiques intéressantes, la série M41S peut être utilisée pour la catalyse et l'adsorption. En raison de leur coût élevé, leur utilisation à grande échelle est limitée (Aldrich sigma). Les chercheurs ont tenté de baisser le prix, alors l'utilisation d'une source naturelle en tant que précurseur pour la synthèse de nanomatériaux soit mésoporeux ou microporeux. Pour atteindre cet objectif.

Dans ce travail, nous avons utilisé une nouvelle argile de l'agence de Saida à faible coût comme source de silicium et d'aluminium pour la synthèse d'un matériau poreux de type MCM-41 et de l'utiliser comme piège des métaux lourds. et même résoudre ce problème de coût en remplaçant les réactifs de laboratoire par des produits moins coûteux.

Notre étude est composée en quatre chapitres principaux :

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique qui englobe une généralité sur les argiles comme précurseur de silicium et d'aluminium ainsi que différentes applications a été présenté.

La deuxième partie est une description Détaillée du matériaux MCM-41 et ses différentes méthodes de synthèse a été réalisée

Le troisième chapitre sur les différentes méthodes d'analyse appropriées pour l'identification de nos matériaux.

Le quatrième chapitre consacrée pour l'expérimental, et L'exploitation de l'argile de Saida dans la synthèse des nanomatériaux, Avec une discussion des résultats qui permettront de dégager des perspectives de prolongement du travail.

Enfin, une conclusion générale sera donnée ou tous les résultats significatifs seront présentés.

Chapitre I

Généralité Sur Les

Argiles



I.1. Introduction

L'abondance naturelle et la disponibilité des matériaux argileux en ont fait une des matières premières les plus utilisées à travers le temps et l'âge, avec emploi à des fins aussi diverses que variées : poterie, pharmacie, matériaux de construction, arts plastique, protections thermique, adsorbants, catalyseurs..... etc.

L'argile est une matière première d'origine volcanique utilisée depuis la plus haute antiquité. C'est un produit fin dont les constituants sont invisibles à l'œil, à la loupe, et difficilement distinguable au microscope optique. Et est une roche sédimentaire, composée pour une large part de minéraux spécifique, silicates en général d'aluminium plus ou moins hydratés, qui présentent une structure feuilletée (phyllosilicate) qui explique leur plasticité, ou bien une structure fibreuse (sépiolite et palygorskite) qui explique leurs qualités d'adsorption.

L'argile est un matériau de la couche superficielle de l'écorce terrestre. Elle se forme le plus souvent par altération des minéraux divers (sable, calcaire.....), parmi lesquels se trouvent un ou plusieurs minéraux argileux.

Depuis que l'on a découvert leur utilisation en tant que catalyseurs acides, beaucoup des recherches ont concerné leur adaptation dans plusieurs réactions, La méthode d'étude de la minéralogie des argiles a donc fait de très gros progrès en raison de nouvelles méthodes expérimentées.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux Laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et sur tout l'échangeabilité des cations inter foliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité. Ils confèrent ainsi aux argiles des propriétés hydrophiles

I.2. Définition d'Argile

Le terme « Argile » dérive selon les grecs de « Agros » qui signifie matière blanche. Ou du latin "Argila", c'est la couleur du matériau utilisé en céramique qui a conduit les anciens à lui donner ce nom. En terme minéralogique, ce sont des particules dont le diamètre est inférieur à 2 μm , elle s'agglomère pour donner des agrégats polycristallins des roches siliceuses, par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique. L'argile est une matière première utilisée depuis la plus haute antiquité, elles sont un mélange de minéraux et d'impuretés cristallines. Souvent hydratés, de forme lamellaire ou fibreuse. Telles que les argiles sableuses, les argiles calcaires ou marnes, bitumeuses.

Le terme argile désigne aussi un domaine granulométrique comprenant une proportion élevée des particules minérales (plus 50%), Ces deux critères communiquent au matériau ses propriétés principales : finesse, fragilité, plasticité, propriétés adsorbant, durcissement au cuisant. Il est donc indispensable de distinguer les constituants qui sont les minéraux argileux à leur assemblage [1].

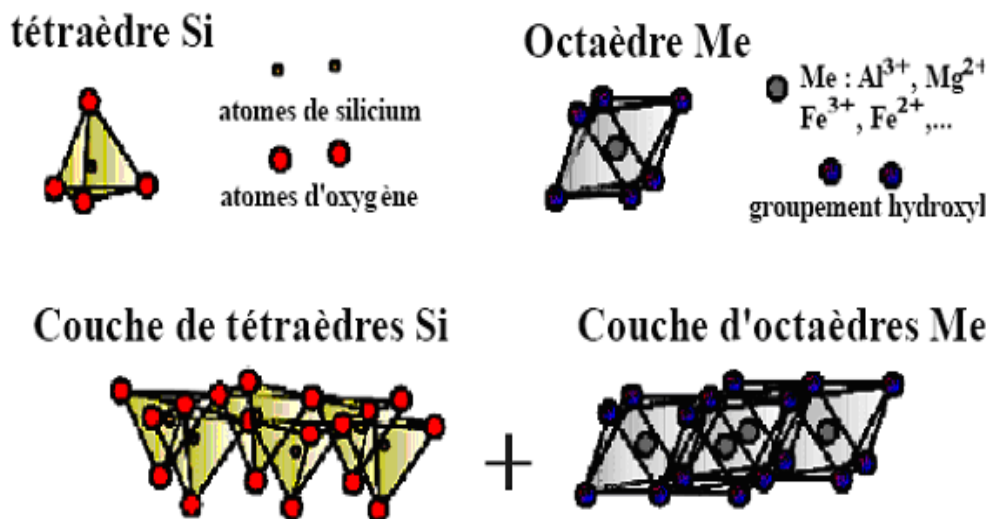


Figure I.1 : Structure Idéalisée d'Argile [2].

I.3. Les Formations des Minéraux Argileux

Les sols argileux se forment par un processus lent d'altération sous l'action du climat, suivi de phénomènes d'érosion, de transport et de sédimentation 90% des minéraux argileux sont d'origine détritique. Les roches argileuses sont sur la majeure partie de la surface terrestre.

A la base l'argile est une roche qu'on trouve sous forme solide. Des blocs de celle-ci sont érodés par les conditions climatiques notamment dans les montagnes.

De cette proviennent de l'altération et de la dégradation des roches : altération physique sous l'effet des variations de température, et surtout altération chimique au contact de l'eau qui permet la dégradation en particules très fine. Les conditions dans lesquelles cette dégradation a eu lieu, ainsi que l'état d'avancement de cette dégradation peuvent expliquer la grande diversité des argiles [3].



Figure I.2 : Les Formations des Minéraux Argileux [3].

I.4. Structure des Minéraux Argileux

« P- MANGHIN » dès 1928, l'un des premiers chercheurs, a défini la composition chimique et la nature de la maille de certaines argiles. Les roches argileuses sont des polys minéraux d'origine sédimentaire ou volcanique avec une composition chimique variable dont la formule générale est : $Al_2O_3 \dots SiO_2 \dots nH_2O$.

Du point de vue structural, les compositions de base qui composent ces minéraux sont des tétraèdres et des octaèdres [1, 2, 3], dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène et des groupements hydroxydes et le centre par des atomes adoptant respectivement un environnement tétraédrique.

Les argiles sont des aluminosilicates plus ou moins hydratés et la majorité des minéraux argileux appartiennent au groupe des phyllosilicates, elles sont constituées d'un empilement de feuillet et de l'espace inter foliaire représente l'unité structurale du minéral phylliteux [4].

Les minéraux d'argileux sont formés par l'empilement de feuillets, eux même constitués d'un empilement des couches planes infinies caractérisées par l'équidistance basale d est la somme des épaisseurs du feuillet et de l'inter feuillet et constituées d'unités structurales tétraédriques et octaédriques reliées par leurs sommets. La structure de base des phyllosilicates comme de tous les silicates est l'ion SiO_4^{4-} , ou le silicium est tétra coordonné par rapport à l'oxygène. L'ion d'aluminium Al^{+3} peut être éventuellement tétra coordonné. Jouant ainsi le même rôle que Si^{4+} ; mais il est le plus souvent le centre d'un octaèdre et est alors hexa coordonné. Les minéraux argileux sont tous constitués à partir d'un empilement de feuillets tétraédriques et octaédriques entrecoupé par une espèce appelée espèce interfolié.

Figure (I.3) ce type de structure à très grande surface spécifique associée à des caractéristiques physico-chimiques très particulières, Explique la capacité des argiles à admettre de nombreux échanges de cations et d'anions dans le réseau ou adsorbés en surface [5].

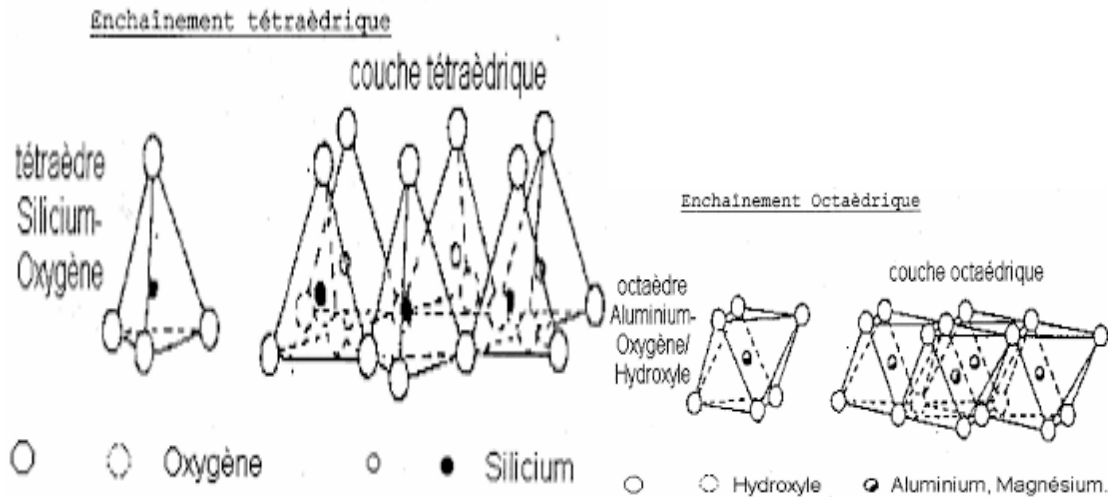


Figure I.3 : Schéma des Deux Structures Élémentaires des Feuilles d'Argiles [5].

Des substitutions peuvent intervenir entre les différents atomes constituants de la couche tétraédrique ou octaédrique. Ces substitutions induisent un déficit de charge permanent, faisant de beaucoup d'argile des espèces stablement chargées négativement. Ces charges sont compensées par l'incorporation des cations ou sien de l'inter foliaires de l'argile.

L'argile est caractérisée par l'empilement de leurs feuillets élémentaires figure (I.4).

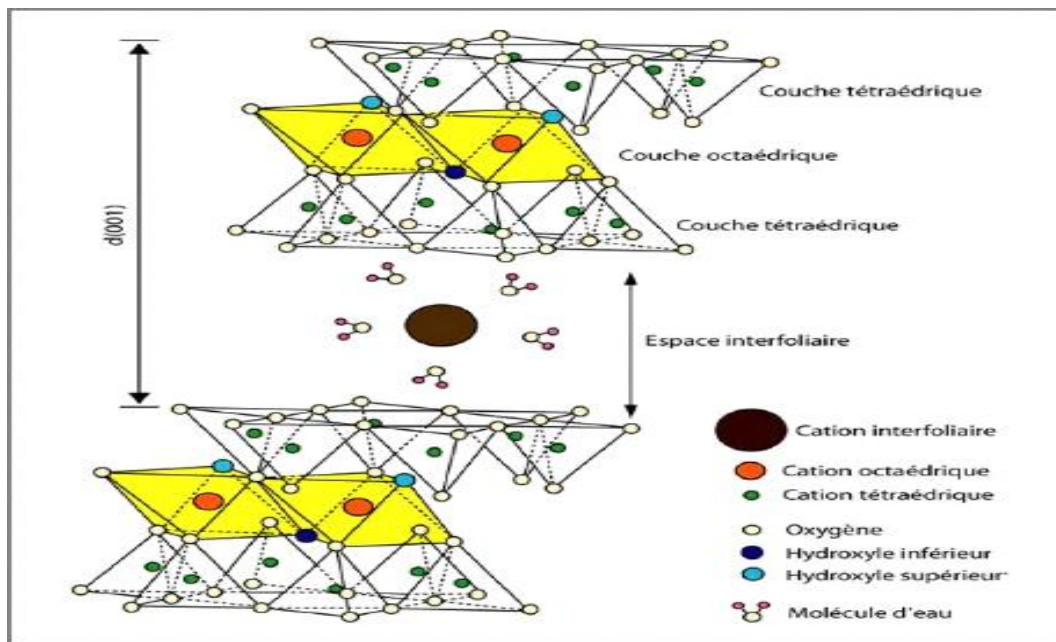


Figure I.4 : Représentation Schématique et Structure de l'Empilement des Feuilles et la Montmorillonite avec l'Emplacement de Chaque Élément [6].

On distingue quatre niveaux d'organisation où les plans sont constitués par les atomes :

- ✓ Les plans : sont constitués par les atomes.
- ✓ Les couches : association de deux plans d'atomes d'oxygène et / ou de groupements d'hydroxyde formant des couches de tétraèdre ou des couches d'octaèdre.
- ✓ Les feuillets correspondent à des combinaisons de couches.
- ✓ L'espèce inter foliaire : c'est le vide séparant deux feuillets de même structure, il peut être occupé par des cations (éventuellement hydraté).
- ✓ Le cristal : il résulte de l'empilement des plusieurs couches [6].

I.5. Les Grandes Familles des Minéraux Argileux

I.5.1. Classifications

On différencie les argiles par leur type de combinaison d'empilement des feuillets tétraèdres et octaèdres, le cation de la couche octaédriques, la charge de l'argile et le type de matériel inter foliaire.

Selon le critère suivant, il est possible de distinguer les types de minéraux argileux phylliteux par :

- ✚ Le nombre de couches d'octaédriques et de tétraédriques dans le feuillet élémentaire (une ou deux).
- ✚ L'équidistance entre deux feuillets dans les conditions naturelles.
- ✚ La variabilité de l'équidistance entre deux feuillets sous l'action de traitements variés.

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est [7].

I.5.2. Les Types des Minéraux Argiles

Selon les distances inter foliaires et le nombre de couche octaédrique (O) et tétraédrique (T), on distingue cinq principaux types minéraux argileux :

➤ **Type (1/1) (ou T-O) :** Ces derniers à une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres. Ils présentent typiquement à une taille de 7 Å (TO + inter foliaire). En fonction de la nature du feuillet octaédrique, on distingue les argiles TO à feuillet di octaédrique et les argiles TO à feuillet tri octaédrique. Famille du kaolin Exp : kaolinite.

➤ **Type (2/1) (ou T-O-T) :** Ces derniers sont constitués à une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques. Ils présentent en fonction de l'espèce d'une taille allant de 10 à 15 Å selon le continu de (TOT + l'inter foliaire). A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et celui des micas Exp : Montmorillonite.

➤ **Type (2/1/1) (ou T-O-T-O) :** Ces derniers sont constitués à une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un inter foliaire constitué par une couche d'octaèdres. Les minéraux de ce groupe sont caractérisés par une distance inter réticulaire de 14 Å. à ce type correspond le groupe du chlorite, brucite ou gibbsite.

➤ **Minéraux Interstratifiées :** Ce type de minéraux est formé par un mélange d'argiles phylliteuses, l'empilement des feuillets élémentaires est de nature différente. En proportion variable et dans un ordre répondant à une certaine loi de répétition. C'est l'association de deux ou plusieurs feuillets, qui s'alimentent de différentes manières :

- Irrégulière : Exp : la sudoite (chlorite - montmorillonite).
- Régulière : Exp : bravai site (illite – montmorillonite).

➤ **Minéraux Fibreuses :** Ce type de minéraux appartiennent à deux familles : les sépiolites et les palygorskites. Ces minéraux sont formés par une série de rubans et sont caractérisés par un réseau monodimensionnel.

La plupart des groupes de minéraux argileux se divisent en deux sous-groupes principaux : les minéraux di octaédriques et minéraux tris octaédriques. La distinction entre les deux sous-groupes se fait à partir de la composition des couches d'octaèdres : si les six valences négatives du site octaédrique sont compensées par trois cations divalents tels que Fe^{2+} ou Mg^{2+} , la couche est dite tri octaédrique. Si la compensation est assurée par deux

cations trivalents comme Fe^{3+} ou Al^{3+} , on a une structure di octaédrique [8]. Le tableau (I.1) donne la classification des phyllosilicates.

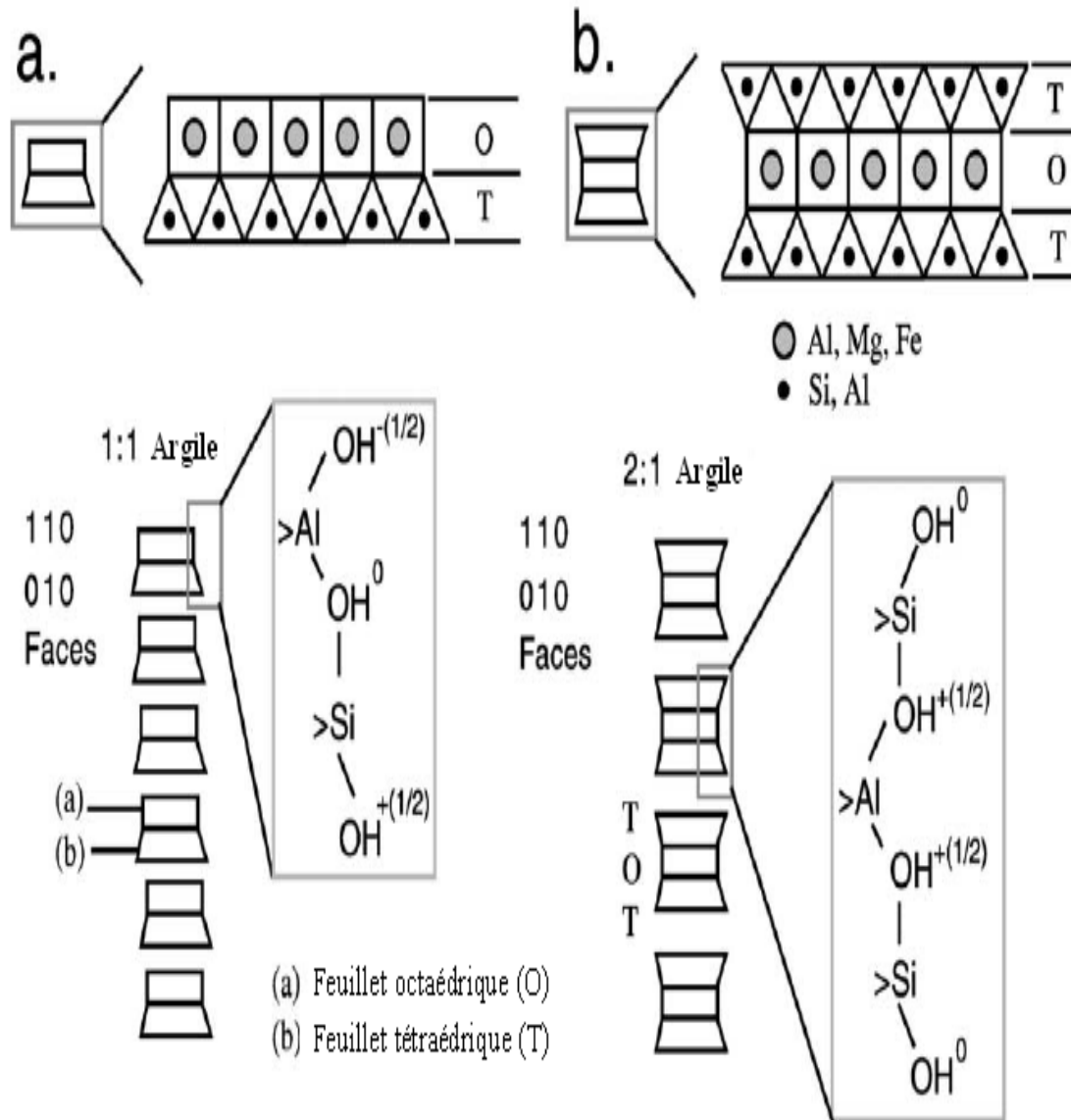


Figure I.5 : Emplacement des Sites Octaédriques et Tétraédriques Dans la Structure d'une Argile [8].

(a) Type : 1/1 (par exemple, Kaolinite) et (b) type : 2/1. (Par exemple, Smectite).

→ Différence dans les densités et les types d'emplacements de surface sur le bord du minéral ($\{110\}$ et $\{010\}$ des plans).

Tableau I.1 : Les Classification des Phyllosilicates [9].

Type	Groupe	Sous-groupes	Espèces	Formules
1/1	Kaolinite	Kaolinites	Dickite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
			Nacrite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
			Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
			Méta halloysite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
			Halloysite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
		Serpentine	Antigorite	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
2/1	Talc	Pyrophyllite	Pyrophyllites	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
		Talc	Talc	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Smectite	Smectites di-octaédriques	Montmorillonite	$(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
		Smectites tri-octaédriques	Saponite	$\text{Mg}_3(\text{Si}_{3,67}\text{Al}_{0,33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Vermiculites	Vermiculite di-octaédriques	Vermiculite di-octaédriques	$(\text{Al}, \text{Fe} \dots)_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
		Vermiculite tri-octaédriques	Vermiculite	$(\text{Mg}, \text{Fe} \dots)_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Micas	Micas di-octaédriques	Muscovite	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
		Micas tri-octaédriques	Phlogopite	$\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
2/1/1	Chlorite	Chlorite tri-octaédriques	Espèces différentes	$(\text{Mg}, \text{Fe} \dots)_6(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

Tableau I.2 : Classification des Phyllosilicates Selon la Charge z du Feuillet [10].

Type de feuillet	Charge du feuillet (z) et nom du sous-groupe		Exemple de minéral	Nombre (n) des cations en couche octaédrique
Minéraux à 3 plans anioniques ou minéraux 1/1 (distance basale $\approx 7\text{\AA}$)	$z = 0$	Kaolinite	Kaolinite	$n = 4$: di-octaédrique
		Serpentine	Antigorite	$n = 6$: Tri octaédrique
Minéraux à 4 plans anioniques ou minéraux 2/1 (distance basale $=10\text{\AA}$)	$z = 0$	Pyrophyllite	Pyrophyllite	$n = 4$: Di octaédrique
		Talc	Talc	$n = 6$: Tri octaédrique
	$0,25 < z < 0,6$	Smectites	Montmorillonite	$n = 4$: Di octaédrique $n = 6$: Tri octaédrique
		$0,6 < z < 0,9$	Vermiculites	Vermiculite
	$z \approx 0,9$	Illite, Glauconite	Illite	$n = 4$: Di octaédrique $n = 6$: Tri octaédrique
	$z \approx 1$	Micas Ductiles	Muscovite	$n = 4$: Di octaédrique $n = 6$: Tri octaédrique
		Micas	Biotite	$n = 4$: Di octaédrique $n = 6$: Tri octaédrique

	$z \approx 2$	Micas rigides	Margarite	n = 4 : Di octaédrique n = 6 : Tri octaédrique
Minéraux à 6 plans anioniques ou minéraux 2/1/1 (distance basale = 14Å)	z Variable	Chlorites	Sudoite	n = 4 : Di octaédrique n = 6 : Tri octaédrique

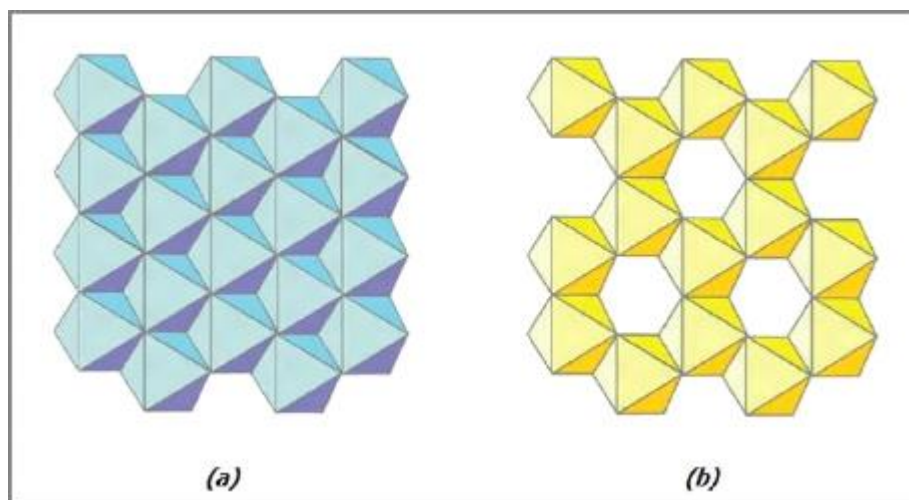


Figure I.6: Représentation Schématique des Deux Types de Couches Octaédrique [6].

(a) : Tri octaédrique ; (b) : Di octaédrique.

I.6. Les Groupes des Argiles :

I.6.1. La kaolinite

Les kaolins sont des matières premières argileuses naturelles qui sont généralement des mélanges hétérogènes des minéraux accompagnants la kaolinite, minéral majoritaire. Au cours d'un traitement thermique, ces matériaux subissent des transformations physico-chimiques qui entraînent à des modifications de la structure cristalline des différentes phases.

Le terme kaolin est une corruption du mot chinois « kaoling » qui signifie haute crête (terre des hautes collines). Ce type d'argiles a été exploité dans un terrain qu'altéré à proximité d'un village appelé « kauling », appartient à la ville Jingdezhen situé au nord de la province Jiangxi chine. Les kaolins sont des roches composées en grande partie de la kaolinite, l'halloysite, la dickite et la nacrite. C'est un minéral composé de silicates

d'aluminium hydratés. La composition chimique d'une kaolinite correspondant à la formule structurale théorique $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ est la suivante : SiO_2 : 45,5% ; Al_2O_3 : 39,5% ; H_2O : 14,0%.

Dans les particules de la kaolinite les feuillets sont empoilés de telle sorte que le plan d'oxygène se trouve en face d'hydroxyles du feuillet voisin. il en résulte l'apparition des liaisons d'hydrogènes, ce qui donne une certaine rigidité aux particules de kaolinite. et fait partie de la famille des phyllosilicates de type T-O. Le kaolin est blanc mais peut être coloré par les Ox hydroxydes de fer en jaune, orangé rouge (ocre) ou vert. On la trouve soit sous forme hydraté ou non hydraté. La kaolinite di-octaédrique non hydraté a une distance basale qui varie de 7,1 à 7,4 Å [11].

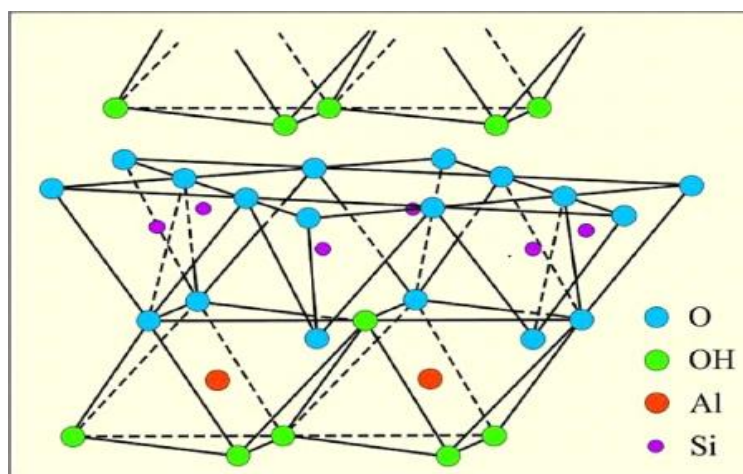


Figure I.7 : Représentation Schématique de la Structure de Kaolinite [12].

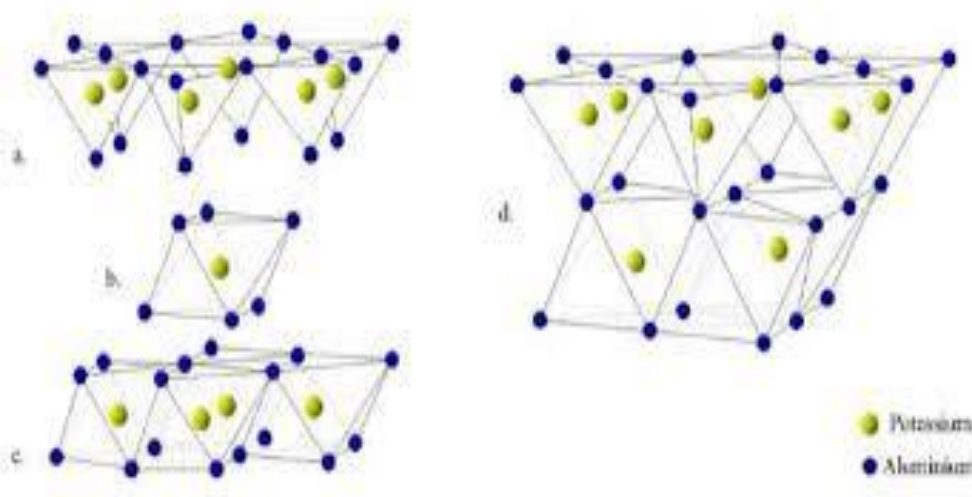


Figure I.8 : Modèle Structural de Kaolinite [13].

a- Feuillet Tétraédrique,

b- Octaèdre-Les Atomes Coordinés peuvent être Al, Fe ou Mg,

c- Feuillet Octaédrique, d- Modèle Schématique de la Couche de Kaolinite.

I.6.1.1 Les Propriétés Physico-Chimiques de Kaolin

La kaolinite se caractérise par plusieurs propriétés physico-chimiques que sont la différenciés des autres groupes des kaolins. Ces propriétés ont été largement étudiés par cases et Murray, le kaolin est considéré comme [14] :

- Un minéral non gonflant.
- Les cristaux élémentaires se présentent sous forme de plaquettes hexagonales.
- pH neutre ou basique.
- Bon pouvoir couvrant (utilisation comme pigment).
- Doux et non abrasif.
- Plastique, faiblement réfractaire et faiblement conducteur de chaleur et l'électricité.

Le tableau suivant ce représente quelques propriétés physico-chimiques de kaolinite :

Tableau I.3 : Propriétés Physico-Chimique de Kaolinite [14].

Densité	Dureté	Masse molaire (g/mol)	Surface spécifique (m ² /g)
2,4 – 2,65	2 – 2,5	258	10 - 22

I.6.1.2 Les Compositions Chimiques de Kaolinite

La composition chimique de kaolinite est regroupée dans le tableau suivant :

Tableau I.4 : Composition Chimique de Kaolinite [14].

Groupe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	MnO	PAF
Kaolinite	45,48-46,8	37,3-40,46	0,06-0,77	Trace 0,17	Trace 0,42	Trace 0,05	13- 14,16

I.6.1.3. Halloysite

L'halloysite (Al₂O₃.2SiO₂. 4H₂O) c'est une argile minérale di octaédrique de type TO de la famille des kaolinites. La structure et la composition chimique de l'halloysite est similaire à celle de la kaolinite, dickite ou nacrite cependant les feuillets les constituant sont séparées par une couche de molécule d'eau si bien que l'équidistance 001 est 10.1 Å. la présence de molécules d'eau entre feuillets entraine une certaine indépendance des feuillets qui permet leur enroulement en tubes. On explique cet enroulement par le fait que les feuillets seraient soumis à des tension, la couche octaédrique ayant un réseau légèrement inférieur à celui de la couche tétraédrique.

Par déshydratation vers 75°C ou 80°C, parfois, même à la longue à l'air libre, le minéral perd une de son eau et l'on obtient le méta halloysite.

L'halloysite est un constituant important d'un grand nombre de roches argileuses. Elle se présente sous forme de masse compacte blanche ou légèrement jaune pâle, ayant un lustre gras, difficile à délayer dans l'eau.

Ses caractéristiques physiques principales sont les suivantes [7] :

- Indice de réfraction : 1,53 à 1,55.
- Dureté : 2.
- Poids moléculaire : 294,14.
- Densité : 2,6.

Tableau I.5 : Propriétés Cristallines d'Halloysite Hydraté et Méta Halloysite [7].

Type d'Argile	Halloysite Hydrate (10Å)	Méta Halloysite (7Å)
a(Å)	5,14 ± 0,04	5,14 ± 0,04
b(Å)	8,90 ± 0,04	5,90 ± 0,04
c(Å)	20,7 ± 0,1	14,9 ± 0,1
d(Å)	99,7	101,9

I.6.2. Les Smectites

Ce sont des phyllosilicates de type (2/1) ou (T-O-T) constitués de deux couches tétraédriques séparées par une couche octaédrique. Les minéraux smectites diffèrent selon que les substitutions isomorphiques sont prédominantes dans les couches et/ou octaédriques ainsi que selon la composition chimique de leurs couches octaédriques. L'épaisseur totale du feuillet et de l'épaisseur inter feuillet associé est d'environ 14Å, les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectroite et la saponite. La charge élevée de ces minéraux argileux est due, pour l'essentiel. Cette charge est donc permanente, négative et dépendante du pH. Les cations compensateurs viennent se placer dans l'espace inter foliaire pour combler le déficit de charge. Ces minéraux argileux ont une capacité d'échange cationique élevée, neutralisée par des cations dits compensateurs, la principale origine de cette charge de surface provient de substitutions isomorphiques résultant du remplacement des cations métalliques du réseau par des cation de la même taille mais de charge inférieure (la plus fréquence est la substitution d'Al³⁺ par Mg²⁺). Autrement dit suivant

que si le minéral est di octaédrique ou tri octaédrique. Ces charges entre les feuillets sont responsables à 80% de la capacité d'échange cationique (CEC) [15].

I.6.2.1. Les Propriétés Physico-Chimiques de Smectites

Les minéraux argileux (2/1) ou (T-O-T) de type smectite se caractérisent par plusieurs propriétés dont les principales sont [16] :

- ❖ Capacité d'adsorption d'eau.
- ❖ Charge de surfaces.
- ❖ Échanges ioniques.
- ❖ Gonflement dans des milieux organiques.
- ❖ Micro structuration.
- ❖ Possibilité de greffage des molécules organiques.
- ❖ Surface spécifique.

I.6.3. Les Illites

L'illite est le nom d'un groupe de minéraux argileux non gonflants. Les illites sont composées de trois couches de phyllosilicates, une couche d'aluminium entourée de deux couches de silicate. Comme les smectites, l'illite est un phyllosilicate de type T-O-T, les feuillets possèdent une charge globale négative plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions de potassium K^+ anhydres situés entre les feuillets, le potassium situé entre feuillets compense les charges internes et bloque toute hydratation et expansion foliaire les ions K^+ assurent des liaisons assez fortes entre les feuillets. On peut aussi rencontrer dans le feuillet de silice certaines substitutions isomorphes partielles de Al^{3+} par Mg^{2+} et F^{2+} ainsi que de silicium par l'aluminium. Les particules des illites sont plates de forme moins régulière que celle des particules de kaolinite. Et la différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables. L'illite a une capacité d'échange cationique faible (de 20 à 40 meq /100g) [17].

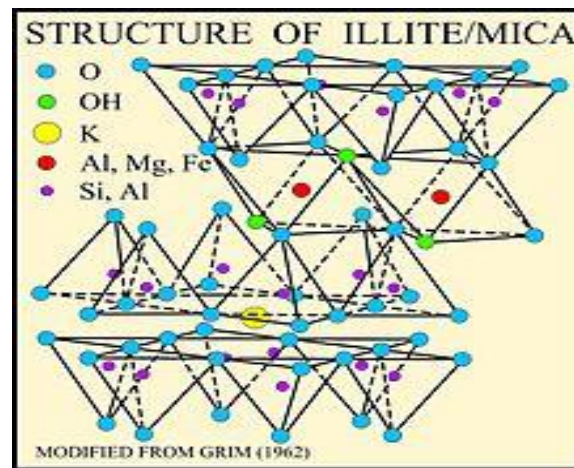


Figure I.9 : Modèle Structural de l'Illite [17].

Tableau I.6 : Propriétés Physico-Chimiques de l'Illite [14].

Epaisseur des Plaquettes (μm)	Masse Volumique	Dureté	Masse Molaire g/mol	Surface Spécifique m^2/g	Formule Générale
0,01 – 0,3	2,12 – 3,00 d'après Goodman 1980	2	814	100	$\text{K}_{0,5}(\text{Al}_{3,34}\text{Mg}_{0,66}) \text{O}_{20}, n\text{H}_2\text{O}$ Ou ($\text{Na}_{0,66}$ au lieu de $\text{Mg}_{0,66}$)

I.6.4. Les Chlorites

Le Chlorite c'est un minéral aluminosilicate de fer ou de magnésium, généralement de couleur verdâtre, et voisin du mica par sa structure et ses propriétés physico-chimiques. Les chlorites sont produits par diverses réactions minérales, dont la décomposition du mica noir. L'espèce inter foliaire des chlorites n'est pas occupé par un cation compensateur comme dans les cas précédents, mais par un feuillet d'hydroxydes chargé positivement, l'espèce basale caractéristique atteint 14 Å. les chlorites sont stables à haute température [18].

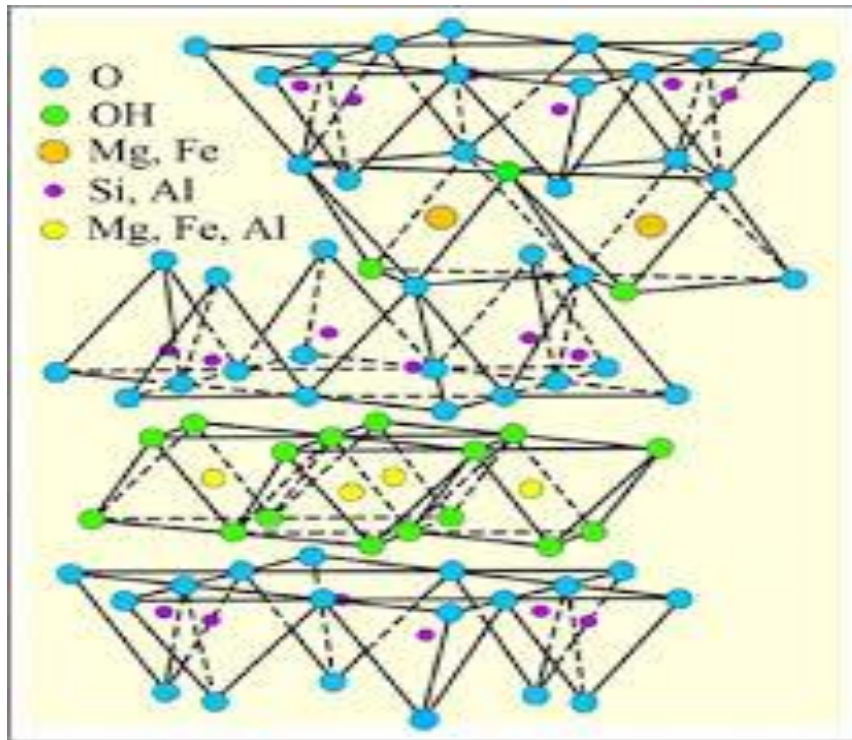


Figure I.10 : Modèle Structural du Chlorite [18].

I.6.5. Les Argiles Montmorillon tiqués (Les Bentonites)

I.6.5.1. Origine de la Bentonite

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectite. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). La bentonite commerciale contient plus de 75% de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de vienne (la France) [19].

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Bouhrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de Mostaganem (M'zila) avec de deux millions de tonnes [20].

Dans la nature, la bentonite est rencontrée sous forme de mélanges essentiellement de montmorillonite-beidellites ou de montmorillonite-illite, en plus d'autre minéraux argileux en faibles proportions.

La bentonite est une argile de type montmorillonite. Ainsi, il existe des bentonites qui sont riches en sodium. D'autre en calcium. Potassium ou magnésium.

A l'état naturel, elle présente des particules très fines. Sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés qui lui sont associées. Elle est souvent blanche, grise ou légèrement

jaune. L'une des propriétés physiques les plus remarquables de la bentonite est le gonflement à l'eau.

Les bentonites comme l'argile ont la propriété d'adsorber certains cations et anions à leurs surfaces et de la maintenir à un état échangeable, la réaction d'échange étant stœchiométrique.

Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes...ets.). Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation) [21].

I.6.5.2. Les Différents Types de Bentonite

A. Bentonites Calciques

Ce sont des argiles qui constituent la plus grande part de gisements exploités dans le monde. Elles contiennent essentiellement des ions (Ca^{2+}) en position inter-foliaire. Ces argiles présente ntuntaux de gonflement de 3 à 7 fois le volume initial [22].

B. Bentonites Sodiques

Cette argile est rare. Leur ion inter foliaire ou échangeable est Na^+ . Elles ont un pouvoir de gonflement tré élevé (12 à 18 fois) [23].

C. Bentonites Activées

Ces bentonites permutées activées par des adjuvants tels que les polymères hydrosolubles [24].

I.6.5.3. L'Utilisation de la Bentonite

La bentonite est également utilisée dans les techniques de géothermie (pompes à chaleurs) pour empêcher les tuyaux de geler. Elle sert de produit d'étanchéité dans les étangs artificiels. Elle peut être employée comme déshydratant et comme additif alimentaire (anti-agglomérant dans les colorants, au maximum 5%).

La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable du moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage.

Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). Ainsi, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques (les plus fréquentes) sont transformées par traitement avec de la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée. L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption [25].

Les propriétés spéciales de la bentonite (hydratation, gonflement, absorption d'eau, viscosité, thixotropie) font d'elle un matériel valable pour d'éventail utilisations et applications.

- ◆ La bentonite dans des applications de génie civil, est employée traditionnellement comme agent thixotropique, de soutien et lubrifiant dans des murs.
- ◆ Les propriétés de l'adsorption/absorption de la bentonite sont très utiles pour la purification d'eau usagée. Les directives environnementales comme recommandent les bas sols de perméabilité, qui naturellement devraient contenir la bentonite, en tant qu'un matériel de cachetage dans la construction et de réadaptation des remblais pour assurer la protection des eaux souterraines contre les polluants.
- ◆ Une autre utilisation conventionnelle de bentonite, comme constituant de boue pour le forage de puits d'eau de pétrole.
- ◆ En médecine, la bentonite est employée comme antidote dans l'empoisonnement de métal lourd.
- ◆ Les catalyseurs chimiques modifiés d'argile trouvent des applications dans une gamme diverse des fonctions où la catalyse acide est un mécanisme principal. De plus et en particulier, ils sont utilisés dans les processus d'alkylation pour produire des additifs de carburant [26].

I.6.5.4. Structure et Composition de la Bentonite

La bentonite est une roche argileuse, friable, tendre et onctueuse au toucher, sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés (matière organique et oxydes des métaux) qui lui sont étroitement associés. Elle est blanche, grise ou légèrement jaune. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, elle est constituée, principalement par un minéral argileux appelé montmorillonite dont la structure est schématisée par la figure (I.11) suivent [27] :

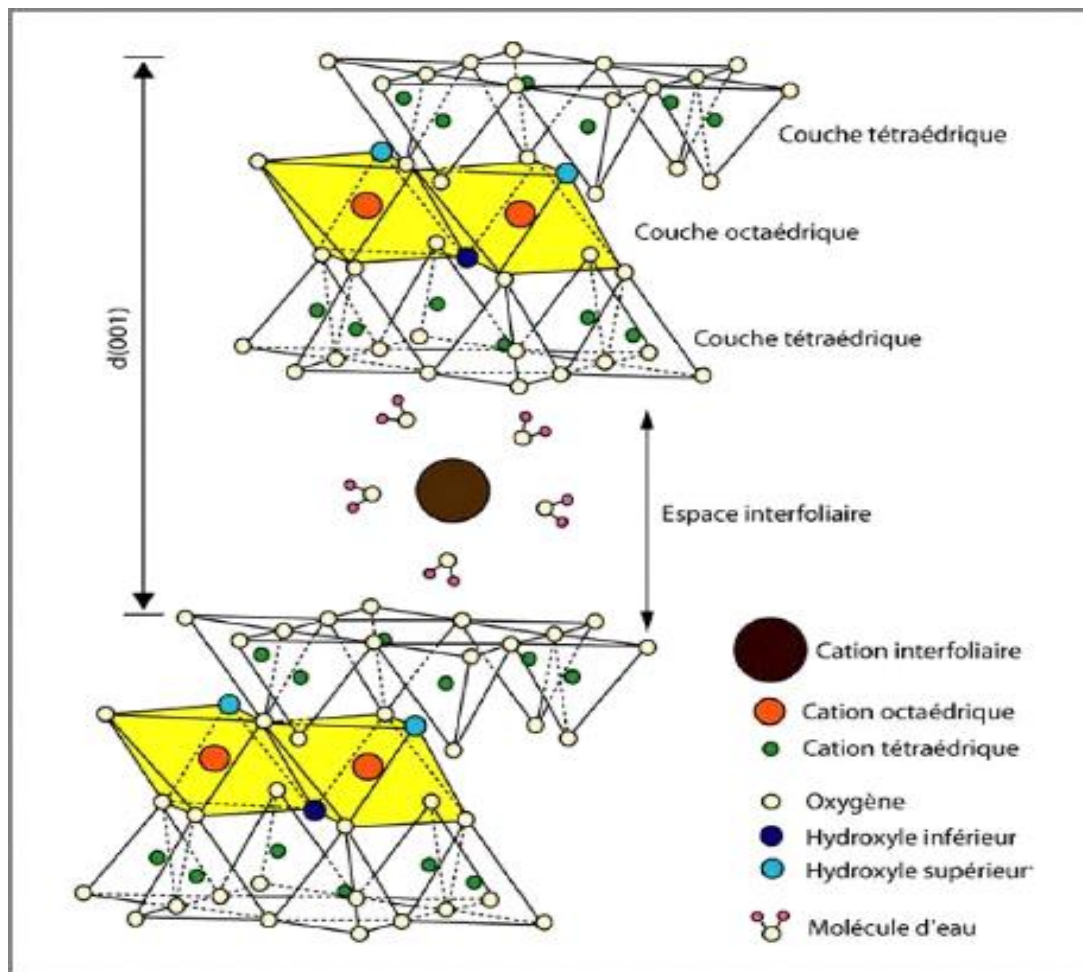


Figure I.11 : Représentation Schématique de la Structure d'une Montmorillonite (d'après Grim,1968) [27].

I.6.5.5. La Montmorillonite

La montmorillonite est un minéral composé de silicate d'aluminium et de magnésium hydraté, c'est des phyllosilicates de formule de base : $4\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, plus riche en silice que la kaolinite ; l'adsorption d'eau et la fixation de cation sont donc très marquées. La montmorillonite fait partie des smectites, correspondant à un feuillet à 3 couches : T-O-T (2/1) d'épaisseur 10\AA avec des substitutions au sein de la couche octaédrique ou Al^{3+} est remplacé par Mg^{2+} . La capacité d'échange cationique (CEC) élevée vraie de 100 à 130 meq /100g d'argile calcinée à 900°C . l'une des argiles la plus connue de cette famille est la terre décolorante, cette argile n'est jamais pure à l'état naturel mais accompagnée d'impuretés minérales (quartz, muscovite, calcite...), des minerais au moins 75% de cette argile l'appellation commerciale de bentonite [28].

- La montmorillonite est une argile blanche, généralement sa densité est égale à 2,04. Elle est partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique mais totalement détruite par l'acide

sulfurique. D'argile et sa surface spécifique qui est (pour la montmorillonite de Maghnia) de $90\text{m}^2/\text{g}$.

▪ Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents, mis en évidence trois niveaux d'organisation dans les systèmes argileux selon l'échelle d'observation. Nous avons repris sur la figure XIII la présentation des trois différents niveaux d'organisation caractéristiques de cette structure multi-échelle de la montmorillonite [29].

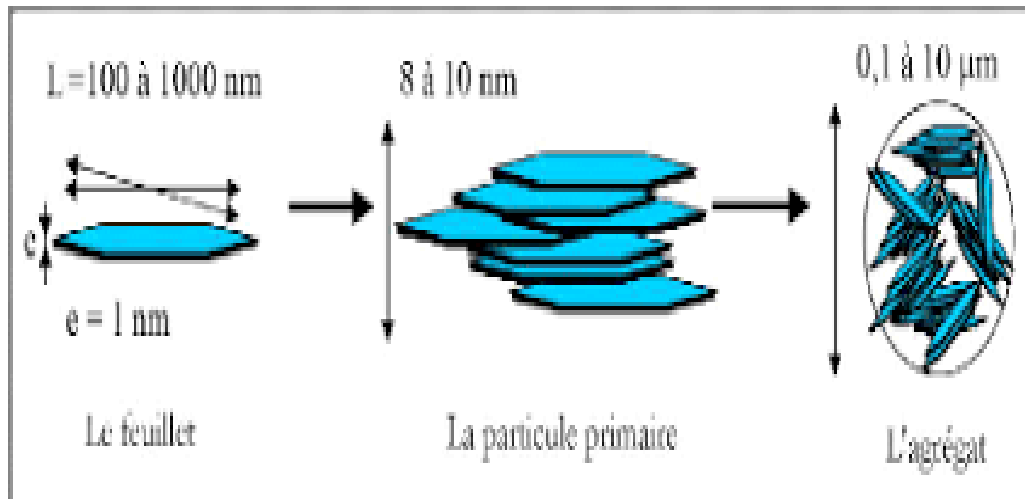


Figure I.12 : Représentation Schématique de la Structure de Multi-échelle de la Montmorillonite [29].

La charge négative des particules argileuses est compensée par l'adsorption de cations essentiellement sur les sodiums et le calcium dans le cas des smectites, ces cations sont localisés sur les surfaces externes des particules ainsi qu'entre les feuillets unitaires. Ces cations peuvent être échangés cationiquement pour un échantillon donné. Cette capacité d'échange cationique dépend du pH de la solution. Elle est en général mesurée à pH neutre, ce qui permet une comparaison fiable des différentes données expérimentales, dans le cas des montmorillonites. La littérature rapporte des valeurs comprises entre 85 et 160 meq pour 100 grammes d'argile.

Tableau I.7 : Propriétés Physico-Chimiques des Montmorillonites [14].

Epaisseur des plaquettes Moyenne (μm)	Masse Volumique	Durété	Masse Molaire g/mol	Surface Spécifique m^2/g	Formule Générale
0,001 – 0,01	2,12 – 3,00 d'après Goodman 1980	Minéral très tendre se laisse couper comme le savon	814	800	$(\text{OH}_4) \text{Si}_8(\text{Al}_{3,34}\text{Mg}_{0,66}) \text{O}_{20}, n\text{H}_2\text{O}$. Ou $(\text{Na}_{0,66}$ au lieu de $\text{Mg}_{0,66}$)

I.7. Les Propriétés Physico-Chimiques des Argiles

La bentonite présente les propriétés colloïdales fortes et son volume augmente plusieurs fois en entrant en contact de l'eau, créant un fluide gélatineux et visqueux. Les propriétés de minéraux des sols sont étudiées de façon approfondie à propos des phénomènes physico-chimiques aux interfaces, les caractéristiques des minéraux liées à leur composition chimique et à leur structure et qui jouent un rôle déterminant dans ces phénomènes suivants [5] :

I.7.1. Propriétés Colloïdales

Cette propriété est d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles. Elle est liée à la présence de la charge négative à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosoluble de charge opposée [30].

I.7.2. Le Gonflement

La bentonite présente un taux de gonflement très élevé. Ce phénomène est dû aux faibles énergies. Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance inter-foliaire d'équilibre sous une pression donnée. La propriété de gonflement est due au caractère hydrophile de toute sa surface en raison de présence de cations hydratés dans les galeries inter foliaires, des molécules d'eau peuvent pénétrer entre les feuillets.

Il existe deux types de gonflements :

a. Gonflement Cristallin de la Montmorillonite : C'est le cas de bentonite calcique. Il permet d'augmenter la distance inter-foliaire de 9,6 à 20Å.

b. Gonflement Osmotique : C'est le cas de le bentonite sodique. Il est dû à la différence de la concentration entre la solution interne (Na^+ dans l'espace inter feuillet) et extrême, avec une concentration inférieure en Na^+ [31].

I.7.3. Degré d'Hydratation

Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau. Cette eau modifie la dimension de la couche et l'espace inter-foliaire en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes "Swelling Clays" qui constituent ainsi une réserve d'eau facilement échangeable. Les smectites et les vermiculites offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses.

L'incorporation d'eau est réversible à la pression atmosphérique et dépend de la température et de la pression de vapeur. Plus l'air est humide, plus l'argiles pourra incorporer de l'eau [32].

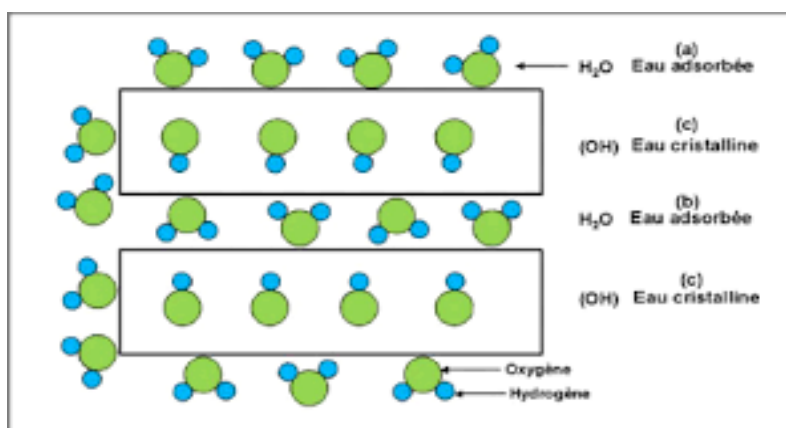


Figure I.13 : Localisation dans les Particules Argileuses [32].

(a) Molécules d'eau Adsorbées sur la Surface d'Argile.

(b) Molécules d'eau Associées avec les Cations dans l'Espace Inter-Foliaire.

(c) Eau Cristalline sous Forme d'Hydroxyle qui par des Hydroxylation Forme des Molécules d'eau.

I.7.4. Réactivité

La petite taille de certains minéraux argileux et les particules de leur structure explique leurs fortes réactivités liées à une surface spécifique élevée et à une capacité variable à échanger de nombreux cation et anions, présente dans le réseau cristallin ou absorbés à la surface. Les nombreuses interactions eau-argile varient avec les paramètres du milieu environnement : composition chimique, concentration, Ph, température... [33].

I.7.5. Flocculation

La flocculation est le processus physico-chimique au duquel des matières en suspension dans un liquide s'agglomèrent pour former des particules plus grosses, généralement très poreuses, nommés floccs. La flocculation est le contraire de la dispersion, c'est le phénomène où l'ensemble des particules se rassemblent au fond du récipient, suite à l'addition d'un agent flocculation [34].

I.7.6. Plasticité

Une argile est dite plastique si avec une d'eau, elle forme une pâte normale. Se dit de toute substance pouvant être mise en œuvre par modelage ou par moulage, qui concerné les caractères purement formels d'une œuvre, dans le domaine des arts plastiques (jeu des lignes, des formes, des couleurs), adhérente aux doigts et conservant une aptitude au façonnage et au modelage. Ce processus est réversible en déshydratant l'argile [34].

I.7.7. Capacité d'Échange Cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) des matériaux à grains fins, et en particulier des minéraux argileux, est une propriété fondamentale de ces matériaux et peut être déterminée de façon routinière. La mobilité et l'uniformité des cations compensateurs dans une argile sont très importantes surtout lors du processus d'échange. Le nombre de site d'échange disponibles sur une argile définit, la quantité maximale d'ions positifs susceptibles de participer au phénomène d'échange des cations. Elle est exprimée en meq gramme d'ions échangeables par 100g de sorobans.

Les ions les plus mobiles selon un ordre décroissant sont :

$Li > Na > K > H^+ > Mg > Ca > Ba > \text{matériaux lourds}$.

Une recherche dans la littérature récente illustre le grand intérêt de cette propriété pour les chercheurs. Exp : une recherche dans la base de données GeoRef pour trouver des références à « la capacité d'échange cationique » pour les années 1980 à 1999 donne 2559 citations. Les méthodes de mesure sont basées sur une détermination de la quantité d'un cation échangeable particulier, par divers moyens, exprimée pour 100g d'argile séché. Ces méthodes sont principalement chimiques et spectroscopiques. Cette mesure est souvent réalisée à Ph fixe puisque la CEC est tributaire aussi du Ph suite à la présence des groupements silanols et aluminols sur les surfaces latérales susceptibles de se protoner ou de se déprotoner [35].

I.7.8. Surface Spécifique des Argiles

La surface spécifique désigne le rapport de la superficie de la surface réelle d'un objet (par opposition à sa surface apparente) et de la quantité de matière de l'objet (en général sa masse, parfois son volume apparent).

C'est la surface des feuillets et de celle de leurs bordures, exprimée en m^2 ou cm^2 par gramme d'argile. La mesure de la surface spécifique présente plusieurs difficultés [36].

→ La disposition ou la superposition des feuillets n'est pas uniforme et ordonnée pour estimer théoriquement la surface spécifique.

→ L'eau adsorbée par l'argile n'est jamais désorbée en totalité. Singe lors de ses expériences d'adsorption d'azote sur les minéraux argileux, mesure une surface spécifique apparente inférieure à la surface réelle. Cette surface apparente croît à mesure qu'on désorbe l'eau contenue dans l'argile [37].

La surface spécifique est une des caractéristiques les plus importantes des sols et des sédiments. Elle a été liée au type et à la quantité d'argile, à la teneur en eau, à la minéralogie des argiles et à la capacité d'échange cationique. Également, la surface spécifique a été utilisée pour interpréter des caractéristiques physiques telles que les potentiels de rétrécissement – gonflement.

La surface spécifique est déterminée à partir des méthodes d'adsorptions peut aussi être utilisée pour évaluer les propriétés chimiques de surface telles que l'adsorption des éléments chimiques, des métaux et phosphates dans les sols et la capacité de rétention d'eau.

Les méthodes de mesure de la surface spécifique peuvent être groupées dans deux catégories principales [38], à savoir :

L'Adsorption de Gaz : qui mesure la surface spécifique externe des particules par l'adsorption des molécules simples, telles que l'azote (N_2) à basse température ou la vapeur d'eau.

L'Adsorption de Liquide : qui mesure la surface spécifique totale des particules par l'adsorption des liquides polaires, tels que l'éthylène glycol (EG), l'éthylène glycol mono éthylique éther (EGME), le bleu de méthylène, et plusieurs autres [39].

I.8. Les Domaines d'Application de la Montmorillonite

Du fait des propriétés présentées par la montmorillonite citée plus haut, elles connaissent un champ d'applications très variés : (Forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorants, construction, l'industrie chimique et l'ingénierie environnemental). Dans le domaine de la dépollution, la bentonite connaît un vaste champ

d'application visant soit la dégradation des composés organiques polluants soit leur transformation en des produits moins nocifs [40].

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'ouest. On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara)

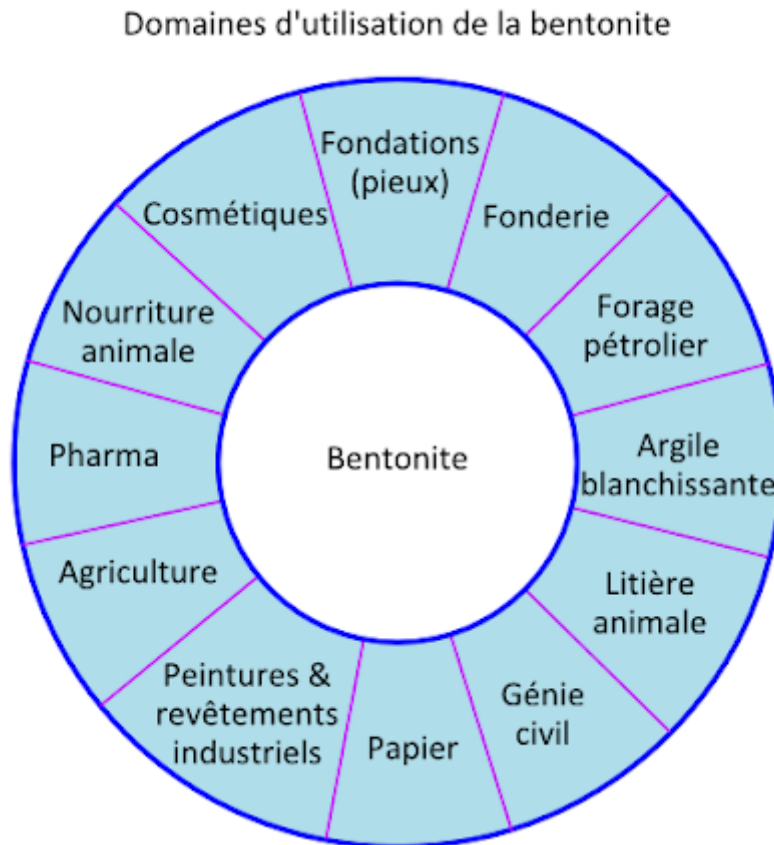


Figure I.14 : Domaines Industriels d'Utilisation des Bentonites [40].

I.9. Argiles et Environnement

Dans le domaine environnement, les argiles ont un rôle important dans divers problèmes environnementaux et leur utilisation augmente significativement :

- ♣ Rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs et leur réactivité vis-à-vis de ceux-ci (Exp : rétention du ^{137}Cs après l'accident de Tchernobyl).
- ♣ Rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols.
- ♣ Rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges.
- ♣ Rôle dans la santé.

Suite aux propriétés d'adsorption des argiles et leur capacité à former des complexes organo- minéraux, ils interviennent dans l'élimination des polluants dans les eaux naturelles et dans les sols. Ces polluants peuvent être rapidement piégés, mais l'efficacité du processus

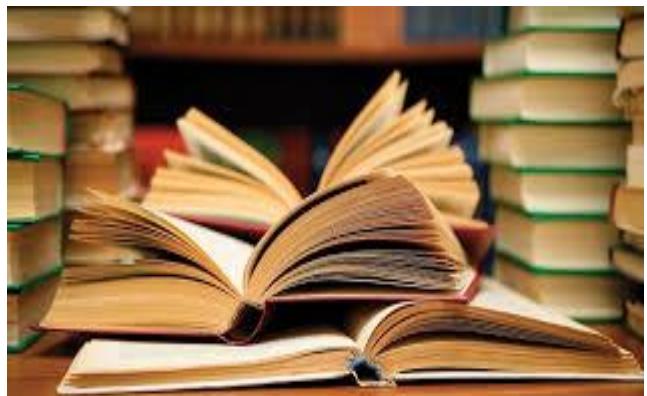
d'adsorption dépend des propriétés et dès la concentration de ces derniers et d'autres facteurs environnementaux qui affectent les propriétés de surface des argiles.

Le risque de retrait-gonflement des argiles est le risque de mouvement de terrain le plus répandu. En effet, en région, plus d'une commune sur deux a été touchée par ce phénomène dans les 20 dernières années, justifiant un arrêté de catastrophe naturelle. Ce phénomène, s'il ne présente pas directement de danger pour la population, induit de graves conséquences économiques [41].

Chapitre II

Généralité sur les

matériaux mésoporeux



II.1. Introduction :

En raison du potentiel des matériaux poreux à grandes surfaces spécifiques dans les domaines de la catalyse, de l'adsorption, de la chromatographie et du stockage de gaz, le développement de matériaux poreux à grandes surfaces spécifiques est un domaine qui nécessite une recherche approfondie. De nombreux matériaux poreux ont émergé et ont fait l'objet d'études approfondies. Par conséquent, il est nécessaire d'établir une classification entre les matériaux poreux de compositions et de structures différentes [42].

Les solides où les matériaux poreux sont abondamment en tant qu'adsorbants, ils ont été intensivement étudiés en ce qui concerne les applications techniques comme catalyseurs et supports de catalyseurs. Selon la définition de l'UICPA, ils sont répartis en trois classes selon leur taille d'ouverture de pores : les matériaux microporeux (taille des pores < 2nm), les matériaux mésoporeux (2-50 nm) et enfin les matériaux macroporeux (> 50 nm). En outre, le terme « nanoporeux » est de plus en plus utilisé [36]. Les zéolithes, solides microporeux parfaitement cristallisés, présentent de nombreuses propriétés : tamis moléculaires, échangeurs d'ions et catalyseurs acides. Leurs principaux domaines d'application sont la dépollution (piégeage de métaux lourds et de molécules aromatiques) et la catalyse acide (craquage, catalytiques et reformage...). Leur principal inconvénient est leur faible taille d'ouverture de pores, qui entraîne notamment des limitations diffusion-elles et également des bouchages de pores [43]. Cependant, il n'est pas clairement défini et fait vaguement référence à des pores dans la plage de taille nanométrique.

De nombreux types de matériaux poreux tels que les argiles (piliers), l'alumine anodique. Les nanotubes de carbone et les carbones poreux associés, etc., ont été largement décrits dans la littérature. Ces dernières années. Des considérations environnementales et économiques ont suscité un vif intérêt pour repenser les processus commercialement importants afin d'éviter l'utilisation de substances nocives et la production de déchets toxiques. Les matériaux méso poreux en particulier ceux de la famille M41S ont un avenir prometteur en raison de leurs propriétés structurales et texturales telles que la taille de pores bien définie entre 2-20 nm, leur surface spécifique très élevée environ 1000 m²/g et des propriétés d'adsorption distincts en raison de leur volume de pores d'environ 0,9 cm³/g. Le nombre de publications sur MCM-41 a connu une croissance considérable depuis leur.

Première apparition en 1990. Cette croissance est attribuée à leur large utilisation dans différents domaines de l'industrie [44]. Parmi la famille des matériaux microporeux, les

membres les plus connus sont les zéolites qui ont une distribution de taille de micropores étroite et uniforme en raison de leur système de pores cristallographiquement défini.

En particulier, La zéolite a des applications étendues dans les sciences fondamentales, sciences de la pétrochimie, la conservation/stockage de l'énergie, de la médecine, capteur chimique, purification de l'air, de l'environnement respectueux structure composite et à l'assainissement des déchets [45]. En dépit de leurs propriétés catalytiques bien établies, les zéolites ont attiré une forte attention en tant que tels acides, mais également en tant que catalyseurs basiques et redox. Cependant, les zéolites présentent de sérieuses limitations lorsque de grosses molécules réactives sont impliquées, en particulier dans les systèmes en phase liquide comme c'est souvent le cas dans la synthèse de fin produit chimique, en raison du fait que les limitations de transfert de masse sont très graves pour les solides microporeux. Les zéolithes deviennent inadéquates lorsque des réactifs avec des tailles supérieures à la dimension des pores doivent être traités. Dans ce cas, l'approche rationnelle de surmonter une telle limitation serait de maintenir la structure poreuse, qui est responsable des prestations d'écrites ci-dessus. Les matériaux mésoporeux peuvent résoudre ces problèmes et peuvent être utilisés dans la catalyse, des supports catalytiques, capteurs, adsorbants, chimie hôte-invité (host-guets), Del 'énergie, l'administration de médicaments. Cependant, l'utilisation de la zéolithe synthétique et MCM-41 dans ces zones sont limitées en raison des coûts de production prohibitifs [45].

En 1992, les chercheurs de Mobil Corporation ont rapporté la synthèse d'une nouvelle famille de matériaux silicatés mésoporeux (M41S) basée sur la méthode du cristal liquide structurant (LCT). Le plus connu de cette famille des matériaux est la MCM-41, MCM-48 et MCM-50. L'approche LCT a été exploitée pour la synthèse de l'aluminosilicate et des matériaux d'oxyde de métal avec des pores bien définis allant jusqu'à 35 nm dépassant largement des tailles de pore sont parmi les propriétés importantes de ces matériaux. Les matériaux mésoporeux montrent généralement une faible stabilité mécanique et hydrothermique, une acidité et CEI non comparables aux zéolites ce qui réduit leur utilisation extensive [46].

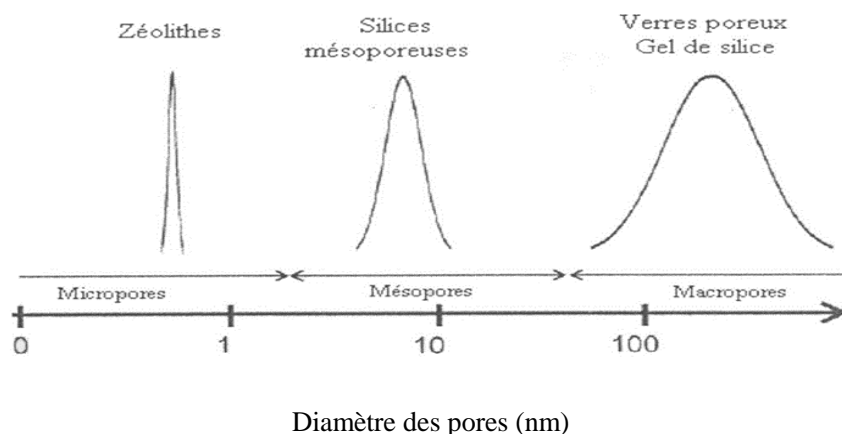


Figure II.1 : Distributions des Pores des Trois Classes de Matériaux Selon l'IUPAC [47].

L'objectif de ce travail est d'optimiser la synthèse des matériaux micro/mésoporeux et d'évaluer leur propriété catalytique dans plusieurs réactions.

II.2. Les Matériaux Poreux :

Les matériaux poreux sont des solides qui contiennent des pores dispersés dans leurs charpentes. Elles sont classées en matériaux qui sont définis par leur taille de pores l'IUPAC a défini trois types de matériaux selon le diamètre de leurs pores. Les matériaux sont classés uniquement par leur taille de pores, leur composition n'influe pas sur leur appellation. Tout d'abord les matériaux microporeux sont constitués des matériaux ayant des diamètres de pores de moins de 2 nm [48].

Les pores ouverts aux extrémités jouent un rôle très important puisqu'ils sont perméables aux fluides. Ils sont destinés dans diverses applications telles que l'adsorption, la séparation et la catalyse. Des matériaux poreux fermés sont employés principalement pour l'isolation thermique et les composants structuraux de faible densité, les trois types de matériaux sont :

Tableau II.1 : Classification des Matériaux Poreux établie par l'IUPAC

Type de matériaux	Diamètre des pores
Microporeux	0 – 2 nm
Mésoporeux	2 – 50 nm
Macroporeux	50 – 7500 nm
Méga-poreux	> 7,5 μm

II.2.1. Les Matériaux Microporeux :

Elles sont dont le diamètre des pores est inférieur à 25 Å. Les zéolites, en font partie, et contiennent des pores de géométrie bien définie avec des diamètres de 4 à 7 Å dispersés

dans le réseau. La surface poreuse très élevée et l'uniformité des pores des zéolites font d'elles, le siège de beaucoup d'application comprenant la catalyse, la séparation sélective [49]. Cependant, le faible diamètre des pores des zéolites limite leur utilisation dans les applications impliquant de grosses molécules telles que les polymères et les protéines.

II.2.2. Les Matériaux Méso poreux :

La silice mésoporeuse est synthétisée en laboratoire depuis plusieurs années, mais leur expansion a réellement commencé en 1992 avec la découverte d'un matériau appelé MCM-41 dans Mobil Lab. Le diamètre des solides mésoporeux est compris entre 25 et 500Å. Le gel de silice et l'alumine sont des exemples de matériaux mésoporeux d'aspect amorphe, dont les pores forment un réseau plus ou moins ordonné dans le solide. Cette silice préparée à partir de tensioactifs ioniques est devenue une véritable référence [50]. Ce matériau a une structure hexagonale bidimensionnelle similaire au nid d'abeille. Ces matériaux ont des pores plus grands que les zéolithes, fournissent une distribution de la taille des pores et la forme irrégulière réduit considérablement leur application dans les processus où la sélectivité est importante. Depuis lors, la deuxième avancée majeure dans le domaine des matériaux de structure mésoporeux a été la découverte de SBA-15 à Santa Barbara en 1998 par Zhao et Stucky. Comme MCM-41, SBA-15 a une symétrie hexagonale 2D [51].

II.2.3. Les Matériaux Macroporeux :

Les solides macroporeux dont les pores se situent au-dessus de 500 Å comme les verres poreux et certains gels de silice qu'on retrouve dans les applications d'isolation thermique [51], par exemple :

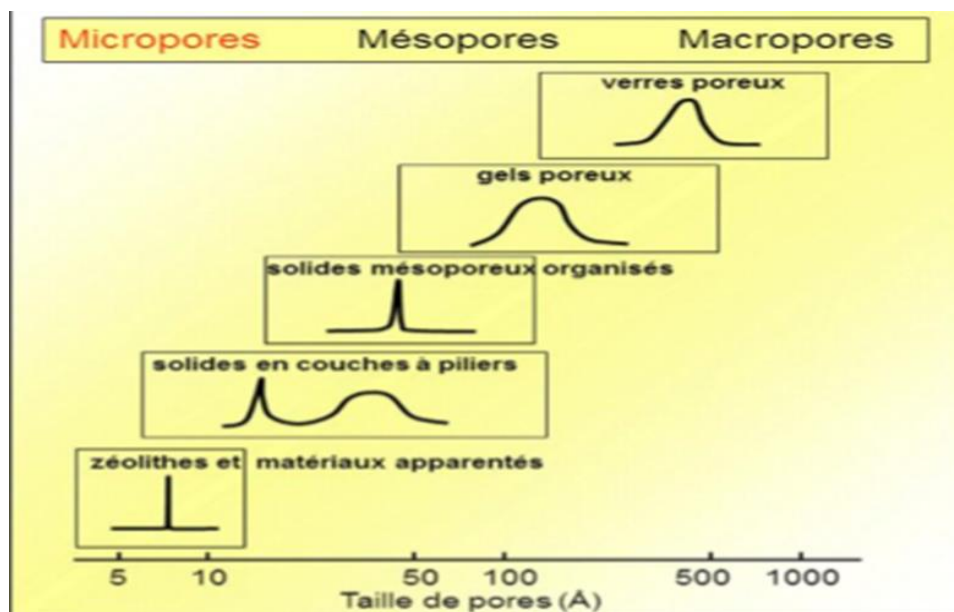


Figure II.2 : Classifications des Matériaux Poreux Selon IUPAC [50].

II.3. Les Matériaux Mésoporeux :

Examinons d'abord les travaux abondants sur les matériaux mésoporeux qui ont fait l'objet d'un nombre impressionnant et sans cesse croissant de publications durant la décennie 90. A l'origine de leur découverte, font état de la formation d'un nouveau matériau dans la classe des mésoporeux.

Les mésoporeux sont des silicates ou des hétéroatomes-silicates, leur structure se compose d'une charpente construite des tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ et $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ou $[\text{T}^m\text{O}_4]^{m-8}$ ($m \equiv$ le nombre de coordination et $T \equiv \text{Al, B, Ti, Zn, Cu...}$) les tétraèdres ont lié entre eux aux coins en partageant leurs oxygènes.

Engendre après calcination, de larges pores. En effet, une étude par DRX d'échantillons a montré la présence de pics aux petits angles ; de plus, la distribution de la taille des pores est relativement étroite, le diamètre moyen est compris entre 20 et 40 Å. Celui-ci dépendant entre autres, de la longueur de la chaîne du radical alkyle du cation alkyle tri-méthyle-ammonium [52].

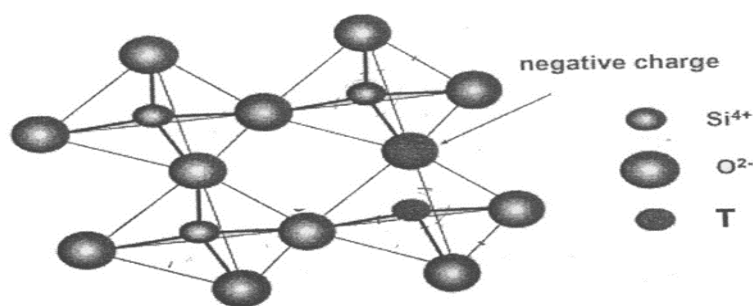


Figure II.3 : Structure Idéalisée du Réseau MCM-41 des Unités Tétraédriques de Silicium et D'Hétéroatome [53].

En 1992, les chercheurs de division Research et Development Corporation parviennent à synthétiser des silicates (les matériaux mésoporeux) ordonnés avec des diamètres de pores compris entre 1,5 et 50 nm appelés la famille M41S. Cette famille vient alors de naître, avec ses membres les plus connus ; MCM-41, MCM-48 et MCM-50. La structure de ces matériaux comporte plusieurs structures représentées [43] ci-dessous :

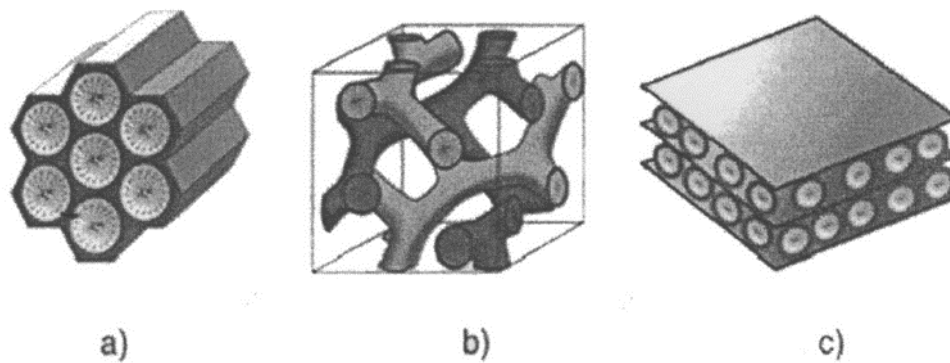


Figure II.4 : Les Matériaux de la Famille M41S [43].

a)- MCM-41 : P 6 nm Hexagonale (Structure Hexagonale avec des Pores Unidimensionnels).

b)- MCM-48 : Ia 3D Cubique (Structure Cubique avec un Système de Pores Tridimensionnel).

c)- MCM-50 : Structure Lamellaire.

Le MCM-41 est l'un des membres de la famille M41S, il présente une disposition Hexagonale de méso-pores cylindriques unidimensionnels, son groupe d'espace est P 6nm et a les paramètres suivants : maille $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$. Les cylindres sont séparés par une paroi amorphe composée de SiO_2 pour le silicium par MCM-41 (Si-MCM-41) et $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pour Al-MCM-41 [43].

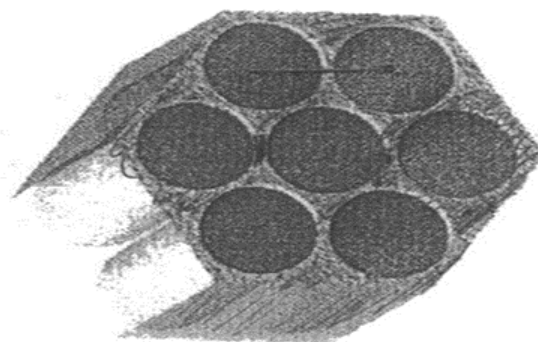


Figure II.5.a : Représentation Schématique de MCM-41 [43].

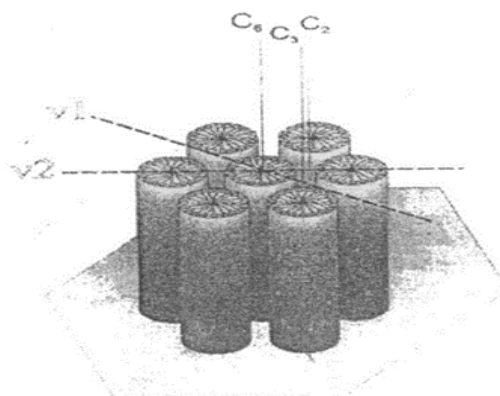


Figure II.5.b : Représentation Schématique d'Arrangement de Micelles de la MCM-41 [43].

SBA-15 obtient le rôle d'architecte à partir du copolymère poly (oxyde d'éthylène) - b-poly (oxyde de propylène) -b poly (oxyde d'éthylène) EOnPOmEOn dans les milieux acides. Les trous sont disposés selon un motif hexagonal 2D (p6 mm) XX. Le SBA-15 présente de nombreuses caractéristiques intéressantes, telles qu'une épaisseur de paroi variant entre 3 et 7 nm, une taille de pore réglable entre 4 et 15 nm, une surface spécifique supérieure à 1000 m² / g et une plus grande stabilité thermique et hydrothermale [48].

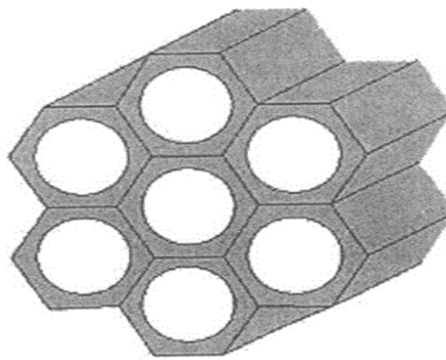


Figure II.6 : Représentation Schématique de SBA-15 [48].

II.4. Les Principaux des Matériaux Méso poreux :

Les matériaux de type M41S ont été initialement préparés dans des conditions basiques. Cependant, ces synthèses ont ensuite été étendues aux conditions acides, résultant en des matériaux méso poreux avec diverses symétries et différentes caractéristiques, telles que les familles de matériaux de type SBA-15 et SBA-16 de symétrie hexagonale et de symétrie cubique, respectivement. Des conditions neutres sont utilisées pour synthétiser des matériaux méso poreux en utilisant des amines primaires non ioniques, comme des matériaux hexagonaux désordonnés MSU et des exemples HMS [54]. Le silicate poreux résume le principe et la symétrie correspondante en suivant :

Tableau II.2 : Les Principaux Matériaux Mésoporeux [5.5].

Code	Dimensionnalité, Ordre et Groupe Spatial	Type de Surfactant	Milieu	Diamètre des pores (nm)
MCM- 41	2D hexagonal ($P6mm$)	Cationique	Basique	3.70
MCM- 48	Cubique ($Ia3d$)	Cationique	Basique	3.49
FSM-16	2D hexagonal ($P6mm$)	Cationique	Basique	2.80
MSU	Hexagonal (<i>désordonné</i>)	Neutre	Neutre	3.10-5.80
MSU-G	Lamellaire	Cationique	Neutre	3.20
SBA-1	Cubique ($Pm3n$)	Cat/anionique	Acide	2.00
SBA-2	3D hexagonal ($P63/mmc$)	Gemini	Acide	2.22
SBA-3	2D hexagonal ($P6mm$)	Cat/anionique	Acide	2.77
SBA-11	Cubique ($Pm3m$)	Copolymère	Acide	2.50
SBA-15	2D hexagonal ($P6mm$)	Copolymère	Acide	7.80
SBA-16	Cubique ($Im3m$)	Copolymère	Acide	5.40
KIT-1	Hexagonal (<i>désordonné</i>)	Neutre	Basique	3.52
HMS	Hexagonal (<i>désordonné</i>)	Neutre	Neutre	2.80
HMM	3D hexagonal ($P63/mmc$)	Cationique	Basique	2.70

II.5. Les Propriétés d'Agent Tensio-actif et de Micelles :

II.5.1. Introduction :

Il existe un type de substance chimique bien particulier qui est à la fois soluble dans l'eau et soluble dans des huiles hydrocarbonées ou végétales appelés les tensioactifs ou surfactant.

Un tensioactif ou agent de surface est un composé qui modifie la tension superficielle entre deux surfaces. Les agents tensio-actifs sont des molécules amphiphiles synthétiques ou naturelles. C'est-à-dire qu'elles présentent deux parties de polarité différente, l'une lipophile et apolaire (qui retient les matières grasses), l'autre hydrophile et polaire (miscible dans

l'eau). Il permet ainsi se solubiliser deux phases non miscibles, en interagissant avec l'une apolaire phase qui est polaire, il interagira par sa partie hydrophile. La partie hydrophobe est constituée d'une longue chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée et la partie hydrophile est constituée d'un ammonium quaternaire [56].

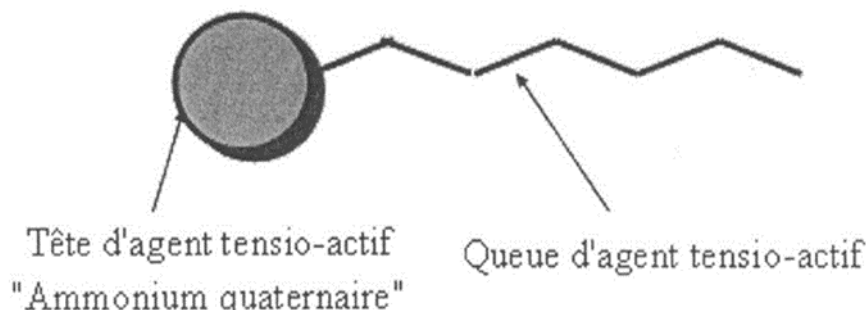


Figure II.7 : Illustration schématique du Monomère-Agent Tensio-actif Réversible [43].

Les cercles noirs représentent les têtes d'agent tensio-actif (parties hydrophiles) et les lignes incurvées noires représentent les queues d'agent tensio-actif (parties hydrophobes).

Ils forment des agrégats appelés micelles. Dans les micelles, les queues hydrophobes s'accablent à l'intérieur pour minimiser le contact avec l'eau, tandis que les têtes hydrophiles restent sur la surface externe pour maximiser le contact avec l'eau [56].

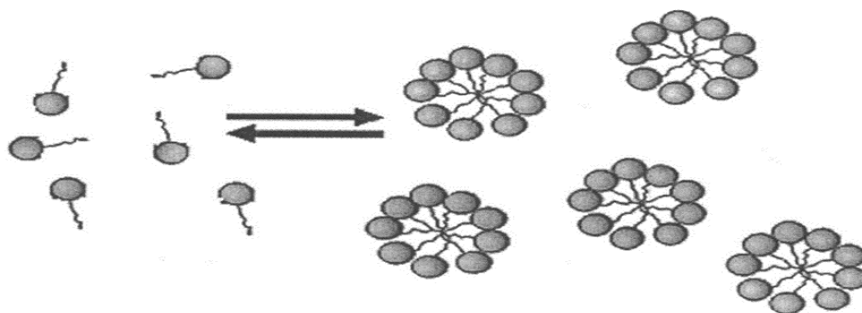


Figure II.8 : Illustration Schématique des Monomère-Micelles Réversibles [44].

Dans une solution dans l'eau, le tensioactif s'ionise pour former des anions ou des cations, formant ainsi des micelles. La nature et la quantité du tensioactif déterminent On obtient une phase lyotrope en couches, cubique ou hexagonale (cristal liquide).

II.5.2. Concentration Critique de Micelles :

En raison de la liaison hydrogène, les molécules d'eau forment une force cohésive entre elles. Afin de les séparer, une force externe excitée par l'addition d'un tensioactif doit être appliquée. Le tensioactif migre et s'oriente de préférence à l'interface eau-air : la partie

moléculaire de la chaîne hydrocarbonée insoluble dans l'eau est dirigée vers l'air, une autre partie fonctionnelle montre l'eau. Ces tensioactifs dans la solution aqueuse formeront une couche à l'interface liquide-gaz. Lorsque la saturation est atteinte, nous commençons à former des micelles. Dans la solution, cette apparence est appelée concentration micellaire critique (CMC) [57].

II.6. Paramètres de Synthèse des Matériaux Mésoporeux :

II.6.1. Principes de la Synthèse :

La synthèse typique du MCM-41 nécessite au moins quatre réactifs : solvant (eau et / ou éthanol), précurseur de silice ortho-silicate de tétraéthyle (TEOS), ortho-silicate de tétraméthyle (TMOS), ortho-silicate L'ester butylique (TBOS) et le tensio-actif sont ioniques (anioniques ou cationiques) ou non chargés. Selon le protocole, la réaction peut être réalisée en milieu acide ou basique, où le rapport silice / tensio-actif est différent. Le mélange a été agité, vieilli à température ambiante et placé dans un autoclave statique à 100 ° C pendant plusieurs heures. Le tensio-actif est éliminé par calcination ou par extraction [58].

II.6.2. Effet de pH dans la Synthèse :

L'ajustement du pH du mélange réactionnel est très important pour la synthèse d'Al-MCM-41 à partir de sources naturelles. [59] ont constaté que lorsque de l'acide acétique était ajouté à différents stades pendant la conversion du silicate de sodium, l'ordre structural à longue distance et l'uniformité de la texture des méso-pores étaient considérablement améliorés. Le tensio-actif NMe₃ (C₁₆H₃₃) Cl est utilisé pour former MCM-41. [60] ont constaté que l'ajout d'une quantité appropriée d'acide acétique immédiatement après 24 heures de réaction entraînerait la formation de MCM-41 commandé. Le traitement acide améliore la condensation entre les matériaux silicatés pendant le processus de synthèse, améliorant ainsi les performances finales du MCM-41. Ces propriétés dépendent largement du précurseur de silice. [61], [44] et [62]. [63] ont constaté que lorsque le pH du milieu de synthèse augmentait et que la concentration de SiO₂ diminuait, la forme tétraédrique L'aluminium sera incorporée.

En conséquence, le pH augmente, et l'acidité de Bronsted et la réactivité du matériau mésoporeux augmentent. [64] ont émis l'hypothèse qu'après un certain vieillissement, une phase hexagonale de tensioactif silicate se formerait. Cependant, [60] ont supposé que cette étape ne fût pas entièrement organisée et cohérente.

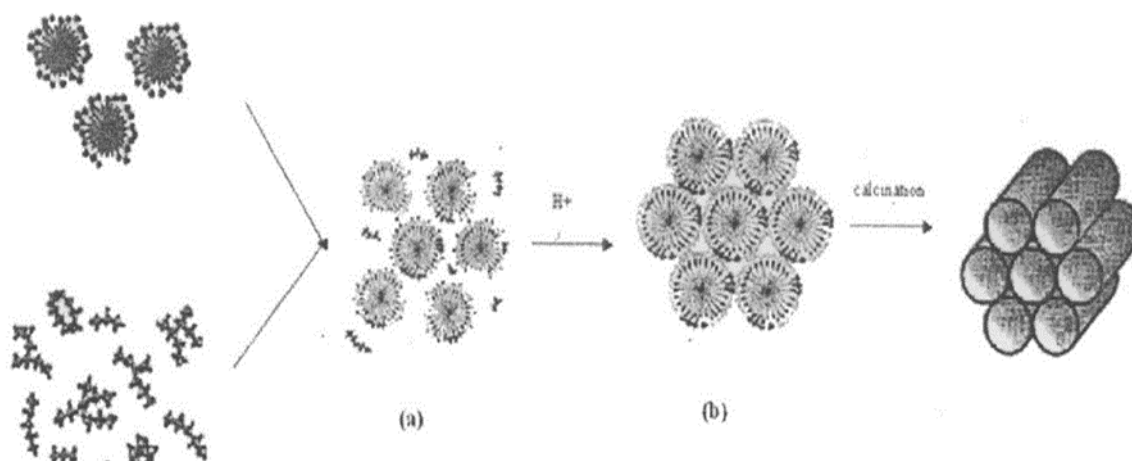


Figure II.9 : Représentation Schématique du Mécanisme Proposé de la Formation MCM-41[60].

(a) Mésophase hexagonale de silicate d'agent tensio-actif formée des molécules chargées d'agent tensio-actif et les oligomères de silicate portant les charges négatives multiples.

(b) Protonation partielle des espèces de silicate rapprochement et condensation entre les agglomérés de silicate pour former une mésophase bien organisée de silicate d'agent tension-actif.

Le traitement acide déplace l'équilibre de polymérisation / dépolymérisation du matériau silicaté à un degré de condensation plus élevé. Le traitement acide peut également réduire la quantité d'ions Na^+ dans le matériau MCM-41. En fait, par protonation, l'unité $\text{Si-O}^- \text{Na}^+$ devient un groupe Silanol Si-OH . En formant des groupes siloxane Si-O-Si , il contribue à former des parois de silice autour des micelles.

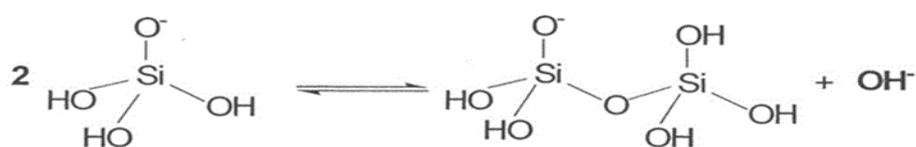


Figure II.10 : Déplacement dans l'Équilibre de Polymérisation /Dépolymérisation des Espèces de Silicate [53].

Le deuxième effet est que l'abaissement du pH provoquera la protonation du silicate chargé négativement, réduisant ainsi la répulsion électrostatique entre les micelles. Cela facilite l'approche et la condensation des micelles. Les résultats de ces deux effets sont décrits à l'étape (b) de la figure (II.9).

II.7. Mécanisme de Formation de MCM-41 :

Les commandes de matériaux mésoporeux tels que le M41S sont généralement obtenues via plusieurs procédures de formation.

II.7.1. Mécanisme de Beck et al. (1992) :

Les deux premiers ont été proposés par [65]. Le premier mécanisme est appelé "texturation à cristaux liquides" et est généralement exprimé par l'abréviation "LCT" correspondant à l'expression anglaise "Liquid Crystal Templating". Ce mécanisme est formé par l'association de molécules tensio-actives sous forme de micelles sphériques et cylindriques, et des molécules de silice se condensent autour des micelles. Ce mécanisme consiste à vous placer dans une concentration élevée de tensioactif (au-delà de concentration critique en micelles CMC). Dans ce cas, en plus de présence de précurseurs de silicium, le tensioactif fait également office de modèle moléculaire. Le deuxième mécanisme dit "d'autoassemblage" décrit l'auto-association des molécules de surfactant avec les précurseurs de silicone. Par rapport au premier mécanisme, la concentration en surfactant est plus faible.

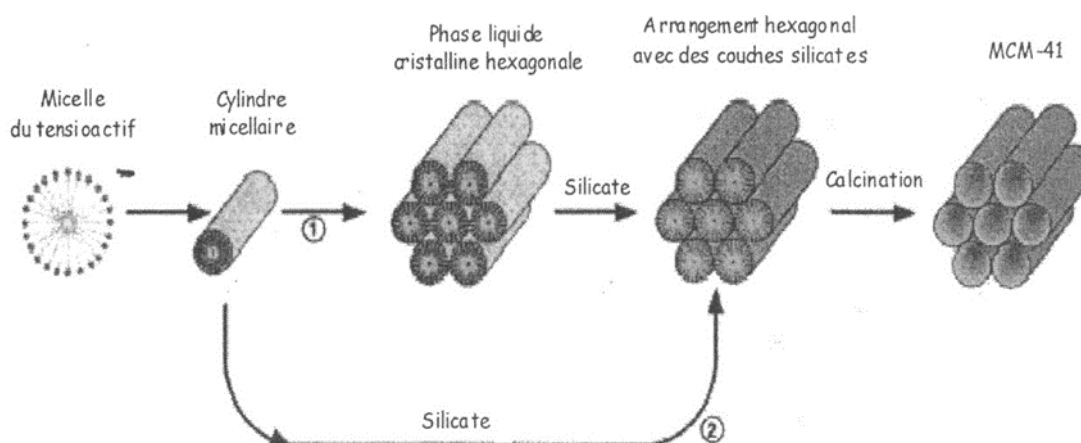


Figure II.11 : Façons Possibles de Former le Mécanisme du MCM-41 [65] :

1) TLCT.

2) Autoassemblage.

La figure ci-dessus représente les deux mécanismes de synthèse proposés par les chercheurs de Mobil en fonction de la nature chimique du tensioactif. La piste 1 suppose que les molécules tensioactives forment des micelles puis s'organise en cylindres hexagonaux. Enfin, les ions silicate dans la solution interagissent avec la tête polaire du tensioactif jusqu'à ce que le silicate se condense [66].

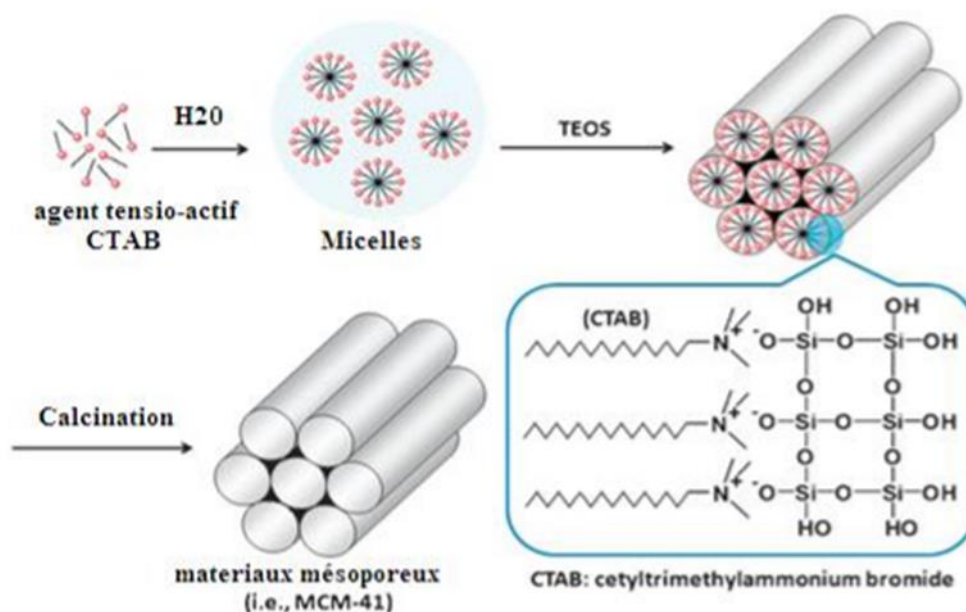


Figure II.12 : Interaction Entre les Ions Silicatés et l'Agent Tensioactif CTAB [66].

Cela conduit à la formation de polymères inorganiques. La dernière étape consiste à extraire le tensioactif pour libérer les pores, ne laissant que le squelette de silicium poreux.

Cette extraction est généralement réalisée par calcination à 550 ° C et permet d'extraire tous les tensioactifs.

✓ La piste (2) suppose que la disposition hexagonale du MCM-41 se produit lorsque des précurseurs siliceux sont ajoutés. Il est important d'expliquer que Yanagisawa et al. ont utilisé de l'argile (bentonite) comme source de silice pour obtenir un matériau mésoporeux organisé hexagonal avec des surfactants entre les deux. Entre plaquettes de silicium. Silice. Ce matériau mésoporeux est appelé FSM-n : "matériau mésoporeux en feuille pliée", où n représente le nombre de carbone dans la chaîne alkyle du tensioactif utilisé pour la synthèse. Par conséquent, ils ont préparé du silicium et de l'aluminosilicate mésoporeux organisés [67].

Le mécanisme de synthèse proposé par Mobil est remis en cause. À de faibles concentrations, les molécules de surfactant ne forment pas un arrangement hexagonal, mais séparent les micelles les unes des autres. A moins que la concentration en tensioactif ne représente 40% de la masse de la solution, la structure hexagonale des micelles ne peut être obtenue à 25 ° C, ce qui n'est pas le cas dans la synthèse du M41S. Chen et al. La RMN 14N a également montré que les deux itinéraires proposés par Mobil sont inexacts [68].

Selon Davis et al. La Figure (II.13) [69], formant des micelles cylindriques au hasard, puis en contact avec des oligomères de silicate, entraînant la formation de micelles

cylindriques isolées, entourées de deux ou trois couches de silice. La condensation de base entre les silicates des cylindres adjacents explique la disposition hexagonale des cylindres. Une durée ou une température de synthèse plus élevée favorisera la condensation du silanol, améliorant ainsi la stabilité du matériau. Le groupe de Stucky a fait beaucoup de travail sur le mécanisme de synthèse de ces matériaux mésoporeux. Il a étudié divers tensioactifs (cations, anions, deux chaînes hydrophobes hydrocarbonées et zwitterions) et a développé un modèle impliquant des substances organiques et inorganiques dans un arrangement tridimensionnel [70].

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

- ✓ Liaison multi-dentée de l'oligomère silicate avec le tensioactif cationique.
- ✓ Polymérisation préférentielle du silicate à l'interface.

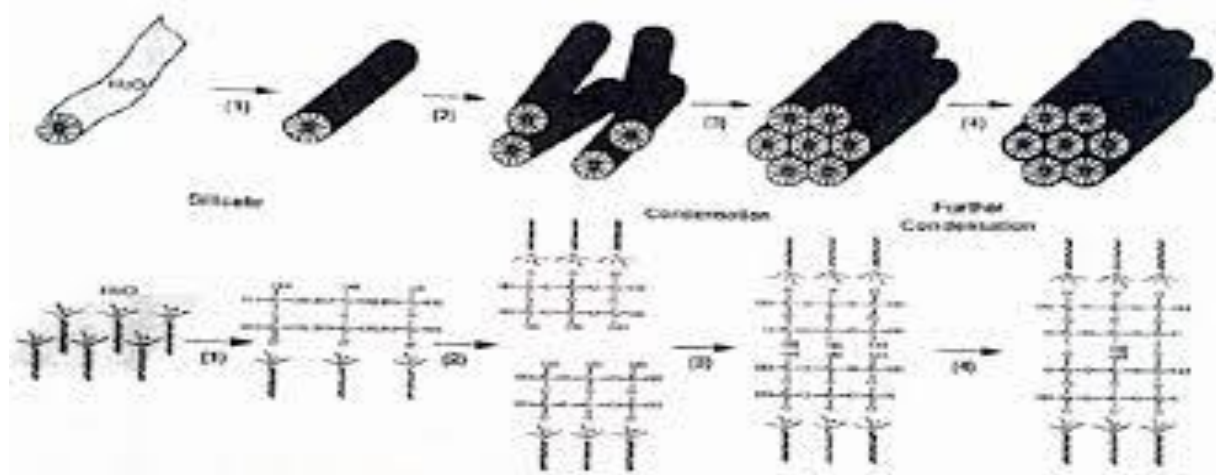


Figure II.13 : Mécanisme de Synthèse de la MCM-41 [70].

II.7.2. Mécanisme de Structure de Modèle de Micelle (MTS) (1998) :

[64] ont étudié tous les changements dans les systèmes hybrides organiques / inorganiques basés sur REP et les signaux de fluorescence. La combinaison de ces deux techniques peut mettre en évidence deux étapes : l'échange de contre-ion de sel d'ammonium quaternaire (Br^-) et d'ions silicate, et l'allongement lent des micelles cylindriques, qui forment unAprès la disparition de la phase désordonnée, la phase hexagonale ordonnée. La dernière étape est contrôlée par la cinétique de condensation du matériau silicate. La figure 11 montre le mécanisme de synthèse.

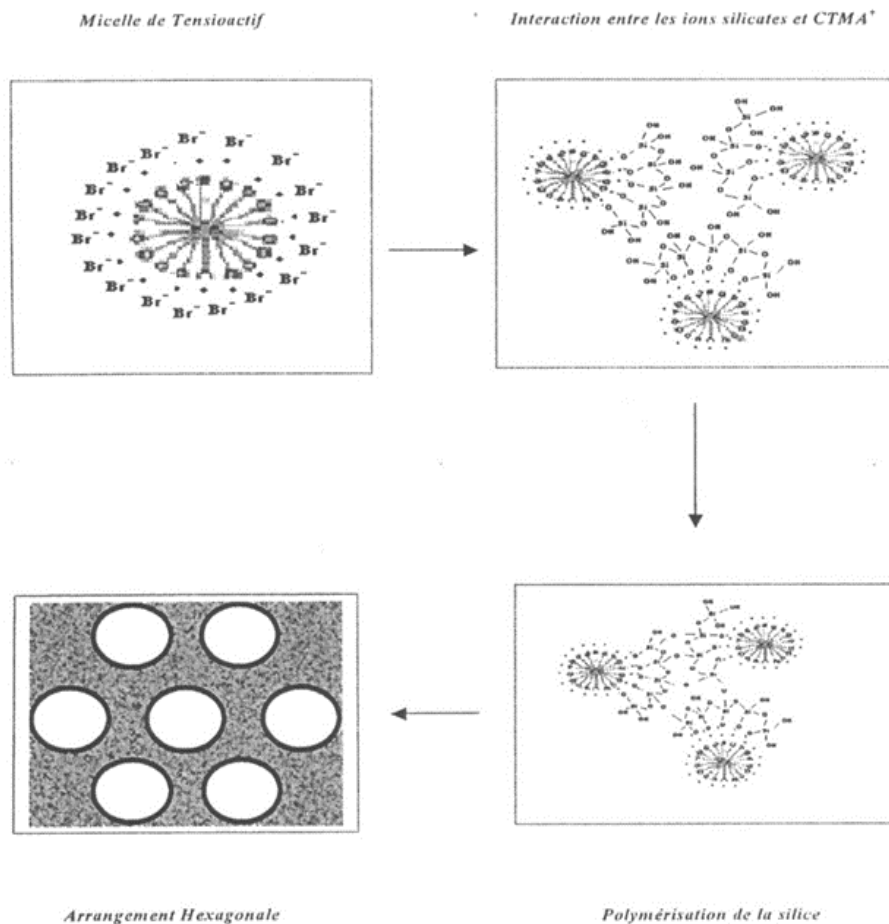


Figure II.14 : Schématisation de la Cinétique Déformation à 50 °C [64].

II.7.3. Interaction :

La condition de base pour la construction de ces matériaux est l'interaction entre le gabarit et le précurseur inorganique. Les matériaux ainsi obtenus diffèrent selon la nature du tensioactif, notamment s'il s'agit de molécules de tensioactif chargées ou non chargées. Par conséquent, dans le cas de molécules de surfactant chargées, l'interaction entre le surfactant (marqué S) et le silanol de surface (marqué I) sera de type électrostatique :

- Pour les tensioactifs cationiques, S + I- en milieu alcalin et S + X-I + en milieu acide.
- SI + en milieu acide ou SM + I- en surfactant alcalin (pour les surfactants anioniques), l'acidité du milieu affectera les propriétés du silanol de surface [71].

Tableau II.3 : Les Différentes Voies de Synthèse de Matériaux Mésoporeux [71].

Type de Tensioactif	Interaction		Conditions		Exemples
			pH	TA utilisée	
Ioniques	Electro Statique Direct	S+I-	Basique	CTMABr	MCM-41(hex) MCM-48 (cub) MCM-50 (lam)
		S-I+	Neutre Basique	Sulfates Phosphates	Oxydes de Mg, Al, Fe, Pb (lam), de S et Ti (hex)
	Electro Statique Indirect	S+X-I+	Acide	CTMABr	SBA-1(cub), SBA-2(hex), SBA-3(hex)
		S-M+I-	Basique	Phosphates	Oxyde de Zn (lam) Alumine (lam)
Non ioniques	Liaisons hydrogène	S°I°	Neutre	Ammoniaque	HMS
		(S°H+) (X-I+)	Acide	C _m (EO) _n OH	MSU, CMI
			Très acide	C _m (EO) _n OH	SBA-11(cub), SBA-12(hex)
				Pluronic	SBA-15(hex) SBA-16(cub)
				Pluronic	SBA-15(hex) SBA-16(cub)

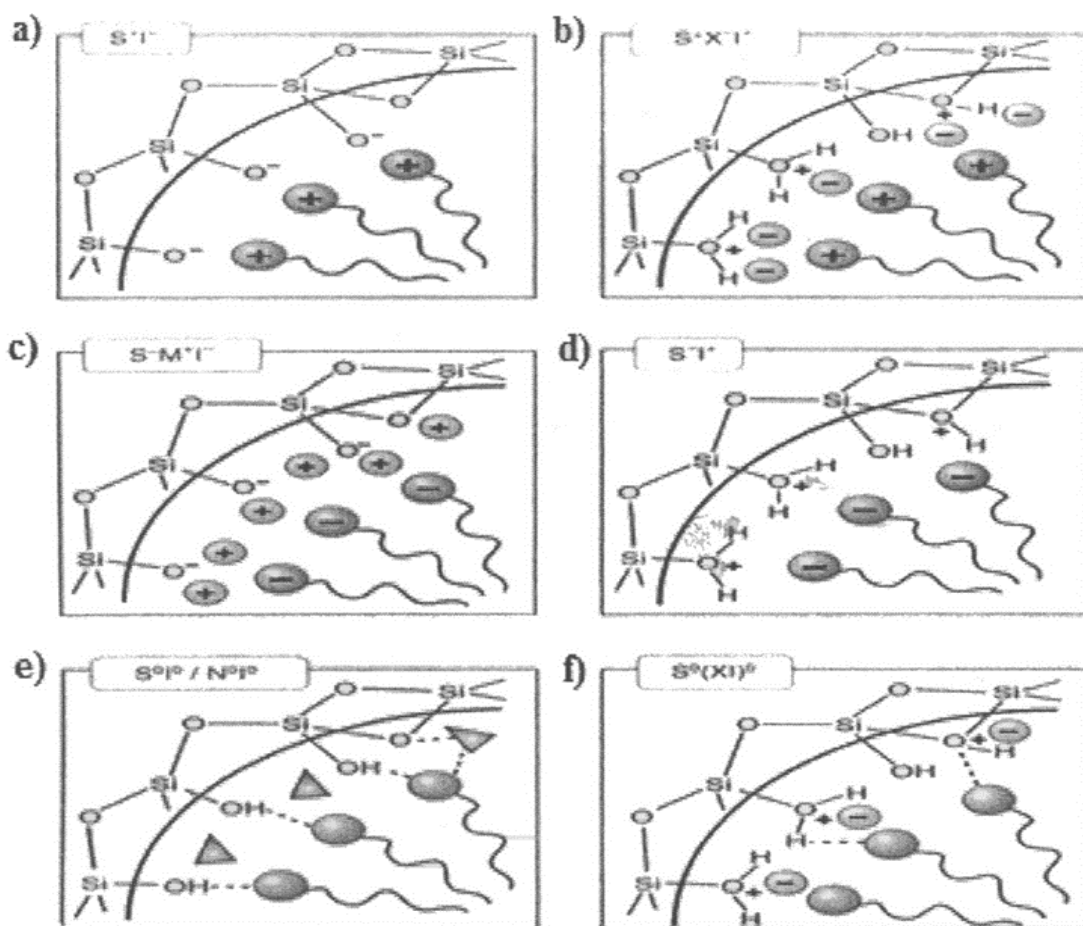


Figure II.15 : Interactions Entre Molécules de Tensioactif et Silanols de Surface [72] :

a) et b) cas du tensioactif cationique.

c) et d) anionique.

e) neutre ou non ionique- HMS et MSU.

f) neutre- SBA-15.

II.8. Procédure de Synthèse :

Généralement, lors de la synthèse de matériaux mésoporeux, quatre éléments principaux sont utilisés [43] :

- Molécules tensioactives anioniques, cationiques, non ioniques ou neutres (agents structuraux) pour guider la structure finale du matériau.
- Source de silice (silice fumée, silicate de sodium, TEOS, ...etc.)
- Solvant (eau, éthanol, ...etc.)
- Catalyseurs acides, basiques ou neutres, selon la synthèse souhaitée.

La formation de matériaux mésoporeux peut être expliquée comme suit [73]. Les molécules de surfactant comprennent des têtes chargées positivement, chargées négativement ou neutres, des chaînes hydrophobes très hydrophiles et longues. Lorsqu'une solution

contenant des molécules de tensioactifs et une source de silice est mélangée, il existe trois types d'interactions entre organique-inorganique, organique-organique et inorganique (Figure XXVIII) pour minimiser l'énergie libre du système. Nous avons observé

- a) Formation d'une interface organique-inorganique (échange d'ions).
- b) Organisation
- c) Ion de micelles organiques entre elles, formant ainsi une structure cubique, hexagonale ou stratifiée ... etc. Et condensation de la phase inorganique.

II.9. Les Tensioactifs :

Les tensioactifs sont des molécules qui contiennent une tête hydrophile et une queue hydrophobe. Selon la nature Les tensioactifs sont des molécules qui contiennent une tête hydrophile et une queue hydrophobe. Selon la nature de la tête polaire, il existe quatre séries de surfactants :

→ **Les tensioactifs anioniques** : Avec pôles chargés négativement et contreions chargés positivement.

→ **Les tensioactifs cationiques** : Il a une tête polaire chargée positivement et un contre-ion chargé négativement, généralement un sel d'ammonium quaternaire [74], qui est une molécule CTAB utilisée par les chercheurs de Mobil pour synthétiser les matériaux mésoporeux M41S.

→ **Les tensioactifs non-ioniques** : avec une tête polaire ne portant pas de charge, sans contre-ion associé.

→ **Les tensioactifs zwitterioniques** : Avec une tête polaire qui compense entre les deux polarités, et sans contre-ion apparentés. Grâce à cette amphiphilie, les surfactants peuvent être disposés en un réseau "supramoléculaire".

Dans l'eau, le groupe de tête hydrophile forme la surface externe et la queue hydrophobe pointe vers le centre. De plus, le degré de micellisation, la forme des micelles et leur agrégation dans le cristal liquide dépendent de la concentration du tensioactif. Le diagramme de phase schématique du tensioactif cationique dans l'eau est montré dans la figure (II.16)

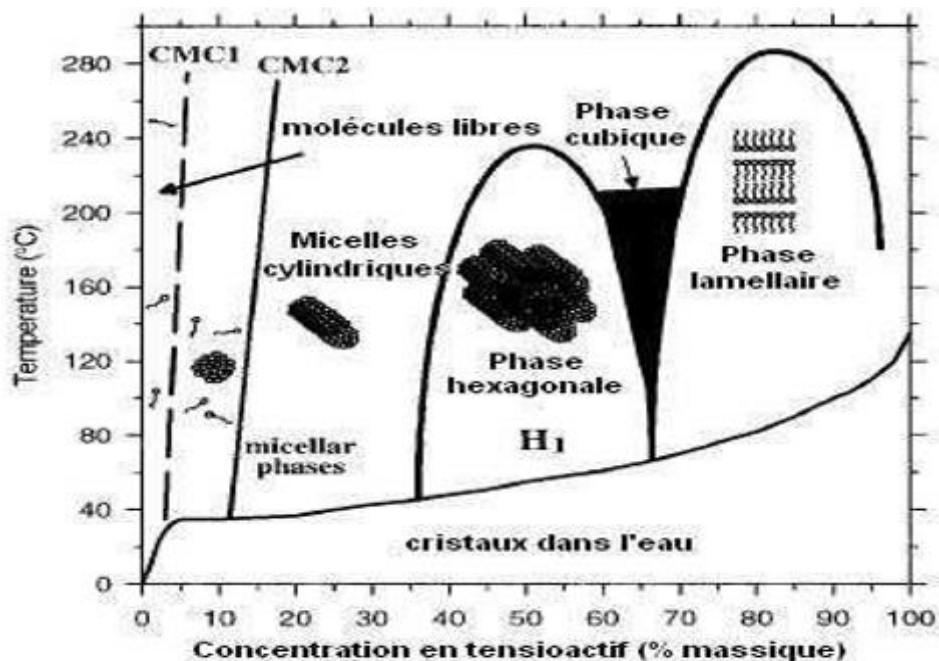


Figure II.16 : Diagramme de Phase du CTAB dans l'eau [75].

II.10. Fonctionnalisation des Corps Mésoporeux :

La modification de la surface est effectuée dans une large mesure pour introduire des fonctions catalytiques. Par conséquent, nous distinguerons les matériaux de silicium pur constitués uniquement de dioxyde de silicium et d'oxydes métalliques et les matériaux composites ou hybrides avec des groupes organiques. Nous l'appellerons un matériau hybride, qui se réfère à un matériau dont la fonction organique est connectée à la surface par une liaison covalente stricte, et il est appelé comme ayant d'autres types d'interactions (liaison van der Waals, liaison hydrogène, interaction électronique, etc.) Matériaux composites. Ou un mélange de minéraux et de composés organiques [74].

Deux approches dans la fonctionnalisation des silices méso poreuses :

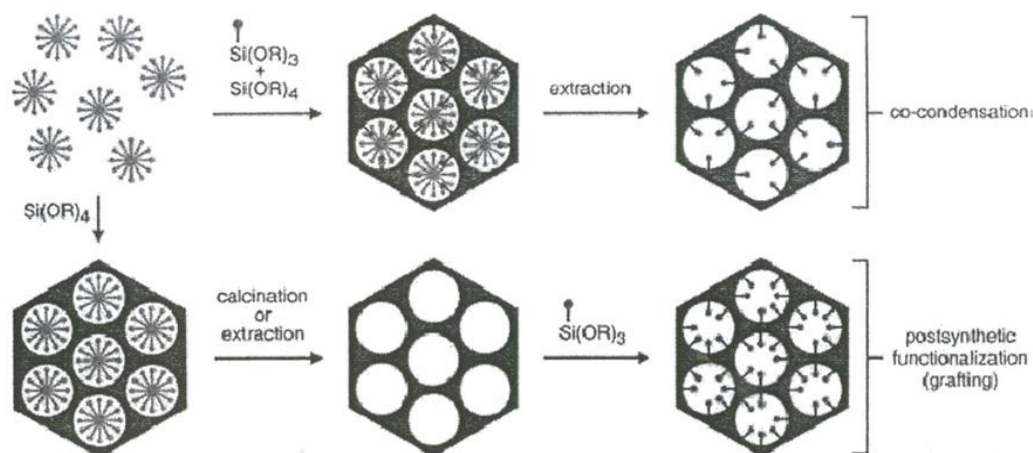


Figure II.17 : Fonctionnalisation de Silice Mésoporeuse [74].

II.10.1. Co-condensation :

Dans ce cas, les précurseurs siliciques de type $\text{Si}(\text{OR}')_4$ sont condensés avec les organo-silanes $(\text{R}'\text{O})_3\text{SiR}$, en présence d'agents structurants. Le précurseur le plus utilisé est le TEOS. Les groupements organiques sont ainsi ancrés de manière covalente aux murs [76].

II.10.2. Greffage post-synthèse :

Cette technique de greffage est basée sur des réactions entre les Silanols de surface Si-OH et des silanes de type organo-silanes $\text{Si}(\text{R}(\text{OR}'))_3$, Chlorosilanes $\text{R}_n\text{SiCl}_{3-n}$ ou silazanes $\text{H}_n\text{N}(\text{SiR}_3)_{2-n}$ [72].

II.11. Application de MCM-41 :

II.11.1. MCM-41 pour l'adsorption des métaux lourds :

La silice mésoporeuse MCM-41 et MCM-48 a été synthétisée par post-synthèse de diméthyl dodécylamine N-N (DMDDA) et de dodécylamine (DDA). L'adsorption de Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} et Pb^{2+} dans ces solutés a été examinée. Tous les matériaux sont très efficaces pour l'adsorption de faibles concentrations d'ions métalliques et de grandes quantités de Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} et Pb^{2+} . L'ordre de capacité d'adsorption d'une solution simple est : $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+}$. Dans une solution mixte de cations, l'ordre d'affinité d'adsorption est le même que le mécanisme de compétition. Les MCM-41 et MCM-48 gonflés au DMDDA ont une plus grande affinité pour le retrait Comparé aux cations modifiés avec le DDA [77, 78] ou Des ions Fe^{3+} ont été greffés sur MCM-41 fonctionnalisé sur des groupes amines. L'adsorption d'une série d'anions contenant de l'oxygène (As, Cr, Se et Mo) sur ces matériaux a été étudiée.

Le matériau présente une grande capacité d'adsorption pour ces polluants, les éléments suivants As, Cr, Se et Mo les valeurs sont (1,59 ; 0,99 ; 0,81 et 1,29 m mol. g⁻¹).

Le MCM-41 a été préparé à partir de trois surfactants différents (CTAB, DTAB, ETAB) puis fonctionnalisé avec le N-[3-(triméthoxysil) propyle]. Ces matériaux ont passé le test d'adsorption de Cr (VI), As (V), Pb (II) et Hg (II). Les résultats montrent que le matériau fabriqué par ETAB a une plus grande capacité d'adsorption pour les polluants que le matériau fabriqué par CTAB, ou du DTAB [79].

II.11.2. MCM-41 comme adsorbant :

Il est difficile de séparer les métaux précieux des mélanges complexes, mais il a une importance économique importante. L'adsorbant mésoporeux NH₂-MCM-41 préparé par greffage de groupes aminopropyle sur MCM-41 a adsorbé avec succès l'or et le palladium et peut être utilisé pour séparer ces métaux précieux, le nickel, de solutions complexes contenant d'autres ions métalliques (comme le cobalt), Cuivre et zinc. Par rapport à la plupart des adsorbants au carbone, y compris le charbon actif, la vitesse d'adsorption est rapide et la capacité d'adsorption d'or de l'adsorbant est meilleure [80].

II.11.3. MCM-41 comme support catalytique :

Les matériaux mésoporeux MCM-41 peuvent être utilisés comme supports catalytiques pour diverses applications en greffant des espèces actives des métaux précieux aux complexes chiraux. La méthode la plus moderne de ces activités catalytiques consiste à adsorber les enzymes du MCM-41, telles que les cytochromes (30Å de diamètre), la trypsine (38Å de diamètre) et les complexes macrocycliques β-, encapsulés dans le métal (cations de porphyrine métallique) ; Le complexe hétéro-polyacide supporté par le MCM-41 (tel que l'acide 12-tungsto-phosphorique) est utilisé pour la réaction d'alkylation de l'isobutane et du 2-butène [81].

II.11.4. Catalyseur acide :

Après avoir découvert les matériaux mésoporeux, les chercheurs se sont intéressés à leurs applications dans différents types de réactions, telles que le craquage, la dégradation de l'hydrocraquage des polymères, la réaction de déshydrogénation du cyclohexane, la réaction d'alkylation et l'acide phtalique Réaction de déshydratation. L'alcool iso-porphyrique est synthétisé à partir de SO₂ / MCM-41. Ces réactions nécessitent des catalyseurs acides. L'incorporation d'aluminium peut être réalisée par différentes méthodes de synthèse, par des méthodes directes, ou par greffage ou par trempage. Le dopage d'Al dans le cadre de la silice mésoporeuse MCM-41 génère une charge, qui est attribuée à la capacité catalytique acide du

matériau. Rappelons que l'acidité des zéolithes est due à la présence de différents types de sites acides avec différents niveaux d'acidité.

➤ Les sites acides forts de type Bronsted sont généralement les groupes hydroxyle portés par AlO_4^- et les groupes hydroxyle terminaux de faible acidité trouvés à la fin de la chaîne aluminosilicate.

➤ Les sites acides de type Lewis sont des sites de Bronsted dé-hydroxylés associés à des entités dites "super réseaux".

Pour les matériaux méso poreux de type Al-MCM-41, les sites acides ne sont pas différents de ceux rencontrés dans les zéolithes. Deux sites acides de Lewis avec une acidité différente et un site acide de Bronsted.

- ❖ Sites acides de Lewis à la surface des pores.
- ❖ Le site acide de Lewis est situé à la surface du canal hexagonal, ce qui équivaut au groupe hydroxyle dans la zéolite.
- ❖ Sites d'acide bronzé sur les parois entre les couches d'aluminosilicate [82].

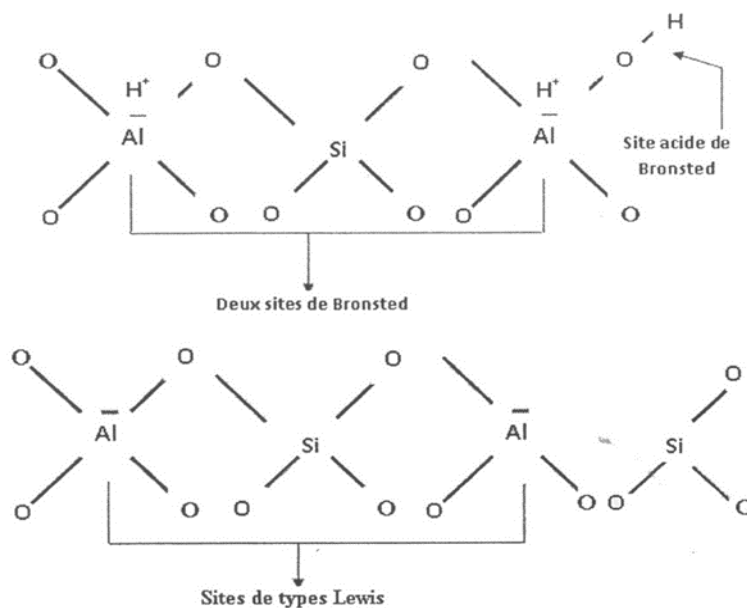


Figure II.18 : Différents types de sites acides [82].

II.11.5. Catalyseur basique :

Après avoir synthétisé des matériaux méso poreux : avec des catalyseurs basiques, ils peuvent être directement silylés avec des espèces contenant des groupes amine fonctionnels ou modifiés par un processus en deux étapes : dans les deux cas, ils sont combinés avec des amines secondaires libres (telles que Réaction de pipéridine), les groupes silanol n'ayant pas

réagi sont éliminés par l'hexaméthyl-disilazane. L'activité catalytique des matériaux obtenus a été étudiée dans diverses réactions d'estérification et de condensation. Knoevenagel. Par exemple, le rendement en MCM-41 estérifié modifié avec de la pipéridine et du glycidol (90%) a été obtenu. Comparé aux matériaux non modifiés, l'hexa-méthyl-disilazane élimine l'hydroxyle résiduel MCM- 41. En utilisant des procédures de synthèse similaires, la réaction est la même. Le rendement de la réaction de condensation de Knoevenagel (68%) [83].

II.11.6. Catalyseur redox :

Les matériaux mésoporeux substitués au titane (tels que Ti-MCM41 et Ti-HMS) ont reçu beaucoup d'attention car ils sont très susceptibles d'utiliser H_2O_2 pour oxyder les oléfines, les alcools (tels que le 2,6 di-tertabutylphénol (DTBP) et le cholestérol sont différents de TS-1 et TS-2 Zéolite silicate de titane iso-poreux [84].

Chapitre III

Les techniques d'Analyses

Utilisées



III.1. Introduction :

La compréhension des matériaux est fortement associée à l'évolution des techniques de Caractérisation [85]. Il est bien évident de caractériser la structure et la texture des solides synthétisés par différents techniques tels que la diffraction des rayons X, IR, ainsi d'autres méthodes d'analyses comme absorption atomique et ICP pour éclaircir les côtés sombres de ces matériaux tel que leur mécanisme de synthèse.

Les techniques de caractérisation peuvent être considérés comme direct (DRX) ou indirect comme mesure de pH par Ex [86]. Les outils de caractérisation les plus classiques ont été sans contexte la DRX, les isothermes d'absorption à l'azote (ou adsorption d'autres molécules) pour les mesures de surfaces ou de porosité [87].

III.2. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation nécessaire pour l'identification de type de phase cristalline du matériau. Dans notre travail, on va identifier le matériau Al-MCM41. L'identification de spectre de ce matériau se fait par comparaison avec ce donné par la littérature [52, 88]. La figure (II.1) représente un spectre théorique de diffraction des rayons X d'une MCM41 purement silicique Aluminique.

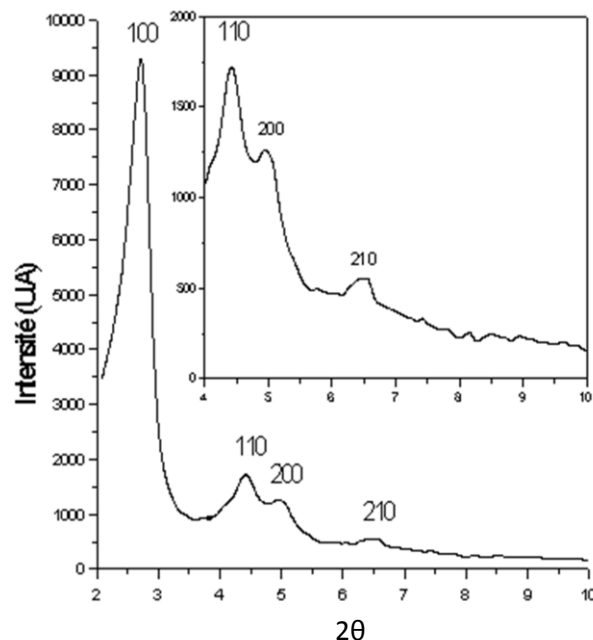


Figure III.1 : Diffractogramme de rayons X de la Al-MCM-41 synthétisée [52].

La Al-MCM-41 est caractérisée par un pic le plus intense de diffraction à $2\theta = 2^\circ$ [43] pour la réflexion hkl (100) et des pics moins intenses compris entre 2θ [$4.5^\circ - 6.5^\circ$] qui correspondent aux réflexions inter réticulaires (110), (200) et (210) qui témoignent d'une meilleure structure.

La diffractométrie de rayon X est une méthode d'analyses physico-chimique. Elle ne fonctionne que sur la matière cristallisée (catalyseurs, minéraux, métaux, céramique, polymères, semi-cristallins produits organiques cristallisée, semi-conducteurs), mais pas sur la matière amorphe (liquides, Polymères amorphe, verres); toutefois, la manière amorphe diffuse les rayons X, et elle peut être partiellement cristallisée, la technique peut donc se révéler utile dans ces cas-là. Par contre, elle permet de reconnaître des produits ayant la même composition chimique brute, mais une forme de cristallisation différent, par Ex de distinguer les différentes silices (qui ont toutes la même formule brute SiO_2 : quarte, cristobalite ...), les différents aciers (acier ferritique, austénite...). Alliage ou les différents alumines (qui ont toutes la même formule brute Al_2O_3 corindon/Alumine : α , γ , δ , θ ... [89].

La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible, ces variations selon les directions forment le phénomène de DRX.

Ce phénomène a été découvert par Max Von Laue (prix en 1914) et longuement étudié par Sir William Henry Bragg et son fils Sir William Lawrence Bragg (prix Nobel commun en 1915). Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives. Appelées « Pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante dite :

III.2.1. La loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \text{éq1}$$

Avec

- d = distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques (distance entre 2 plans d'indice de Miller hkl en Å).
- θ = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) (angle de Bragg).

- n = ordre de réflexion (nombre entier).
- λ = longueur d'onde des rayonnements incident \AA .

La valeur de d_{hkl} dépend du paramètre de la maille et de mode de réseau.

Les électrons sous l'action des champs électriques de l'onde électromagnétique incidentent, sont mis en vibration et se comportent comme étant des oscillateurs. Ils émettent ainsi un rayonnement de même longueur d'onde dans l'espace environnant. Les ondes diffusées donnent par interférences, es pics de diffraction dans direction bien déterminées [91].

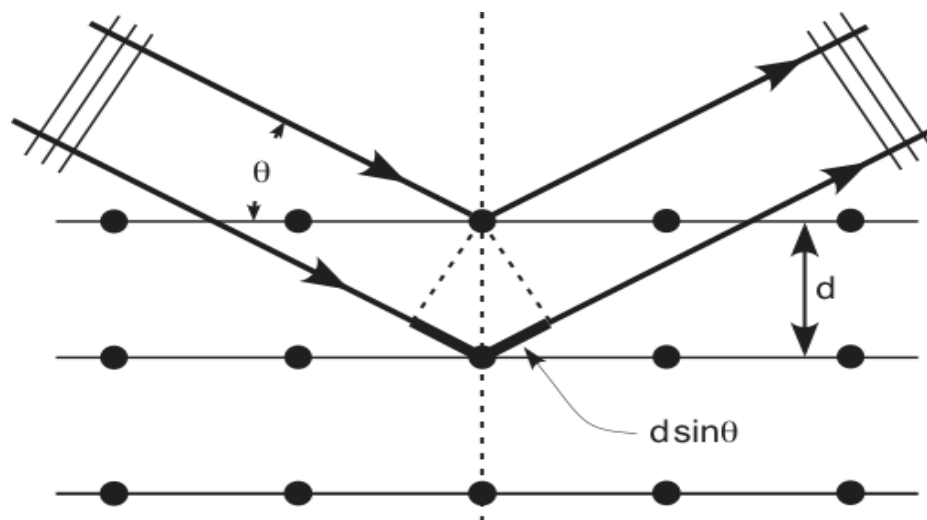


Figure III.2 : Principe de la Loi de Bragg [43].

L'épaisseur des parois silicatées (Bq) est exprimée par la relation suivant :

$$Bq = A_0 - D_p \quad \text{éq2}$$

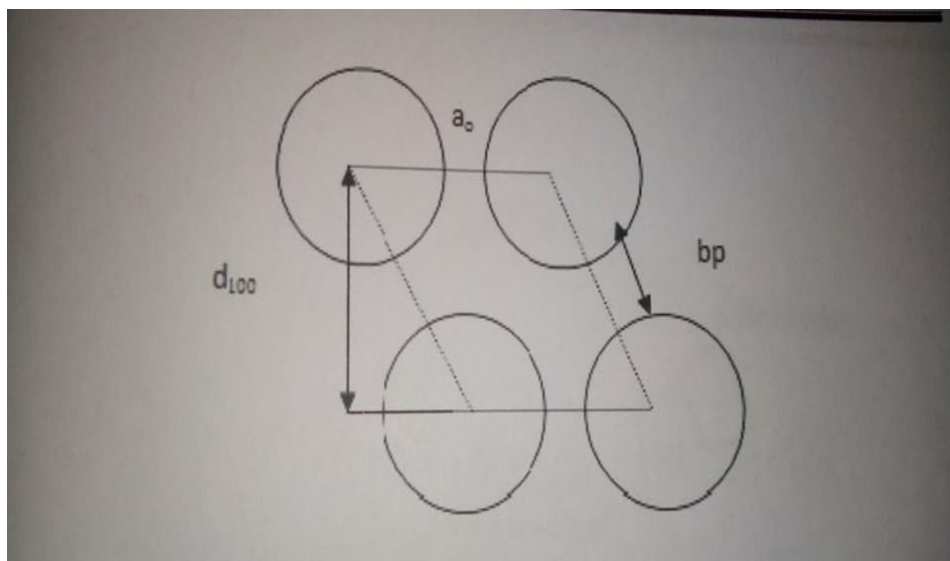


Figure III.3 : Représentation Schématique de l'Arrangement Hexagonal des Canaux de MCM-41 [43].

- ♣ Bq : épaisseur des parois.
- ♣ A_0 : paramètre de maille.
- ♣ D_{100} : distances inter-réticulaire.

III.3. Méthode spectrométrie d'émission des rayons X

III.3.1. Introduction

Les spectres d'émissions de rayons X ont été utilisés pour l'analyse élémentaire dès 1913, mais ce n'est que vers 1950 que sont apparus dans le commerce les premiers appareils destinés aux analyses de routine [84].

III.3.2. Principe

Le principe d'analyse par fluorescence des rayons X, consiste à irradier un échantillon par un faisceau primaire ; l'analyse des R.X secondaires émis par l'échantillon renseigne sur la composition de ce dernier [84].

III.3.3. Appareillage

Constitution des spectromètres d'émission de rayons X utilisable pour l'analyse chimique comprend :

1. Une source d'énergie.
2. Un porte échantillon avec éventuellement un système de pompage pour la mise sous vide de l'installation.
3. Un système dispersif.
4. Un détecteur de rayonnement.
5. Un système de traitement de données.

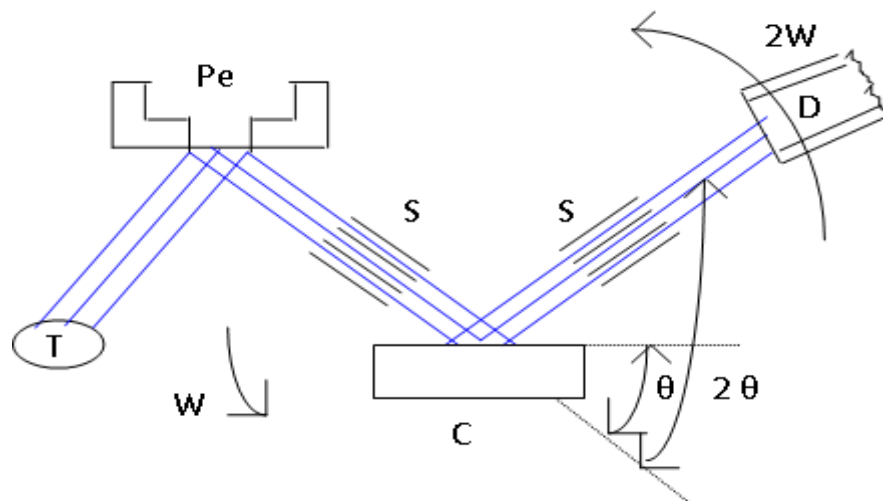


Figure III.4 : Schéma d'un spectromètre d'émission des rayons X [84].

D : Détecteur.

S : fente de Soler.

Pe : porte échantillon.

θ : Angle de Bragg.

T : tube à rayon X.

W : vitesse angulaire.

C : cristal (système dispersif).

III.4. Microanalyse par Énergie Dispersive des rayons X (EDX)

Le faisceau d'électrons est suffisamment énergétique pour ioniser les couches profondes des atomes. Lors de la désexcitation, le remplissage de l'ordre énergétique de la structure électronique, se produit avec émission des rayons X. L'analyse de ces rayons permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'atome. En détectant ces rayons X, on peut identifier les éléments contenus dans l'échantillon (analyse qualitative).

III.4.1. Principe de l'Appareil

La détermination de la concentration de ces mêmes éléments (analyse quantitative). L'impact d'un électron primaire de haute énergie peut ioniser un atome au niveau d'une couche électronique interne, ce qui s'accompagne de l'émission de rayons X dû à la désexcitation de l'atome. L'énergie des rayons X émis lors de la désexcitation des atomes dépend de leur nature chimique. Un spectre de raies caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon peut être enregistré [91].



Figure III.5 : d'Analyse XRF [91].

III.5. Spectroscopie Infra Rouge (IR) :

Parfois désignée comme spectroscopie **IR** est une classe de spectroscopie qui traite de la région **IR** du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon. Les tables de corrélation de spectroscopie Infra Rouge sont largement présentes dans la littérature scientifique [92].

Les vibrations moléculaires sont à l'origine moléculaires vibrationnels sont séparés par des énergies qui tombent dans le domaine IR du spectre électromagnétique. La partie infra-rouge du rayonnement électromagnétique est partagée en trois domaines :

- ✓ L'infra-rouge proche : (le plus énergétique) qui s'étend de 14 000 à 4000 cm^{-1} (0.7 – 2.5 μm en longueurs d'onde).
- ✓ L'infra-rouge moyen : qui va de 4000 à 400 cm^{-1} (2.5 – 25 μm).
- ✓ L'infra-rouge lointain : qui couvre le domaine spectral de 400 à 10 cm^{-1} (25 – 1000 μm).

La mise en œuvre de l'interaction d'un rayonnement infrarouge avec un échantillon, puis la détection et l'analyse spectral (par transmission ou par réflexion) de ce rayonnement après qu'il ait interagi avec la matière est l'objet de spectroscopie IR. Cette spectroscopie très sélective est couramment utilisée pour l'identification de composés mais elle permet également d'obtenir des IR très importantes sur les interactions inter- et/ou intramoléculaires. Sur la conformation des molécules, sur la conformation des molécules, sur l'organisation de la matière... [93].

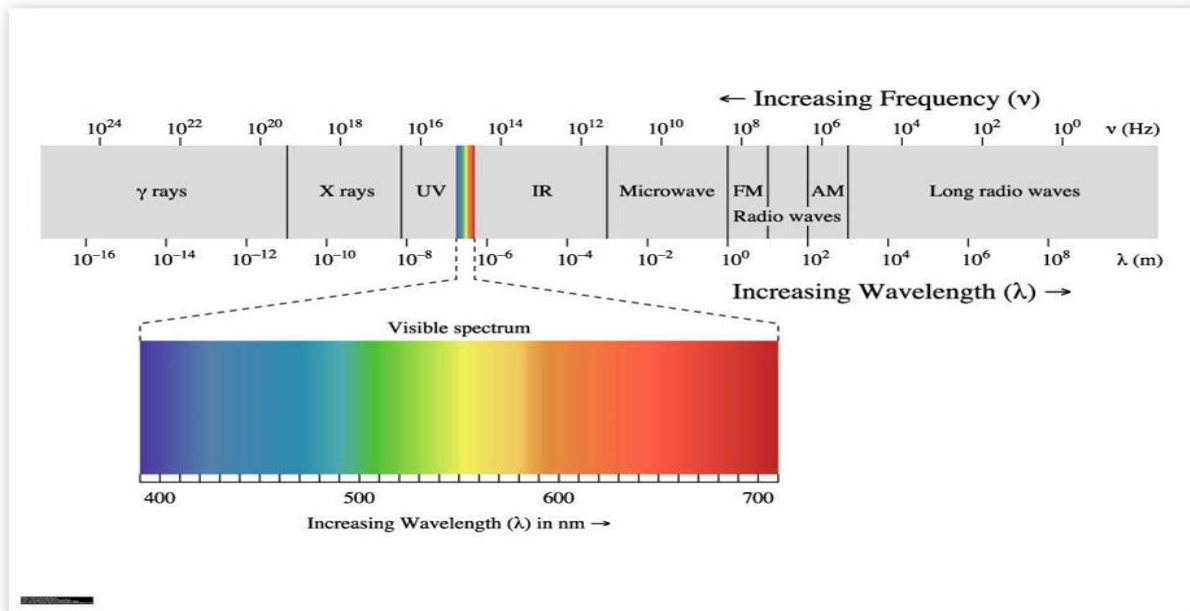


Figure III.6 : Spectre Proche Infrarouge [93].

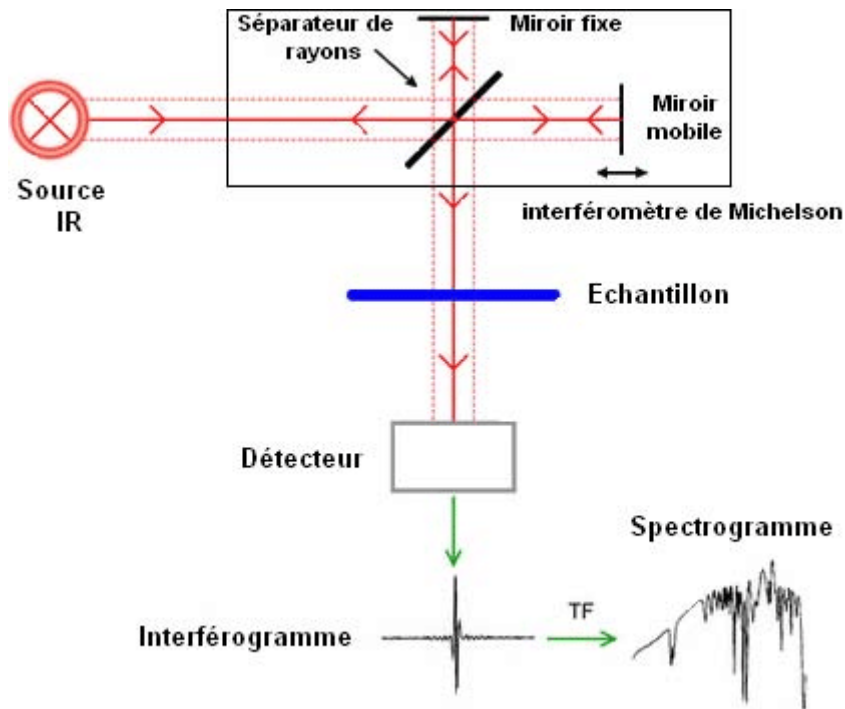


Figure III.7 : Représenté Schéma d'une Spectroscopie Infrarouge [94].

Chapitre IV

La Partie Expérimentale



IV.1. Introduction

La région de Saïda est à location au nord-ouest de l'Algérie. Elle s'étend sur une superficie de 6 613 km², entre de début de steppe et la limite au nord par la wilaya de Mascara, à l'ouest par la wilaya de Sidi-Bel-Abbès, au sud par la wilaya d'El-Bayad et à l'est par la wilaya de Tiaret [95]. En matière de ressources minières, La prospection géologique au niveau de la wilaya à mis en évidence une minéralisation très diversifié susceptible d'être valorisée par l'exploitation industrielle. Et elle est répartie en plusieurs zones :

* Le Calcaire pour agrégats à Doui-Thabet et Sidi-Boubekeur.

* Le Calcaire pour ciment à Hassasna.



* Le Dolomie pour agrégats à Saïda et Oulade-khalid.



* L'Agrile pour briques et tuiles à Saïda et Sidi Aïssa.



* Le granit à Tiffrit.



* L'Indice de baryte à Tircine, Hassasna et Balloul.



* L'Or et le Cuivre à Tiffrit.



Ainsi, ces indices reflètent la richesse de la région en gisements pour matériaux de construction, indices de poly métaux et substances utiles non métallifères.

Les principales formations géologiques au quaternaire sur lesquelles repose la ville de Saida et ses zones d'extensions immédiates sont :

- Le Plio-Quaternaire Ils sont constitués de conglomérats, d'argiles, de limons de croûtes calcaires. L'ensemble de ces formations est argileux et vraisemblablement peu perméable.
- Le Kimmeridgien C'est une formation qui est très peu représenté dans la région, elle est constituée par une série de dolomies construite en gros bancs surmontant les assises dolomitiques gréseuses du lusitanien appelées « Dolomies de Tlemcen ».
- Les argiles vertes de Saida du Collovo-oxfordien Cette formation sont constituées par les " Argiles de Saïda " qui comportent quelques Bancs gréseux. Elle est très répandue dans les vallées de Saïda. Son épaisseur est très importante elle est de l'ordre de de 250 m et peut atteindre par endroits 300 m [96].



Figure IV.1 : la wilaya de Saida [96].

En Algérie les gisements de bentonite (Saïdite) les plus importants économiquement se trouvent au Nord-Ouest du pays à Saida sous le nom de « *Ben-Adouane* ». Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes, etc.). La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage [97, 98].

Alors notre travail est basé sur ce matériau afin de réaliser la synthèse d'un nouveau matériau méso poreux qui est le **MCM-41**.

IV.2. Fluorescence des rayons X (XFR) des deux échantillons :

L'argile utilisée dans cette étude a été extraite de la mine de SAIDA (La station terrestre pour le transport de passagers), à l'ouest de l'Algérie, approvisionné et sa composition chimique a été analysée par la fluorescence des rayons X(XRF) est répertoriée dans le Tableau IV.1 qui donne Les principaux composants de l'argile qui sont SiO₂, Fe.

Tableau IV.1. Composition chimique de L'argile de Saida en poids %

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	SO ₃	PAF
Argile %poids	56.198	18.944	5.469	3.456	3.212	2.451	0.198	0.078	2.889

D'après les résultats de l'analyse de fluorescence des rayons X on remarque que la quantité de dioxyde de silicium SiO₂ dans l'argile de Saida est de (56.198%) car c'est l'élément principal de la synthèse d'un matériau méso poreux.

IV.3. Extraction de silice et d'aluminium

Nous avons utilisé l'argile de Saida tant qu'un précurseur, pour cela nous allons adopter un processus de fusion qui subit à mélanger cette argile avec d'hydroxyde de sodium dans un rapport en poids. L'argile fusionnée a été refroidie à la température ambiante pendant une nuit puis mélangé avec de l'eau dans un rapport pondérale, ensuite mis sous agitation pendant plusieurs heures à température ambiante. Deux phases ont été obtenues après centrifugation (3000 tours min⁻¹). Une phase solide qui est appelé résidus et une phase

liquide appelé surnageant.

IV.4. La Synthèse de MCM-41

IV.4.1. Réactifs utilisés

La synthèse du matériau s'est faite avec les réactifs suivants :

- Hydroxyde de sodium NaOH 98% (Ridel-Dehean)
- Cétyltriméthylammonium bromure ($C_{19}H_{42}NBr$; CTABr, Aldrich ; 99%) comme tensioactif.
- Précurseur Argile de « Agence Saida ».
- Ammoniac (NH_3 , 25%).
- Acide sulfurique (H_2SO_4 , 98 %).
- Eau déminéralisée.



Figure IV.2 : Représenté le Produit de Synthèse après la Fusion de 2h.

La masse fondue obtenue a été refroidie à température ambiante et broyée.



Figure IV.3 : Représenté le produit de synthèse Broyée.

La bentonite fondue a ensuite été mélangée avec de l'eau dans un rapport pondéral de 1 :6 et agitée pendant 24 h à température ambiante.

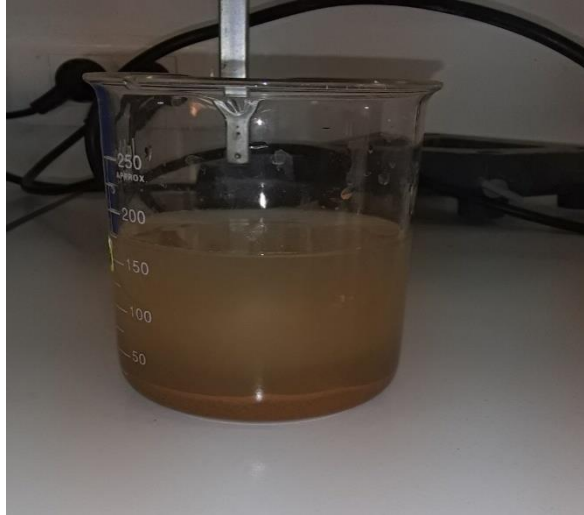


Figure IV.4 : Représenté le Produit Fusionné avec l'Eau avant l'Agitation.



Figure IV.5 : Représenté le Mélange après Quelques Heures de l'Agitation.

Après l'agitation de 24h on obtient ce mélange.



Figure IV.6 : Représenté le Mélange après l'Agitation de 24h.

La suspension résultante a été séparée par centrifugation pour obtenir le surnageant (un gel).



Figure IV.7: Représenté le Mélange après la Séparation par la Centrifugeuse.



Figure IV.8 : Représenté le Gel de Silice qui Obtenue après la Séparation de Mélange (Surnagent).

La synthèse du MCM-41 est effectuée en milieu basique à partir d'une solution aqueuse contenant : le tensioactif cationique et la source de silice, celle-ci est réalisée en trois étapes :

- Dissolution de CTABr dans l'eau déminéralisée suivi de l'ajout du ligand à température ambiante pour un rapport massique de 10%.
- Dans un MCM-41 typique, 0,9 g de bromure d'hexadécyltriméthylammonium ($C_{16}TMABr$), 16 ml d'eau et 0,8 g de NH_4OH aqueux ont été combinés avec 40 ml du surnageant et agités à température ambiante pendant 1 h à pH 9,5.
- L'addition goutte à goutte de surnageant au mélange précédent poursuivi de quelque goutte d'ammoniaque jusqu'à l'obtention d'une brusque précipitation des espèces silicique.

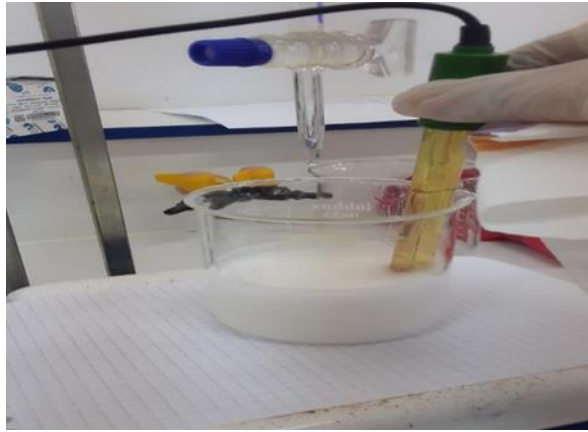


Figure IV.9 : Représenté la Préparation de la Synthèse de MCM-41.



Figure IV.10 : Représenté le pH de la Synthèse.

→ La procédure de cristallisation a été effectuée à une température de 373 K (100°C) pendant 48h dans l'étuve.

→ La suspension contenant la mésophase est refroidie, le solide blanc filtré sur Buchner et lavé abondamment à l'eau déminéralisée. Le solide est encore séché à l'étuve.

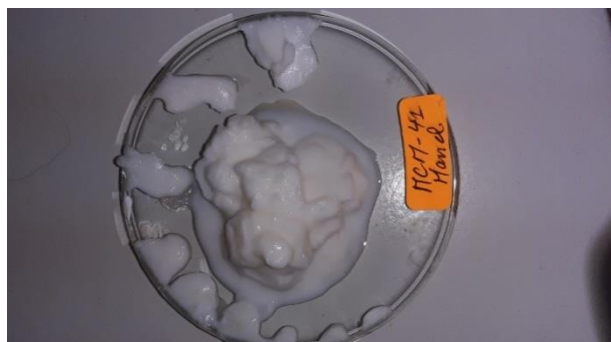


Figure IV.11 : Représenté le Produit MCM-41 après le Lavage.

Entrée dans l'étuve 333K (60°C) pendant une nuit, après le séchage et broyage en a obtenu ce produit :

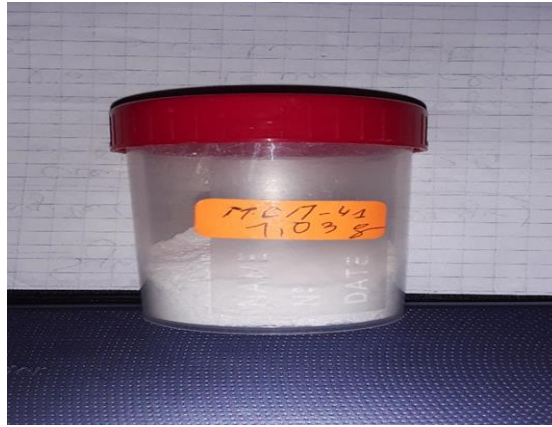


Figure IV.12 : Représenté le Produit final de MCM-41.

Dirigés et traités thermiquement à 823 k (550°C) pendant jusqu'à 2 h avec un taux de chaleur de 2 ° C / min.

Le matériau final Al-MCM-41 synthétisé à partir de l'argile de Saida est calciné à 550°C pendant 2h.

Enfin, les échantillons trouvés après calcination de type nanomatériaux ont caractérisé par des techniques d'analyses à savoir, la diffraction des rayons X (DRX), et la spectroscopie infrarouge pour déterminer les propriétés structurales et texturales sur ces types de matériau.

IV.4.2. Diffraction de rayons X (DRX) d'argile et de MCM-41:

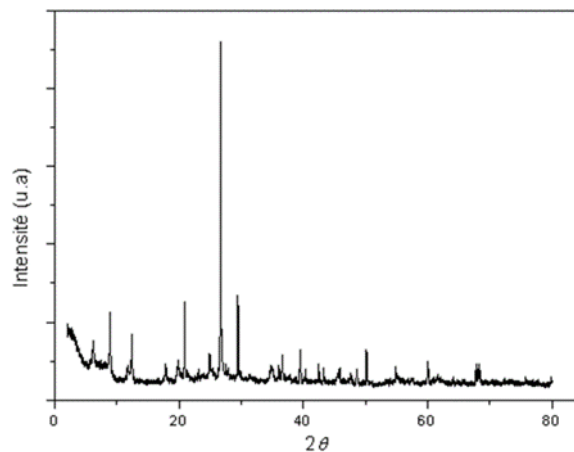


Figure IV.13 : Spectre DRX d'une argile brute de Saida.

D'après Le diagramme représenté à la fig. (IV.13) on remarque la majorité des phases minérales constituant l'argile de Saida est de bentonite algérienne qui sont montmorillonite

Et d'autres minerais comme le quartz, ...etc. Ce qui a été montré selon le procédé de (Adjdir et al, 2009) et après la fusion on a une disparition des pics de montmorillonite et le quartz ce qui nous mène à déduire que la fusion alcaline à 550°C génère des nouvelles phases comme silicate de sodium et aluminate de sodium.

Le diagramme de diffraction de rayon X de notre échantillon synthétisé à partir de l'argile de Saida à pH 9.50 est présenté sur la figure IV.14

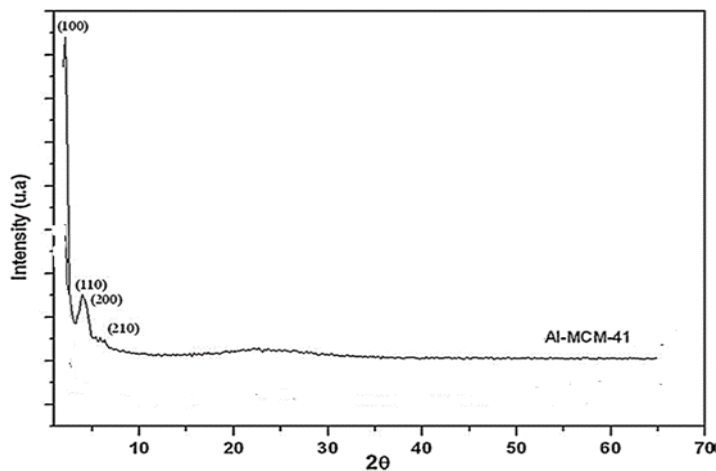


Figure IV.14 : Spectre DRX de MCM-41.

Le spectre de diffraction de rayon $-X$ de notre échantillon synthétisés à partir de l'argile de Saida est présenté au Figure (IV.14) révèle la présence des réflexions (100), (110) et (200) qui correspondent à la maille hexagonale pour la structure hexagonale des matériaux méso poreux MCM-41. [88, 36]. La phase qui se situe entre 20° et 25° normalement peut être attribué au silicate de sodium mais après la calcination de matériau, et l'apparition des pics (100) et (200). Car le rôle de la calcination est la recristallisation des défauts structurales et de l'amorphe.

La bonne cristallinité peut être déduite de la largeur à mi-hauteur du pic intense (100) plus sa valeur est plus petite plus la cristallinité est bonne [99] talque le matériau méso poreux de l'argile de Saida présentent une faible valeur de la largeur à mi-hauteur est de 0.44°.

IV.4.3. Analyse par spectroscopie Infrarouge par transformée de Fourier d'Argile et MCM-41 :

C'est une méthode d'analyse qui permet d'identifier les espèces chimiques présentes 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, le spectre infrarouge a été obtenu dans le domaine 400-4000 cm^{-1} .

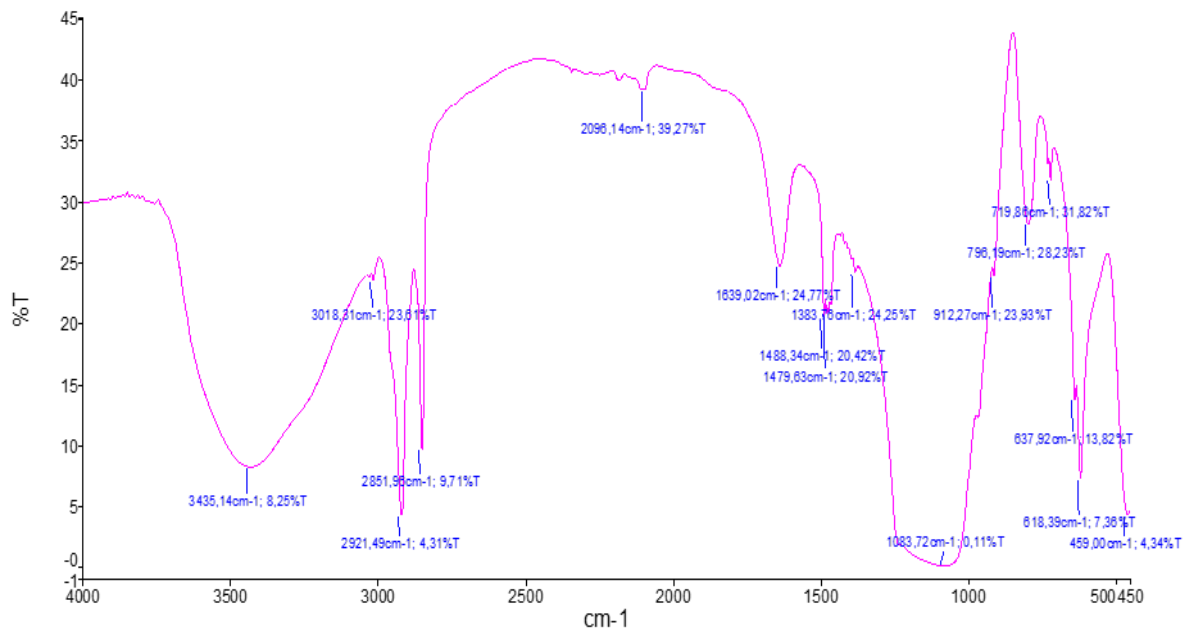


Figure IV.15 : spectre infrarouge FTIR de MCM-41 non calcinée.

Le spectre de FTIR du nanomatériau Al-MCM-41 non calcinée synthétisée à partir de l'argile de Saida à pH 9.50 est présenté sur la figure (IV.15) donne plusieurs et différentes bandes d'absorption qui sont : le groupement (OH), liaison(C-H), et les groupements due aux vibrations asymétriques Si-O-T (T=Si ou Al) des tétraèdres TO₄.

L'analyse de ce spectre indique la présence des bandes caractéristiques du réseau silicaté entre 400 et 4000 cm⁻¹ Figures (IV.15). La bande à 459.00 et 471.21 cm⁻¹ est attribuée à la liaison O-Si-O pour le matériau non-calcinée, ce sont des vibrations d'angle de valence des tétraèdres SiO₄, une large bande entre 3018.31-3455.95 cm⁻¹ correspondant au Silanols

Si-OH attribuées aux groupements (OH) de l'eau et des Silanols de surface, ces dernières sont dues à la condensation incomplète des groupements Silanols (Si-OH). Et une faible bande de déformation du groupement Si-OH entre 1639.02 cm⁻¹.

L'apparition d'une bande à 912.27-1083.76 cm⁻¹ qui correspond à liaison de Si-O-T pour le matériau non-calcinée due aux vibrations asymétriques de ces groupement des tétraèdres TO₄.

Les groupements alkyls donnent une absorption intense dans la région 2900 cm⁻¹ elle est lié à la vibration d'élongation de la liaison C-H des molécules de tensio-actif.

Une bande vers 1380 cm⁻¹ attribué au groupement ammonium de surfactant.

Les vibrations de déformations des molécules d'eau absorbées sont caractérisées par les bandes 1600-1650 cm^{-1} , alors on peut dire que toutes ces caractéristiques sont spécifiques des structures des matériaux méso poreux aluminosilicates.

Conclusion

Générale



Conclusion Générale

Le traitement des déchets peut être couplé parfois à un problème de récupération de certains composés tels que les métaux lourds. Il est donc indispensable de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes. En appliquant une technique de dépollution telle que l'adsorption pour la protection de l'environnement.

Divers chercheurs ont montré qu'avec des déchets naturels avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en métaux lourds et en composés organiques à partir des solutions. Parmi ces déchets naturels, le plus existant dans la nature est l'argile qui est caractérisée par leur capacité de rétention de polluants qui font d'eux des objectifs de plusieurs études.

L'objectif de ce travail est de résoudre ce problème de l'environnement par la synthèse d'un matériau mésoporeux basé sur notre déchet naturel qui est l'argile de Saida. Cette dernière peut être utilisée comme source à faible coût de silice et d'aluminium en adoptant un procédé de fusion alcaline pour extraire à la fois de la silice et de l'aluminium. En utilisant plusieurs techniques de caractérisation comme la fluorescence X, de diffraction des rayons X et infrarouge pour l'identification de nos matériaux.

Selon les résultats obtenus par différentes techniques d'analyses, il est démontré que le processus de la première méthode de synthèse montre que :

- 1- La plupart des phases minérales qui composent l'argile de Saida sont issues de la bentonite algérienne, qui est la montmorillonite. Et d'autres minéraux comme le quartz, ... etc.
- 2- La disparition des pics de montmorillonite et de quartz, et que la fusion alcaline à 550 °C génère de nouvelles phases comme le silicate de sodium et l'aluminate de sodium après le processus de dissolution.
- 3- La présence de réflexions réseau hexagonal de la structure hexagonale du matériau poreux MCM-41.
- 4- Une bonne cristallisation ceci est lié à la teneur d'aluminium et les espèces chimiques présentes à la surface des solides sont obtenues dans la gamme de 400 à 4000 cm^{-1} .

Nous espérons que cette étude pourra faire l'objet sur la structure des complexes formés dans les pores des nanomatériaux, pour élucider les mécanismes réactionnels.

Référence

Bibliographique



Référence bibliographique

- [1] – Mr Lakhache Sofiane « Adsorption de bleu méthylène sur des argiles brute et sodée ».2016/2017, université de D^F Moulay Tahar -Saida- mémoire de fin d'étude MASTER.
- [2] – Pédro.1994 « Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol. Edition Masson ».
- [3] – Djemil Rofiada, Benkadour Chahinez. « Synthèse et Application d'un Nanomatériau à partir d'un Argile Saidite ». Mémoire Master 2019.
- [4] – S. Caillère, S. Hénin et M. Rautereau (1982). « Minéralogies des argiles : Structures et Propriétés physico-chimiques », Tome 1,2ème édition Masson, Paris).
- [5] – R. Calvet. « Le sol propriétés et fonctions tome 1 constitution et structure, phénomène aux interfaces ». Édition France agricole Dunod, 2003. Page 122-123.
- [6] – Mr Abdelhadi el Hachmi « Argile et minéraux argileux : propriétés physico-chimiques et propriétés colloïdes »,2013-université Abdelmalek Essaadi, mémoire MASTER online.
- [7] – BOUDCHICHA Mohamed Réda. Etude de cristallisation et des propriétés mécanique et diélectrique de céramiques préparés à partir de Kaolin-dolomite.Université el-hadj Lakhdar – BATNA, 2017.
- [8] – Jozja, N. "Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité." Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans (2003).
- [9] – Duaufour P. (1977) - Pédologie. Pédogénèse et classification. Masson, Paris.
- [10] – Yilmaz, N, Yapar, 2004 « Adsorption properties of tetradecyl- and hexadecyltrimethylammonium- bentonites. Appl. Clay Sci 27,223-228 ».
- [11] – Nor-El-Houda Fardjaoui, Bernd Wicklein, Pilar Aranda, Isabel Sobrados, Fatima Zohra El Berrichi, Eduardo Ruiz-Hitzky; « Modulation of inorganic matrices for functional nano architectures fabrication : the simultaneous effect of moisture and temperature in the preparation of metakaolin based geopolymers », Bulletin of the Chemical Society of Japan, (2018).
- [12] – Oh Choo, C. et al. Dickite and Other Kaolin Polymorphs from an Al-rich Clay Deposit Formed in Volcanic Tuff, Southeastern Korea. Vol. 52. 2004. p. 749-759.

- [13] – M. Deribere, A. Esme.1943 « la bentonite, Dunod, Edition 2 ».
- [14] – CHICHOUCHE Hamina Makhloufi. « Influence de l'ajout pouzzolanique (argile cuite) sur les caractéristiques physico-chimiques des ciments ». Université de Mohamed Boudiaf de M'SILA, 2006.
- [15] – Brindley G.W., Nakahira M. « The kaolinite-mullitereaction series: I Survey of outstanding problems. II Metakaolin. III The high temperature phase ». Journal of American Ceramic Society, vol, 42, P.311-324, 1959.
- [16] – Grim, 1962, report 01-041. Chlorite Group (January, 11Th 2013). In U. S.Geological Survey open-file report 01-041, from.
- [17] – G. Sposito, D. Grasso.1999 « Surfactant Science Series, 85, 207-249 ».
- [18] – D.M. Moore, R.C. Reynolds.1997 « X-ray diffraction and the indentification and analysis of clayminerals, 2ndedition, Oxford UniversityPress ».
- [19] – L. Youcef, S. Achour, « Étude de l'élimination des fluorures des eux de boisson par Adsorption sur bentonite », Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, N°03, Université de biskra, 2004.
- [20] – F. Bouazza. « Élimination des polluants organiques par des argiles naturelle et modifiées », Thèse d'Université A bouBekr Belkaid Tlemcen, 2012.
- [21] – B. Benguella. « Valorisation des argiles algériennes : application à l'adsorption des colorants textiles en solution ». Thèse de doctorant. Tlemcen, 2009.
- [22] – J. MERING. Gonflement, « dispersion et hydratation des argiles ». Institut national de recherche chimique appliquée. France, 1983.
- [23] – Jean-Marie Konrad Fabian Alonso Valencia Gabezas, « Caractérisation des particules fines d'un matériau granulaire de dondation par l'essai au bleu de méthylène », Rapport GCT-Québec, 2008.
- [24] – D. HAFFAD. Valorisation des bentonites Algériennes. Application au raffinage du sucre roux. Thèse de Magister. Université de sidi bel Abbes, 1991

[25] – S. Mouaziz, « Préparation et caractérisation des bentonites modifiée par des sels de Bisimidazolium- application à l'adsorption du bleu de toleon ». Mémoire de Master, Université AbouBekr Belkaid-Tlemcen, 2012.

[26] – H.V. Terrisse, « Interaction des silicates de calcium hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles » Thèse de doctorant, Université de Bourgogne, 2000.

[27] – N. Bougdah. « Étude de l'adsorption de micropolluants organique sur la bentonite », Thèse d'Université 20 août 1955, Skikda, 2007.

[28] – Le Pluart L.2002 « Nano composites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux, Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon ».

[29] – Adel Benchabane.2006 « Étude du comportement rhéologique de mélanges argiles – polymères. Effets de l'ajout de polymères, Thèse doctorat, Université de Louis Pasteur – Strasbourg ».

[30] – Gillot, E. Jack, 1984. Clay engineeringgeology. John Wiley et Sons, Inc.

[31] – Ceyda Bilgic, 2005 «Investigation of the factor affecting organic adsorption on some silicate mineral ». Journal of colloid and interface science ; 281-33-38.

[32] – R. Calvet. « Hydratation de la montmorillonite et diffusion des cations compensateurs ». 1973, Ann. Agronomie, 24(1), 77-133.

[33] – F. Reichardi. « Ingestion spontanée d'argiles chez le rat : rôle dans la physiologie intestinale ». Thèse de doctorat. Strasbourg, 2008.

[34] – Molard, J. P., J. P. Camps, et al. (1987). "Etude de l'extrusion et de la stabilisation par le ciment d'argiles monominérales." Materials and Structures 20(1): 44-50.

[35] – Borden, D., and R. F. Giese. « Baseline Studies of the Clay Minerals Society Source Clays: Cation Exchange Capacity Measurements by the Ammonia-Electrode Method ». Clays and Clay Minerals 49, no. 5 (2001): 444-445.

- [36] – Ali-Dahmane, Tewfik, Mehdi Adjdir, Rachida Hamacha, Frédéric Villieras, Abdelkader Bengueddach, and Peter G Weidler. « The Synthesis of Mcm-41 Nanomaterial from Algerian Bentonite: The Effect of the Mineral Phase Contents of Clay on the Structure Properties of Mcm-41 ». *Comptes Rendus Chimie* 17, no. 1 (2014): 1-6.
- [37] – Benguella B. « Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution » Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen-Algérie, 2009.
- [38] – Zhou Z. ET Gunter W. D., « The nature of the surface charge of kaolinite », *Clays and Clay mineral*, Vol 40, N° 3, pp. 365-368, 1992.
- [39] – Tombàcz E., Libor Z., Illés E., Majzik A. et Klumpp E., « the role of reactive surface sites and complexation by humicacids in the interaction of clay mineral and ironoxide particules », *Organic Geochemistry*, Vol. 35, pp. 257-267, 2004.
- [40] – Y. H. SHEN, « Removal of phenol from water by adsorption-flocculation using organo-bentonite ». *Water research* 36, 1107-1114, 2002.
- [41] – B. Meroufel, « Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles kaolin, racines de calotropis procera et noyaux de dattes », Thèse de Doctorat. Université de Lorraine, 2015.
- [42] – McCusker, L., F. Liebau, et al. (2001). « Nomenclature of structural and composition characteristics of ordered microporous and mesoporous material within organic hosts (IUPAC Recommendations 2001) » *Pure and Applied Chemistry* 73(2) : 381-394.
- [43] – Kresge, C., et al., « Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* », 1992. **359**(6397) : p. 710-712.
- [44] – Adjdir, M., T. Ali-Dahmane, et al. (2009). « The synthesis of Al-MCM-41 from volcanic clay—A low-cost Al and Si source ». *Applied Clay Science* 46(2): 185-189.
- [45] – M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* 1999, 397, 681 – 684.
- [46] – K. Cassier, T. Linssen, M. Benjelloun, K. Schrijnemakers, P. Van Der Voort, P. Cool, E. F. Vansant, *Chem. Mater.* 14 (2002) 2317-2324.
- [47] – S. L. Suib, *Zeolitic and Layered Materials*, *Chem. Rev.* 93 (1993) 803.
- [48] – K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* 51 (1985) 603.

- [49] – V. Antochshuk, M. Jaroniec, *Chem. Commun.* 2002, 258 – 259
- [50] – IUPAC, *Manual Of Symbols and Terminology, Appendix 2, Colloid and Surface Chemistry, Pure Appl. Chem.* 1972, 31, 578
- [51] – E.M Flanigen..., *Molecular-Sieve Zeolite Technology-The 1st 25 Years, Pure Applied Chem*, 52 (1980) 2191.
- [52] – 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. Shepper d, S. B. Mccullen, J.B.Higgins, and J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* V114, (1992), 10834.
- [53] – Adjdir, M. (2010). « Synthesis of mesoporous nanomaterials from natural sources as low-cost nano technology », Karlsruhe, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Diss., 2010.
- [54] – Caroline RONDEI, Thèse de doctorat, l'université de Toulouse, la France, 2009.
- [55] – Sehmi Abdelghani, Benaissa Mohamed Rafik « Complexation in situ d'un métal dans un nanomatériau Application à la réaction de condensation de Knoevenagel ». Mémoire Master, université Saida- 2017, P 7.
- [56] – Y. Liu, W. Zhang, T.J. Pinnavaia. *Angew, Chem, Int. Ed* 40 (2001) 1255.
- [57] – Wooley, A, R. Symes, A. Clark « Encyclopédie des minéraux » (1985).
- [58] – Yang, P., S. Gai, et al. (2012). "Functionalized mesoporous silica materials for controlled drug delivery." *Chemical Society Reviews* 41(9): 3679-3698.
- [59] – Kim, JM, Kwak, JH, Jun, S., et Ryoo, R. (1995). Échange d'ions et stabilité thermique du MCM-41. *The Journal of Physical Chemistry*, 99 (45), 16742-16747.
- [60] – LUECHINGER, Marco, FRUNZ, Lukas, PIRNGRUBER, Gerhard D., et al. Une explication mécaniste de la formation de MCM-41 de haute qualité avec une stabilité hydrothermale élevée. *Matériaux microporeux et méso poreux*, 2003, vol. 64, n ° 1-3, p. 203-211.
- [61] – MAYORAZ, Eddy, GUO, Jin et WU, Charles Yimin. Saisie de texte indépendante de l'application pour un affichage tactile. Brevet américain n ° 7 057 607, 6 juin 2006.
- [62] – Johnson, ER, Keinan, S., Mori-Sánchez, P., Contreras-García, J., Cohen, AJ, et Yang, W. (2010). Révéler les interactions non covalentes. *Journal de l'American Chemical Society*, 132 (18), 6498–6506.

- [63] – ALI-DAHMANE, T., BRAHMI, L., HAMACHA, R., et al. « Synthesis of MCM-41 nanomaterial from Algerian bentonite: influence of synthesis pH ». *Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 2017, vol. 9, no 2, p. 636-649.
- [64] – GALARNEAU, Anne, DI RENZO, Francesco, FAJULA, François, et al. Cinétique de formation des mésophases de silice à base de micelles surveillée par résonance paramagnétique électronique. *Journal of colloid and interface science*, 1998, vol. 201, no 2, p. 105-117.
- [65] – AMENTO, Edward P. et BECK, L. Steven. Method of predisposing mammals to accelerated tissue repair. U.S. Patent No 5,108,989, 28 avr. 1992.
- [66] – D. Huo, S. Bailey, Richard S. Garfein, and Lawrence J. Ouellet « Changes in the Sharing of Drug Injection Equipment among Street-Recruited Injection Drug Users in Chicago, Illinois, 1994–1996 », 40: 63–76, 2005.
- [67] – Yanagisawa, T., T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, Bull. Chem. Soc et al. (1990). « The preparation of alkyl tri methyl ammonium–kaneinite complexes and their conversion to microporous smaterials ». *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 63(4) : 988-992.
- [68] – Cheng, C.-F., H. He, et al. (1995). « Crystal morphology supports the liquid crystal formation mechanism for the mesoporous molecular sieve MCM-41 ». *Chemical physics letters* 244(1) : 117-120.
- [69] – Davis, M. E., C.-Y. Chen, et al. (1994). « Synthesis of (alumino) silicate material susing organic molecules and self-assembled organic aggregates as structure-directing agents ». *MRS Proceedings*, Cambridge UnivPress.
- [70] – Gallis, K., J. Araujo, et al. (1999). « The use of mesoporous silica in liquid chromatography ». *Advanced Materials* 11(17) : 1452-1455.
- [71] – Glinka, C., J. Nicol, et al. (1995). *Advances in Porous Materials. Mater. Res. Proc.*, Materials Research Society: Pittsburgh, PA.
- [72] – Frank Hoffmann, Maximilian Cornelius, Jürgen Morell, and Michael Fröba «Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials » 2006, 45, 3216 – 3251.
- [73] – Øye, G., J. Sjöblom, et al. (2001). « Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range ». *Advances in colloid and interface science* 89: 439-466.

- [74] – Tadros, T. F. (2006). Applied surfactants: principles and applications, John Wiley & Sons.
- [75] – Besson, S., T. Gacoin, et al. (2003). « Phase diagram for mesoporous CTAB–silica films prepared under dynamic conditions » *Journal of Materials Chemistry* 13(2) : 404-409.
- [76] – Akira Taguchi, Ferdi Schueth « Ordered mesoporous materials in catalysis ». *Microporous and Mesoporous Materials* 77 (2005) 1–45.
- [77] – A. Benhamou, M. Baudu, Z. Derriche, J.P. Basly « Aqueous heavy metals removal on amine-functionalized Si-MCM-41 and Si-MCM-48 » *JOHM*, 171 (2009) 1001–1008.
- [78] – Hideki YOKOI, Tetsuya MIZUMOTO, Masafumi SHIMIZU, Naoki FUTAKUCHI, Noriaki KAIDA and Yoshiaki NAKANO « Direct Bonding between Quaternary Compound Semiconductor and Garnet Crystals for Integrated Optical Isolator » Vol. 38 (1999) pp. 195–197.
- [79] – Teeli Rafiq Ahmad, Ganie Showkat Ahmad, Dar Mohd Shahjahan, Raja Waseem, Yadav Surender Singh. « Antioxidant Activity of Extracts of Euphorbia Hirta Leaves », P. 199. V. 11. N. 1. 2018.
- [80] – Wai-Yeung Wong, Xing-Zhu Wang, Ze He, Kwok-Kwan Chan, Aleksandra B. Djurišić, Kai-Yin Cheung, Cho-Tung Yip, Alan Man-Ching Ng, Yan Yan Xi, Chris S. K. Mak, and Wai-Kin Chan. « Tuning the Absorption, Charge Transport Properties, and Solar Cell Efficiency with the Number of Thiophene Rings in Platinum-Containing Poly(aryleneethynylene)s ». 2007, 129, 14372-14380.
- [81] – Dapurkar, SE, Badamali, SK et Selyam, P. (2001). « Oxydes Métalliques Nanométriques dans les Méso-pores des silicates MCM-41 et MCM-48 ». *Catalysis Today*. 63(1-3), 63-68.
- [82] – Coradin, T. Nassif, N. Livage, J. « Composite silice-alginate pour micro-encapsulation. *Microbiologie appliquée et biotechnologie* ». 2003, vol. 61, no 5-6, p. 429-434.
- [83] – Choudary, B., M. L. Kantam, et al. (1999). « Knoevenagel and aldol condensations catalysed by a new diamino-functionalised mesoporous material ». *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 142(3): 361-365.

- [84] – Lwowski, W. and A.R. Katritzky, « Comprehensive heterocyclic chemistry: the structure, reactions, synthesis and uses of heterocyclic compounds »; [in 8 volumes]. 1984 : Pergamon press.
- [85] – Sehmi Abdelghani Benaissa Mohamed Rafik. « Complexation in situ d'un métal dans un nanomatériau : application à la réaction de condensation de Knoevenagel ». Université Dr Moulay Taher –SAIDA- p.24 (2017).
- [86] – L'argile c'est sain et malin. Top santé. Alix le liefdelcours. Le duc édition. P.16-17(2003).
- [87] – Martinand. E. Raymond. Ln Gruber. « 40 expériences illustrées de chimie générale et organique. De boeck supérieur ». 2012. Bruxelles. P.26.
- [88] – Adjdir, M., T. Ali-Dahmane, and P.G. Weidler, « The structural comparison between Al-MCM-41 and B-MCM-41 ». Comptes Rendus Chimie, 2009. **12**(6) : p. 793-800.
- [89] – M. Aissat. S. Hamouda. N. bettahart B. J. Abu Tarboush « Caractérisation and applicaton of ceramic membranes perpared from algerian kaolin », Cerâmica, vol 65, n° 376, décembre 2019, p. 554-561(ISSN 0366-6913, DOI 10.1590/0366-69132019653762671, lire en ligne [archive], consulté le 27 novembre 2019).
- [90] – Kinel. M. Meleh. M. Vreced. F « Study of physico chemical parameter saffecting the release of declofenac sodium from lipophilic, matrix tablets » ; acta ChimSloy 51. 2004. 409-425.
- [91] – Bright, D., « The crystal structure of Os₄O₄(CO)₁₂ ». Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications, 1970(18): p. 1169-1170.
- [92] – S. Mukamel « Multidimensional Femtosecond Correlation Spectroscopies of Electronic and vibrational Excitations », Annal Review of Physics and chemistry, vol. 51. 2000, p. 691
- [93] – Organisation Mondiale de la santé, « The AnatomicalTherapeuticChemical Classification System WithDefined Daily Doses (ATC/DDD) » [archive], sur who.int (consulté le 13 janvier 2020).
- [94] – M. Hesse, B. Meier, B. Zeeh, « Méthodes Spectroscopiques pour la Chimie Oragnique », Edition Masson 1997.
- [95] – Annuaires économique des wilayas pdf.
- [96] – INVEST in Algérie. La wilaya de Saida pdf.

Référence bibliographique

[97] – Bessix, A., « Incinération et co-incinération des boues ». Environnement & technique, 1998(182) : p. 37-42.

[98] – Frenay, J., « Leaching of oxidized zinc ores in various media ». Hydrometallurgy, 1985. **15**(2): p. 243-253.

[99] - Clippel.F, A. H harkiolakis et al (2010), « molecular sieve properties of mesoporous silica withinter porous nanocarbon », Chemical Communication ,46(6), p 928-930.