

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET  
POPULAIRE**

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE DR MOULAY TAHAR DE  
SAIDA**



**Faculté des sciences  
Département de chimie**

**Mémoire de Master  
Spécialité : Chimie**

**Option : Chimie Inorganique et environnement**

**Thème**

**Identification d'une argile locale « Saïdite »  
application dans la synthèse de nanocomposite**

**Présentées par : Mokhtari Mustapha**

**Soutenu le 16/06/2015**

**Devant le jury composé de :**

<b>Président de jury</b>	<b>Mr</b>	<b>Kaid. M</b>
<b>Examineur</b>	<b>Mr</b>	<b>Boudinar.M</b>
<b>Examineur</b>	<b>Mr</b>	<b>Medjahed. B</b>
<b>Rapporteur</b>	<b>Mr</b>	<b>Adjdir. M</b>

**Année universitaire 2014/2015**

# Remerciement

*Avant tous nous tenons à remercier " Allah " .*

*A travers ce modeste travail, nous tenons à remercier  
vivement notre rapporteur Mr Adjdir.M . Pour  
L'intéressante documentation qu'il a mise à notre disposition,  
pour ses conseils précieux et pour toutes les commodités et  
l'assistance qu'il nous a apportées durant notre étude et  
réalisation de ce travail.*

*Nos remerciements les plus vifs s'adressent aussi aux  
monsieurs le président Mr Kaid.M et les membres de jury Mr  
Boudinar .M et Mr Medjahed. B d'avoir accepté d'examiner et  
d'évaluer notre travail. et Nos remerciements Mr Bendedach K .*

*Nous exprimons également notre gratitude à tous les  
enseignants qui ont collaboré à notre formation depuis notre  
premier cycle d'étude jusqu'à la fin de notre cycle universitaire.*

*Et enfin, que nos chers parents et familles.*

# Dédicace

*Dieu me suffit, quel excellent protecteur*

*Je dédie ce modeste travail à :*

- *A l'âme de ma mère qui a été toujours dans mon cœur.*
- *A mon père pour soutenir et m'encourager.*
- *Mes très chers frères.*
- *Toute ma famille (Mokhtari, Lakhache).*
- *Mes amies surtout Belgacem abdelkrim ;Lakhache fatima ;Righi Nacéra, ouled kadda Hafida ; Ali chrif ;Najo ; A. Almaza ; Abbou belahoual ;Ayoub; lakhache mohamed el-hadi ; Megherbi, et toute la promotion chimie inorganique.*

**Mokhtari Mustapha**

## Table des matières :

<i>Abréviations</i> .....	vi
Liste des figures.....	vii
Liste des tableaux.....	viii
Introduction Générale.....	2
Chapitre I. Bibliographie.....	4
I. 1. Introduction.....	4
I. 2. Matériaux mésoporeux.....	5
I. 3. Propriétés d'agent tensio-actif et de micelles .....	7
I. 3. 1. Introduction .....	7
I. 4. Paramètres de synthèse des matériaux mésoporeux.....	8
I. 4. 1. principes de la synthèse.....	8
I. 5. Les mécanismes de formation de MCM-41 .....	8
I. 5. 1. Mécanisme de Beck et al, (1992) .....	8
I. 5. 2. Mécanisme Micelle Templated Structure (MTS) (1998) .....	9
I. 6. Application de MCM-41.....	10
I. 6. 1. MCM-41 pour l'adsorption des métaux lourds.....	10
I. 6. 2. MCM-41 comme adsorbant.....	11
I. 7. Applications de la MCM-41 dans la catalyse.....	11
I. 7. 1. MCM-41 comme support catalytique.....	11
I. 7. 2. Catalyseur acide .....	11
I. 7. 3. Catalyseur basique .....	13
I. 7. 4. Catalyseur redox.....	13
I. 7. 5. Catalyseurs basiques hétérogènes.....	13
I. 8. Argile.....	14
I. 8. 1. Feuillet.....	14
I. 8. 2. Couche.....	14
I. 8. 2. 1. Composition d'une couche tétraédrique .....	15
I. 8. 2. 2. Composition d'une couche octaédrique.....	16
I. 8. 3. Classification des argiles.....	16
I. 8. 4. Application des bentonites.....	18
I. 8. 4. 1. Composition des oxydes de différentes argiles.....	19
Chapitre II. Technique d'analyse.....	21
II. 1. Caractérisation des échantillons.....	21

<b>II. 2. Diffraction des rayons X (DRX) .....</b>	<b>21</b>
<b>II. 3. Dispersif fluorescence X (XRF) .....</b>	<b>22</b>
<b>II. 4. Adsorption de l'Azote A77K.....</b>	<b>22</b>
<b>II. 4. 1. L'isotherme d'adsorption/désorption.....</b>	<b>23</b>
<b>II. 4. 2. Classification des hystérèses d'adsorption/désorption. ....</b>	<b>25</b>
<b>II. 4. 3. Méthode B.E.T.....</b>	<b>25</b>
<b>II. 4. 4. La surface spécifique (Méthode BET) .....</b>	<b>26</b>
<b>II. 4. 5. Le volume mésoporeux (<math>V_{més0}</math>) .....</b>	<b>27</b>
<b>II. 4. 6. Diamètre des pores .....</b>	<b>27</b>
<b>II. 4. 4. L'épaisseur des parois.....</b>	<b>28</b>
<b>II. 5. Spectroscopie par torche à plasma (ICP-AES atomic emission spectrometry).....</b>	<b>29</b>
<b>II. 5 .1.Principe.....</b>	<b>29</b>
<b>II. 6. Microscopie électronique à balayage.....</b>	<b>29</b>
<b>Chapitre III. Partie expérimentale.....</b>	<b>31</b>
<b>III. 1. Argiles.....</b>	<b>31</b>
<b>a)Gisement de Sidi Aissa (SA1 et SA2) .....</b>	<b>31</b>
<b>b) Gisement Ben-Adouan (Bn) .....</b>	<b>32</b>
<b>c) Gisement de Boukhors (B2) .....</b>	<b>33</b>
<b>III. 2. Réactifs et matériaux utilisé.....</b>	<b>34</b>
<b>III. 2. 2. Introduction.....</b>	<b>34</b>
<b>III. 2. 2. 1. Extraction de silice, d'aluminium et de fer de quatre différentes argiles de Saïda.....</b>	<b>34</b>
<b>III. 2. 2. 1. Synthèse de Fe-Al-MCM-41.....</b>	<b>34</b>
<b>Chapitre IV. Résultat et discussion.....</b>	<b>37</b>
<b>IV. 1. Diffraction des rayons X des différentes argiles de Saïda.....</b>	<b>37</b>
<b>IV. 2. Composition chimique de surnageant des argiles Saïdite et l'argile de Maghnia... </b>	<b>42</b>
<b>IV. 3. Diffraction des rayons X des nanomatériaux issus des différentes argiles de Saïda.</b>	<b>46</b>
<b>IV. 4 N<sub>2</sub> adsorption-désorption isotherme du nanocomposite de la Saïdite Bn.....</b>	<b>51</b>
<b>IV. 5. Microscope Electronique à balayage du nanocomposite de la Saïdite Bn.....</b>	<b>53</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>55</b>
<b>Références.....</b>	<b>57</b>

## *Abréviations*

**IUPAC:** Union International de Chimie Pure et Appliquée.

**$\Phi$ :** Diamètre de pore.

**ZSM-5 ;  $\Omega$ ,  $\beta$ :** Ce sont des Zéolithes

**MCM:** Mobil Composition Matter.

**M41S:** Famille des MCM

**HMS:** Hexagonal Mesoporous Silica.

**SBA:** Santa Barbara Amorphous.

**MSU:** Michigan State University.

**TEOS:** Tétraéthylorthosilicate.

**TMOS:** Tétraméthylorthosilicate.

**TBOS:** Tétrabutylorthosilicate.

**LCT:** Liquid Crystal Templating.

**CMC:** Concentration Micellaire Critique.

**MTS:** Micelle Templated Structure.

**REP:** Résonance Paramagnétique Électronique.

**N-N (DMDDA):** Dimethyldodecylamine.

**DDA:** Dodecylamine.

**CTACl:** Cetyltriméthylammonium Chlorure.

**DTACl:** Dodytriméthylammonium Chlorure

**ETACl:** Ethyltriméthylammonium Chlorure

**DTBP:** Di-Tert-Butylphenol.

**TS:** Titanosilicate.

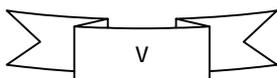
**$d_{100}$  :** Distance interréticulaire.

**$a_0$  :** Paramètre de maille.

**DRX:** Diffraction des rayons X.

**XRF:** Dispersifs rayons X fluorescence.

**BET:** Brunauer-Emmet-Teller Manométrie d'adsorption/désorption d'azote.



## Liste des figures

<b>Figure. I. 1.</b> Distributions des pores des trois classes de matériaux selon l'IUPAC .....	05
<b>Figure. I. 3.</b> Représentation schématique de MCM-41.....	06
<b>Figure. I. 4.</b> Représentation schématique d'arrangement de micelles de la MCM -41.....	06
<b>Figure. I. 5.</b> Illustration schématique du monomère-agent tensio-actif réversible.....	07
<b>Figure. I. 6.</b> Chemins possibles des mécanismes pour la formation de la MCM-41 : 1) TLC et 2) autoassemblage.....	09
<b>Figure I. 7.</b> Schématisation de la Cinétique de formation à 50°C.....	10
<b>Figure. I. 8.</b> Différents types de sites acides.....	12
<b>Figure. I. 9.</b> Représentation schématique d'une unité de maille.....	14
<b>Figure. I. 10.</b> Représentation schématique d'un phyllosilicate <b>2:1</b> .....	15
<b>Figure. II. 1.</b> Diffractogramme de rayons X de la Al-MCM-41 synthétisée.....	21
<b>Figure. II. 2.</b> Représentation schématique de l'arrangement hexagonal des canaux de l'Al-MCM-41.....	22
<b>Figure. II. 3.</b> Allure générale des isothermes de sorption.....	23
<b>Figure. II. 4.</b> Classification généralement admise de l'isotherme d'adsorption/désorption...24	
<b>Figure. II. 5.</b> Les quatre types de boucles d'hystérésis selon la classification de l'IUPA.....25	
<b>Figure. II. 6.</b> Isotherme Adsorption-Désorption type IV d'une MCM-41.....	26
<b>Figure. II. 7.</b> Courbe t-plot d'une MCM-41.....	27
<b>Figure II. 7 (a et b).</b> Double visée (axiale et radiale) Kit d'introduction téflon pour l'analyse de solutions à base d'HF.....	29
<b>Figure. III. 1a, b.</b> Photo et position satellitaire d'argile de Sidi Aissa Saïda.....	31
<b>Figure. III. 1c.</b> Photo et position satellitaire d'argile de Ben-Adouan Saïda.....	32
<b>Figure. III. 1d.</b> Photo et position satellitaire d'argile de Boukhors Saïda.....	33
<b>Figure. IV. 1.</b> Diffractogramme de rayons X d'argile de Sidi Aissa Saïda (SA1).....	38
<b>Figure. IV. 2.</b> Diffractogramme de rayons X d'argile de Sidi Aissa Saïda (SA2).....	39
<b>Figure. IV. 3.</b> Diffractogramme de rayons X d'argile Ben-Adouane Saïda (Bn).....	40
<b>Figure. IV. 4.</b> Diffractogramme de rayons X d'argile Boukhors Saïda (B2).....	41
<b>Figure. IV. 5.</b> Représentation la structure de la Nontronite.....	42
<b>Figure. IV. 6.</b> Diagrammes de XRD de la Saïdite fusionnée.....	44
<b>Figure. IV.7.</b> Diffractogramme de rayons X de Fe-Al-MCM-41 synthétisée par d'argile Ben-Adouane Saïda (Bn).....	47
<b>Figure. IV.7. a.</b> Diffractogramme de rayons-X de nanomatériau Fe-Al-MCM-41 synthétisée par d'argile Ben-Adouane Saïda (Bn).....	47

<b>Figure. IV.7. b.</b> Diffraction de rayons-X de nanoparticule $Fe_2O_3$ synthétisée par d'argile Ben-Adouane Saïda (Bn).....	47
<b>Figure IV. 8.</b> Diffraction de rayons X de Fe-Al-MCM-41 synthétisée par l'argile d'argile Boukhors Saïda (B2).....	48
<b>Figure. IV.8. a.</b> Diffraction de rayons-X de nanomatériau Fe-Al-MCM-41 synthétisée par d'argile Boukhors Saïda (B2).....	48
<b>Figure IV.8. b.</b> Diffraction de rayons-X de nanoparticule $Fe_2O_3$ synthétisée par d'argile Boukhors Saïda (B2).....	48
<b>Figure. IV. 9.</b> Diffraction de rayons X de Fe-Al-MCM-41 synthétisée par d'argile de Sidi Aissa Saïda (SA2).....	49
<b>Figure. IV.9. a.</b> Diffraction de rayons-X de nanomatériau Fe-Al-MCM-41 synthétisée par d'argile Sidi Aissa Saïda(SA2).....	49
<b>Figure. IV.9. b.</b> Diffraction de rayons-X de nanoparticule $Fe_2O_3$ synthétisée par d'argile Sidi Aissa Saïda (SA2).....	49
<b>Figure. IV. 10.</b> Diffraction de rayons-X de composite Fe-Al-MCM-41 @ $Fe_2O_3$ synthétisée par d'argile de Sidi Aissa Saïda (SA1).....	50
<b>Figure. IV.10. a.</b> Diffraction de rayons-X de nanomatériau Fe-Al-MCM-41 synthétisée par d'argile Sidi Aissa Saïda (SA1). ....	50
<b>Figure. IV.10. b.</b> Diffraction de rayons-X de nanoparticule $Fe_2O_3$ synthétisée par d'argile Sidi Aissa Saïda (SA1).....	50
<b>Figure. IV. 11.</b> Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77K du composite Fe-Al-MCM-41@ $Fe_2O_3$ de la Saïdite (Bn).....	51
<b>Figure IV. 12.</b> Distribution de diamètre de pore du composite (Bn).....	52
<b>Figure. IV. 13.</b> Microscopie Electronique à balayage du nanocomposite de la Saïdite Bn.....	53

## Liste des tableaux

<b>Tableau. I. 1.</b> Exemples de matériaux préparés faisant intervenir différents types d'interactions tensioactif/précurseur inorganique .....	07
<b>Tableau I. 2.</b> Les minéraux les plus communs dans les argiles.....	17
<b>Tableau I. 3.</b> Méthode de préparations de silice à partir de source .....	19
<b>Tableau I. 4.</b> Composition élémentaire (% poids) des sources naturelles non traitées.....	19
<b>Tableau. III. 1.</b> Position satellitaire Gisement de Sidi Aissa Saïda.....	31
<b>Tableau. III. 2.</b> Position satellitaire Gisement Ben-Adouan Saïda.....	33
<b>Tableau. III. 3.</b> Position satellitaire Gisement de Boukhors Saïda.....	33
<b>Tableau. IV. 1.</b> Composition élémentaire d'argile de Sidi Aissa Saïda (SA1) par XRF.....	38
<b>Tableau. IV. 2.</b> Composition chimiques de l'argile de Sidi Aissa Saïda (SA2) par XRF.....	39
<b>Tableau. IV. 3.</b> Composition chimiques de l'argile de Ben Adouane Saïda (Bn) par XRF...	40
<b>Tableau. IV. 4.</b> Composition chimiques de l'argile de Boukhors Saïda (B2) par XRF.....	41
<b>Tableau IV. 5.</b> Composition chimique des quatre surnageants.....	45
<b>Tableau IV. 6.</b> Caractérisation structural et textural de composite Fe-Al-MCM-41 d'argile Saïdite et Maghnia.....	53

# Introduction Générale

### Introduction Générale

Les matériaux poreux ont connu un grand développement dans les différents domaines d'application (Sherman, 1999). Parmi ces matériaux poreux, la famille M41S qui a été découvert dans le début des années 1990 par des chercheurs de Mobil. Cette famille est composé de trois matériaux MCM-41, MCM-48 et MCM-50 (Mobil Composition de la Matière) (Kresge et al., 1992;. Beck et al, 1992). Cette classe de matériau présente une distribution de taille de pores uniforme dans la région des mésopores, qui est ajustable entre 2 nm et 10 nm, une surface spécifique élevée allant jusqu'à  $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ , et un volume poreux qui peut atteindre  $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Grâce à ces propriétés intéressantes, cette famille M41S est utilisée dans la catalyse (Sayari, 1996) et dans l'adsorption (Moller et Bein, 1998). Leur utilisation à grande échelle est limitée à cause de leur coût très élevé Des chercheurs ont essayé de réduire leur prix. Plusieurs études ont proposé de convertir les cendres volantes de charbon par des procédés d'activation hydrothermiques en zéolites en utilisant des solutions alcalines (principalement de NaOH et une solution de KOH), qui sont analogues à la formation de dépôts de zéolithes naturelles volcaniques (Singer et Bergaut, 1995). La plupart des zéolithes synthétisées par cette conversion comportent une partie non converti de cendres volantes (Moreno et al., 2001). Wakihara et al. (2004). Ont introduit pour la première fois la fusion alcaline dans la synthèse des zéolithes classiques similaires à chabazite ou mordénite. Cette méthode a amélioré le taux de conversion des phases d'aluminium-silicate et a abouti à des types très intéressants de zéolites. Kumar et al. (2001) ont synthétisé une MCM-41 et une SBA-15 (Santa Barbara amorphe-15) avec respectivement une surface spécifique de  $842 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $483 \text{ m}^2/\text{g}$  à partir de cendres volantes de charbon selon la méthode de fusion. Kang a rapporté la synthèse d'Al-MCM-41 en utilisant du silicate de sodium comme source de Si et du métakaolin comme seulement source de Al (Kang et al., 2005). Dans cette contribution une nouvelle argile locale abondante à faible coût baptisé la Saïdite a été identifier et qui sera utiliser comme source à la fois de Si, d'Al et de Fe dans la synthèse des nanomatériaux, nanoparticules et nanocomposites en adoptant le processus de fusion.

# Chapitre I

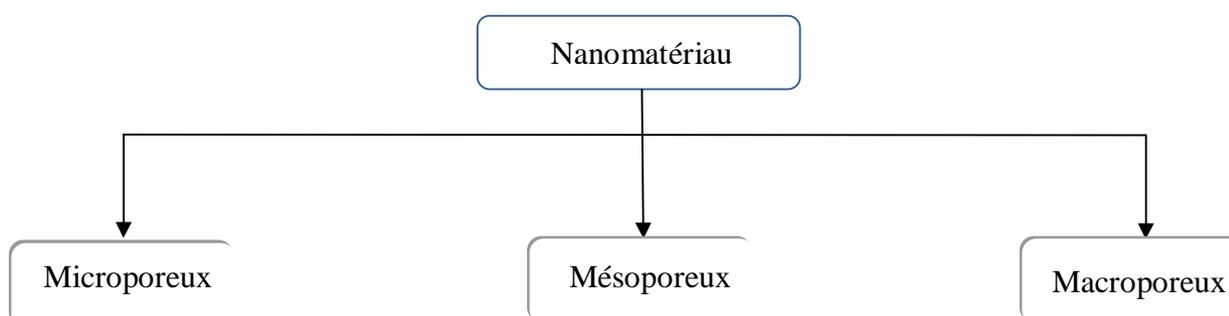
# Bibliographie

## I. Bibliographie

### I. 1. Introduction

Les matériaux poreux sont une classe de matériaux qui sont définis par leur taille de pores selon la classification de l'union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) (Sing, 1985) qui a défini trois types de matériaux selon le diamètre de leurs pores (Figure. I. 1):

- Les microporeux :  $\Phi \leq 2$  nm zéolite : ZSM-5,  $\Omega$ ,  $\beta$ , MCM-22, stilbite , chabazite mordenite.....
- Les mésoporeux :  $2 \text{ nm} < \Phi < 50$  nm M41S, SBA-x
- Les macroporeux :  $\Phi > 50$  nm céramique, gel de silice, résine



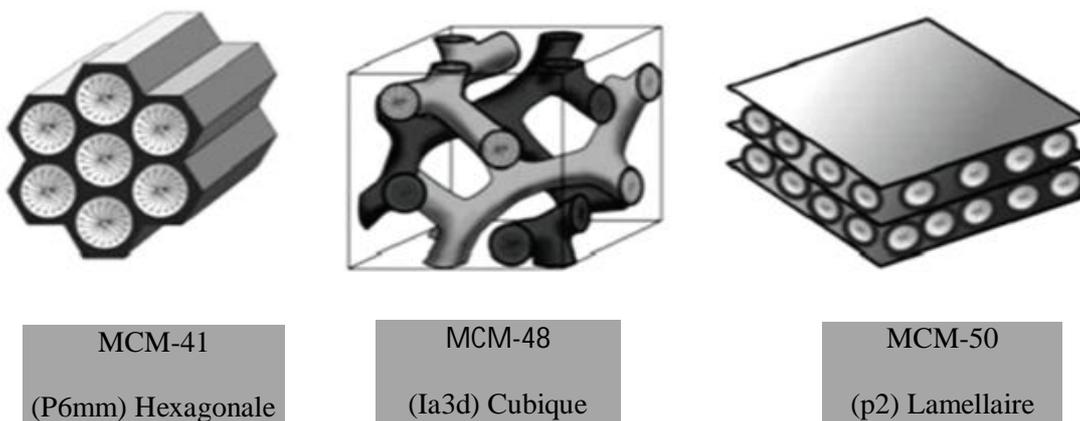
**Fig. I. 1.** Distributions des pores des trois classes de matériaux selon l'IUPAC.

Les matériaux microporeux (les zéolithes) sont à base de silice et d'aluminium, ou d'aluminophosphates. À l'opposé, les matériaux macroporeux ont des diamètres de pore supérieurs à 50 nm. Cette classe inclue notamment des silices poreuses, des verres, des gels, .....etc. Entre ces deux classes, les matériaux mésoporeux ont des diamètres de pores situés entre 2 et 50 nm. Il existe des matériaux mésoporeux à base d'oxydes métalliques, des métaux nobles, des alumines, des carbones, des polymères, et bien entendu, des silices amorphes. La classe des matériaux mésoporeux nécessitent un grand intérêt, dû à leur propriétés structurales et texturales, dans divers domaines tel que la catalyse (Ariga et al., 2012), l'adsorption (Moller and Bein, 1998), la chromatographie (Bruzzoniti et al., 2011) ....ect.

## I. 2. Matériaux mésoporeux :

La découverte d'une nouvelle famille des matériaux mésoporeux nommé M41S par les chercheurs de mobil vient de naitre en 1992(Kresge et al., 1992). Cette famille qui est composé de trois différents matériaux tel que MCM-41, MCM-48 et MCM-50 (Figure I. 2) à partir d'un agent tensioactif cationique est devenue une véritable référence. Parmi ces matériaux, le MCM-41 est le plus étudié. Il possède une symétrie 2D-hexagonale semblable à des nids d'abeilles (Hoffmann et al., 2006), ont découvert un nouveau matériau nommé la SBA-15 (Santa Barbara Amorphous -15). Ce matériau possède une symétrie 2D-hexagonale semblable à celle du MCM-41.

- ✚ MCM-41 : L'arrangement des pores est hexagonal 2D ( $p6mm$ ).
- ✚ MCM-48 : L'arrangement 3D cubique ( $Ia3d$ ).
- ✚ MCM-50 : structure lamellaire ( $p2$ ).



**Fig. I. 1.** Distributions des pores des trois classes de matériaux selon l'IUPAC.

### ➤ La structure hexagonale

C'est un assemblage alternatif de cylindres disposés parallèlement sous forme de nid d'abeilles.

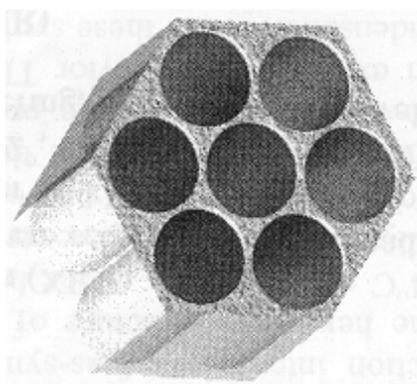
### ➤ La structure cubique

C'est un assemblage alternatif tridimensionnel de cylindres disposés cubiquement.

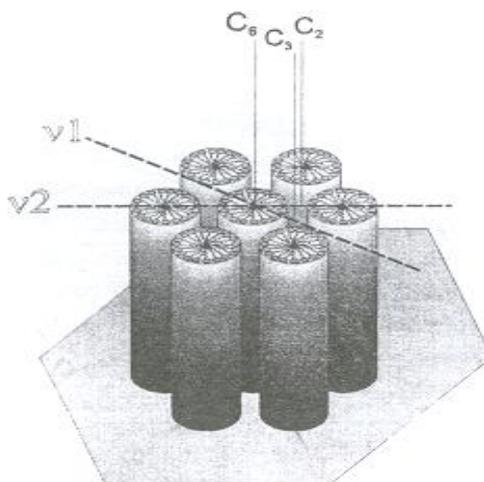
### ➤ La structure lamellaire

C'est l'alternance périodique entre les milieux aqueux et organiques pour former une structure lamellaire.

MCM-41 est l'un des membres de la famille M41S, elle présente un arrangement hexagonal des mésopores cylindriques unidimensionnels (voir les figures Figure. I. 3 et Figure. I. 4), avec le groupe spatial P6mm et de paramètre de maille  $a_0 = 2 d_{100} / \sqrt{3}$ . Les cylindres sont séparés par un mur amorphe constituée par les  $\text{SiO}_2$  pour les MCM-41 purement siliceuses (Si-MCM41) et de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  pour les Al-MCM41(Adjdir, 2010).



**Fig. I. 3.** Représentation schématique de MCM-41.

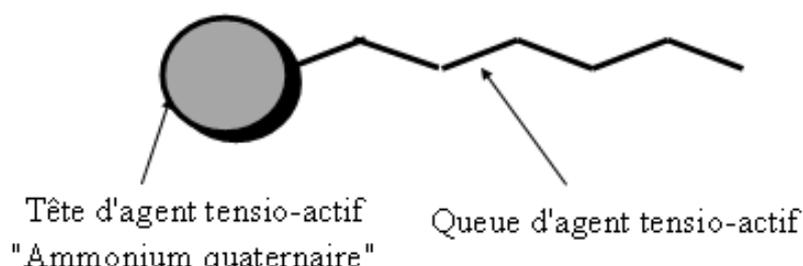


**Fig. I. 4.** Représentation schématique d'arrangement de micelles de la MCM -41.

### I. 3. Propriétés d'agent tensio-actif et de micelles

#### I. 3. 1. Introduction

Les tensioactifs sont des molécules organiques composées d'une partie hydrophile (tête polaire) et d'une partie hydrophobe constituée d'une longue chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée (Figure. I. 5).



**Fig. I. 5.** Illustration schématique du monomère-agent tensio-actif réversible (Adjdir, 2010).

Les tensioactifs sont classés en quatre grandes classes en fonction de la nature de la partie hydrophile : cationique, anionique, amphotère et non ionique. Lors de cette étude, seuls des tensioactifs non ioniques seront utilisés et principalement des tensioactifs fluorés.

**Tableau. I. 1.** Exemples de matériaux préparés faisant intervenir différents types d'interactions tensioactif/précurseur inorganique (Zimny, 2010).

Type de Tensioactif	Conditions		Exemples
	pH	TA utilisé	
Ioniques	basique	CTMACl	MCM-41 (hex) MCM-48 (cub) MCM-50 (lam)
	neutre	Sulfates	Oxydes de Mg, Al, Fe, Pb[11] (lam), de Sn et Ti (hex)
	basique	Phosphates	
	acide	CTMACl	SBA-1 (cub), SBA-2 (hex), SBA3 (hex)
	basique	Phosphates	Oxyde de Zn (lam) Alumine (lam)
Non ioniques	neutre	amine primaire	HMS
	acide	$C_m(EO)_nOH$	MSU
	Très acide	$C_m(EO)_nOH$	SBA-11 (cub), SBA-12 (hex)
		Pluronic	SBA-15 (hex) SBA-16 (cub)

## I. 4. Paramètres de synthèse des matériaux mésoporeux

### I. 4. 1. principes de la synthèse

La synthèse typique de MCM-41 exige quatre réactifs au minimum :

- un solvant (l'eau et/ou éthanol),
- un précurseur de silice tétraéthylorthosilicate (TEOS),
- tétraméthylorthosilicate (TMOS), tétrabutylorthosilicate (TBOS),
- un agent tensio-actif ionique (anionique ou cationique) ou non-chargé.

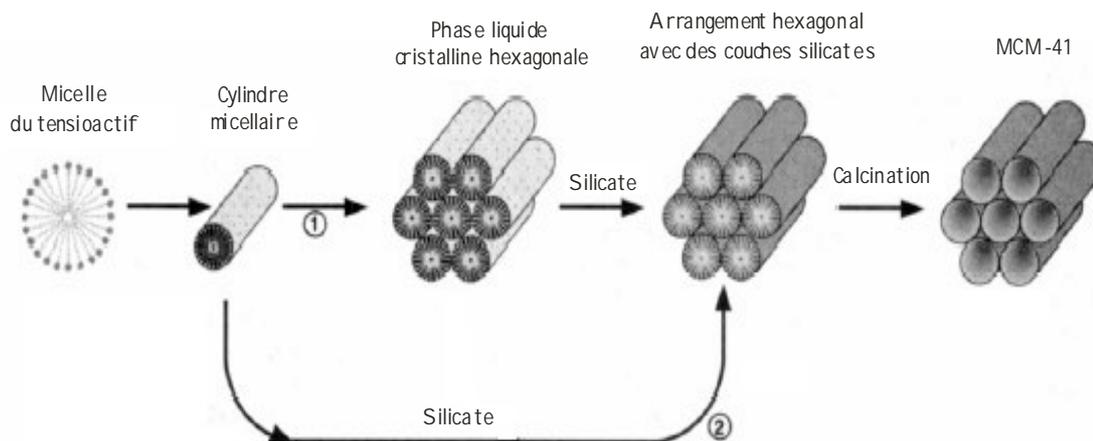
Selon le protocole, la réaction a pu se produire dans un milieu acide ou de base, avec différents rapports de silice/agent tensio-actif. Le mélange est agité, vieilli à la température ambiante et placé dans un autoclave statique pendant plusieurs heures à 100°C. Le tensio-actif est enlevé soit par calcination ou par extraction.

## I. 5. Les mécanismes de formation de MCM-41

Les matériaux mésoporeux ordonnés tels que les M41S sont généralement obtenus par plusieurs procédures de formation.

### I. 5. 1. Mécanisme de Beck et al, (1992)

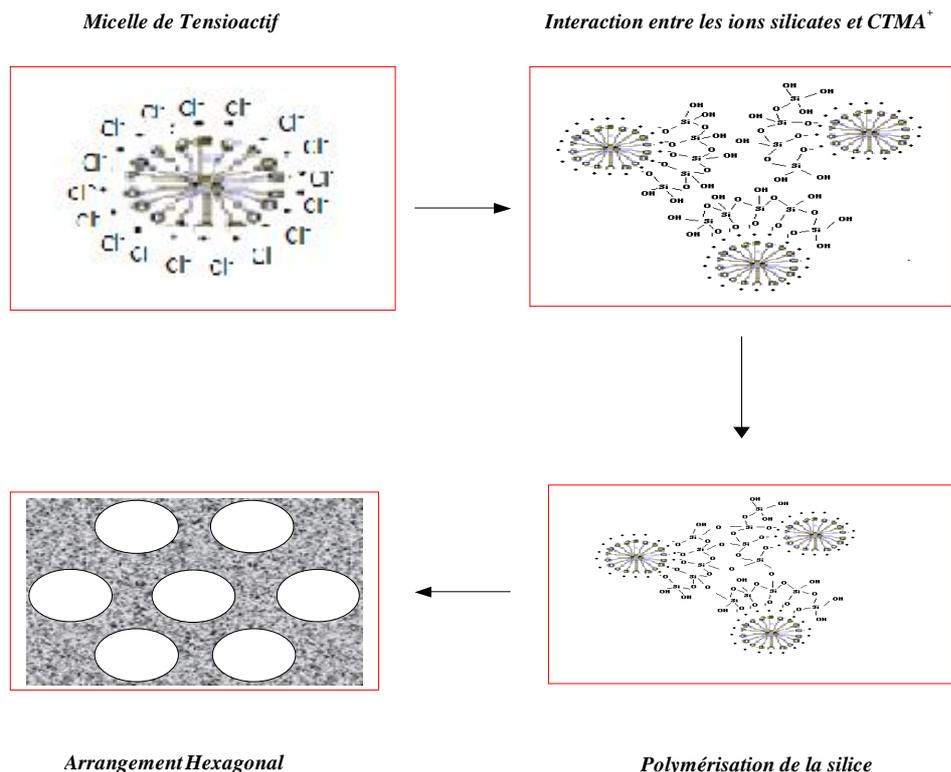
Les deux premiers ont été proposés par (Beck et al., 1992), Le premier mécanisme dit « texturation par cristaux liquides », usuellement désignés par les initiales « LCT » correspondant à l'expression anglaise "Liquid Crystal Templating". Ce mécanisme consiste en une association des molécules de tensioactif sous forme de micelles sphériques, puis cylindriques, autour desquelles se condensent les molécules de silice. Ce mécanisme implique de se placer à de hautes concentrations en tensioactif (au-delà de la concentration micellaire critique CMC). Le tensioactif joue dans ce cas un rôle de modèle moléculaire, en dehors de toute présence de précurseurs siliciques. Le deuxième mécanisme dit « autoassemblage » décrit une autoassociation des molécules de tensioactif et de précurseurs siliciques, aboutissant, pour des concentrations en tensioactif plus faibles que dans le cas du premier mécanisme, (voir Figure I. 6).



**Fig. I. 6.** Chemins possibles des mécanismes pour la formation de la MCM-41 :  
1) TLC et 2) autoassemblage (Beck et al., 1992).

### I. 5. 2. Mécanisme Micelle Templated Structure (MTS) (1998)

Une étude réalisée par (Galarneau et al., 1998) basé sur la REP (Résonance Paramagnétique Électronique) et la fluorescence signalent tous les changements dans les systèmes hybrides organiques / inorganiques. Deux étapes sont mises en évidence en couplant ces deux techniques : un échange ionique des contre ions des ammoniums quaternaires (Cl<sup>-</sup>) par des ions silicates et un allongement lent des micelles cylindriques en s'organisant pour former une phase hexagonale ordonnée, après la disparition d'une phase désordonnée. Cette dernière étape est contrôlée par la cinétique de condensation des espèces silicates, la figure. I. 7 représente le mécanisme de synthèse.



**Figure I. 7.** Schématisation de la Cinétique de formation à 50°C (Galarneau et al., 1998).

## I. 6. Application de MCM-41

### I. 6. 1. MCM-41 pour l'adsorption des métaux lourds

Les silices mésoporeuses MCM-41 et MCM-48 ont été synthétisées par la méthode de post-synthèse avec le dimethyldodecylamine N-N (DMDDA) et le dodecylamine (DDA). Ces matériaux ont été examinés pour l'adsorption de  $\text{Cd}^{2+}$ , de  $\text{Co}^{2+}$ , de  $\text{Cu}^{2+}$  et de  $\text{Pb}^{2+}$  dans le soluté. Tous les matériaux sont très efficaces dans l'adsorption à basse concentration en ions métallique. L'ordre dans la capacité d'adsorption pour les solutions simples est :  $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ . Sur les solutions mélangées de cations, l'ordre d'affinité d'adsorption est le même avec un mécanisme concurrentiel. MCM-41 et MCM-48 gonflés avec DMDDA ont plus d'affinité pour enlever les cations comparés à ce modifiés avec DDA Heidari et al. (2009). Yokoi et al. (2012) Ont greffé des ions  $\text{Fe}^{3+}$  sur des MCM-41 fonctionnalisés par un groupement amine. L'adsorption d'une série d'oxyanions (As, Cr, Se et Mo) sur ces matériaux a été étudiée. Les matériaux ont présenté une grande capacité d'adsorption de ces polluants avec des valeurs de (1,59 ; 0,99 ; 0,81 et 1,29)  $\text{mmol.g}^{-1}$  respectivement pour les éléments suivants (As, Cr, Se et Mo). Lee et al. (2005) ont préparé des MCM-41 à partir de trois tensioactifs différents (CTACl, DTACl, ETACl) qu'ils ont

fonctionnalisé ensuite par le N-[3-(triméthylsilyl) propyl]. Ces matériaux ont été testés dans l'adsorption du Cr(VI), As(V), Pb(II) et Hg(II). Les résultats obtenus montrent que les matériaux préparés à partir de l'ETACl présentent une capacité d'adsorption des polluants supérieure à celle des matériaux préparés à partir du CTACl ou du DTACl.

### **I. 6. 2. MCM-41 comme adsorbant**

La séparation des métaux précieux des mélanges complexes est difficile, mais de grande importance économique. L'adsorbant NH<sub>2</sub>-MCM-41 mésoporeux préparé en greffant des aminopropyls sur MCM-41 a avec succès adsorbé l'or et le palladium et peut être employé pour séparer ces métaux précieux des solutions complexes contenant d'autres ions métalliques tels que le cobalt, le nickel, le cuivre et le zinc. L'adsorption est rapide et la capacité de l'adsorbant pour l'or est mieux par comparaison à la plupart des adsorbants carbonés comprenant les charbons actifs (Perozo-Rondón et al., 2006).

### **I. 7. Applications de la MCM-41 dans la catalyse**

#### **I. 7. 1. MCM-41 comme support catalytique**

Les matériaux mésoporeux MCM-41, peuvent être des supports catalytiques pour plusieurs types d'applications, en greffant des espèces actives à partir des métaux nobles (Perozo-Rondón et al., 2006) ou des complexes chiraux (Dapurkar and Selvam, 2001). Les approches les plus moderne pour ces activités catalytiques sont l'adsorption des enzymes dans la MCM-41 (Chi et al., 2002), tels que le cytochrome (diamètre 30 Å), le trypsin (diamètre 38 Å) et le β- (Frunza et al., 1997), l'encapsulation des métaux complexes macrocycliques (cations métalloporphyrines); des complexes hétéropolyacides supportés sur la MCM-41 tel que l'acide 12-tungstophosphorique pour des réactions d'alkylation de l'isobutane avec 2-butène (Diaz and Balkus, 1996).

#### **I. 7. 2. Catalyseur acide**

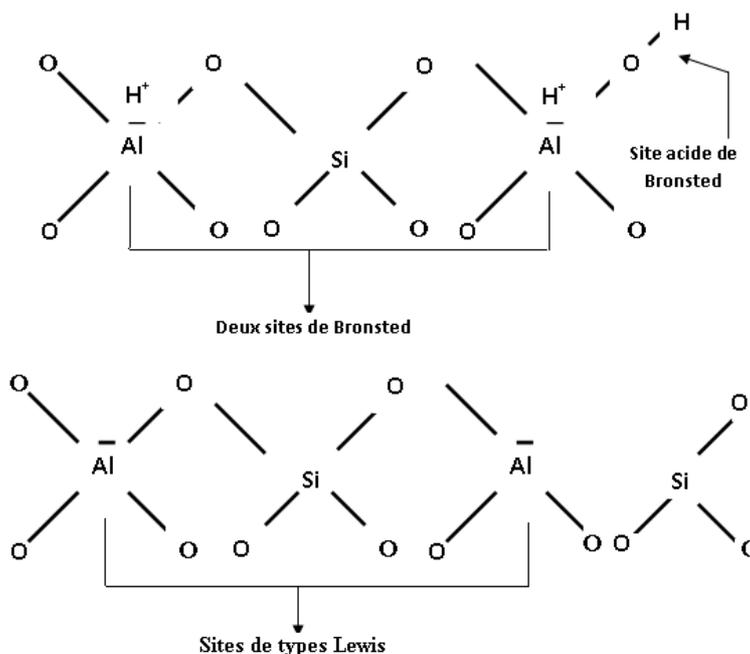
Après la découverte des matériaux mésoporeux les chercheurs se sont intéressé à leur applications dans différents types de réactions tels que le crackage (Coradin and Livage, 2003), hydrocracking (Corma et al., 1998), dégradation des polymères (Li et al., 2012), dans des réactions de déshydrogénation du cyclohexane (He et al., 2002) dans des réactions d'alkylation (Parambadath et al., 2011) et dans des réactions de déshydratation du l'isopropanol par SO<sup>2</sup>/MCM-41. Ces réactions demandent des catalyseurs acides. L'incorporation de l'aluminium peut ce faire par différents méthodes de synthèses, soit par méthode directe (Ulagappan and Rao, 1996), soit par

greffage soit par imprégnation (Tang et al., 2002). L'incorporation de l'Al dans la charpente de la silice mésoporeuse MCM-41 crée une charge qui attribue au matériau des puissances catalytiques acides. Rappelons que l'acidité des zéolites est due à la présence des différents types de sites acides à différentes forces d'acidités (Tang et al., 2002).

- Site acide forts de types Bronsted qui sont généralement des hydroxyles portés par des  $\text{AlO}_4^-$  et des groupements hydroxyles terminaux de faible acidité qui se trouve au bout des chaînes aluminosilicatées.
- Sites acides de types Lewis qui sont des sites de Bronsted déshydroxylés associées aux entités dites « extra-réseau ».

Pour les matériaux mésoporeux types Al-MCM-41, les sites acides ne diffèrent pas de ceux rencontrés dans les Zéolithes. Deux sites acides de Lewis d'acidité différente et un site acide de Bronsted.

- Sites acides de Lewis localisé sur la surface des pores.
- Sites acide de Lewis localisé sur la surface des canaux hexagonaux, comparables aux groupes hydroxyles dans les zéolithes.
- Site acide de Bronsted localisé dans les parois entre les couches aluminosiliciques (voir Figure I. 8).



**Fig. I. 8.** Différents types de sites acides.

### I. 7. 3. Catalyseur basique

La réaction de Michael (Ramachandra Rao et al., 1999) et de Claisen-schmidt (Weckhuysen et al., 2000) sont catalysées soit par des amines (Weckhuysen and Schoonheydt, 1999) ou par des solides tels que (HDTMA<sup>+</sup>) Si-MCM-41 (Smith and March, 2007) et Al-MCM-41 après la neutralisation de la charge négative par Na<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> (Dědeček et al., 2001).

### I. 7. 4. Catalyseur redox

Les matériaux mésoporeux substitués par titane tel que Ti-MCM41 et TiHMS ont eu un intérêt important (Kubota et al., 2002) à cause de leur potentiel très élevé d'oxydation des oléfines en utilisant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, les alcools tel que 2,6 di-tert-butylphenol (DTBP) et le cholestérol (Tanev et al., 1994) contrairement aux zéolithes microporeux titanosilicates tel que TS-1 et TS-2 (Ziolek et al., 2002).

### I. 7. 5. Catalyseurs basiques hétérogènes

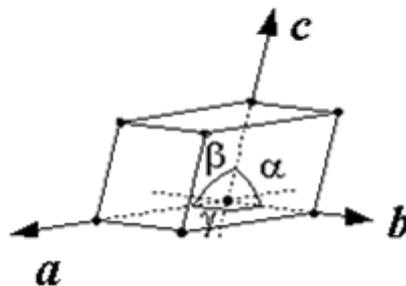
Les catalyseurs basiques hétérogènes ont l'avantage d'être facilement séparés du milieu réactionnel. En outre, elle offre la possibilité de réutiliser les matériaux solides employés comme catalyseurs du processus jusqu'à la diminution de son efficacité. Dans certains cas, la réactivation de ces solides est possible, ce qui permet leur utilisation dans de nouveaux procédés de synthèse sans aucune perte d'activité. Et dans ce domaine la plus utilisée c'est MCM-41 parce qu'elle possède plusieurs caractéristique.

## I. 8. Argile

Les argiles sont résultat du dépôt sédimentaire des roches siliceuse, par dégradation physique et mécanique suivie d'une altercation chimique. L'argile est constituée principalement de minerais à grains fins. La taille de ces grains fins est pour la plupart inférieure a deux micromètres ( $<2\mu\text{m}$ ). Ces grains fins possèdent des propriétés plastiques à des teneurs en eau appropriées et solide après séchage ou traitement au feu. Selon la nomenclature des silicates, les minerais qui constituent l'argile appartiennent au phyllosilicates (Meunier, 2005).

### I. 8.1. Feuillet

Les phyllosilicates sont caractérisés par une unité de maille. Cette unité de maille est représentée par une monocouche, ces dimensions seront déterminées dans un espace 3D. (Figure I. 9). Les dimensions **a** et **b** sont portés par le plan **X-Y** (le plan dont lequel les faces les plus larges sont orientées). La dimension **c** portée par l'axe **Z** représente l'épaisseur de la couche (Meunier, 2005).



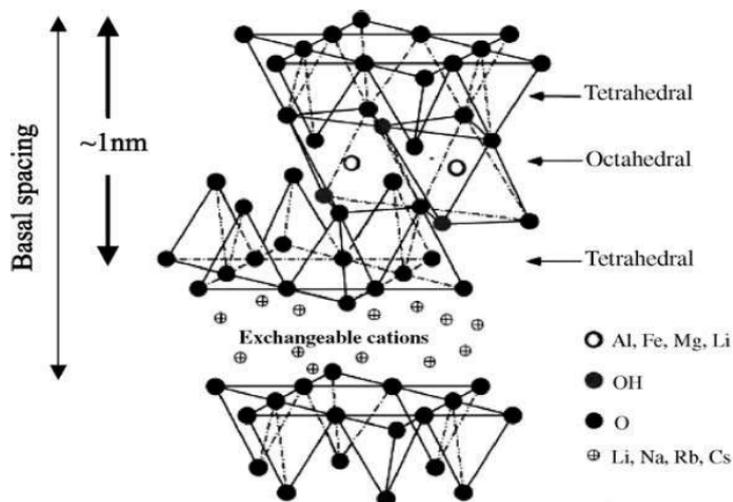
**Fig. I. 9.** Représentation schématique d'une unité de maille.

La charpente des feuillets est constitué pas les liaisons formés entre cation et anion (liaison intermédiaire liaison ionique et covalente). La longueur de ces liaison est utilisé comme référence dans le calcul de dimension de la maille. Le diamètre ionique est utilisé pour déterminer la coordination des cations. Considèrent la différence dans le diamètre ionique des différents cations, trois types de coordinations détermine le polyèdre qui forme les différents feuillets d'une structure cristalline (Meunier, 2005).

### I. 8.2. Couche

La couche tétraédrique (T) est composée principalement des silicates ou des aluminosilicates et la couche octaédrique (O) contient ( $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Ni}^{+3}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,

Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> ...) (Figure I. 10). Les couches sont formées par des liaisons cation-anion (ces liaisons varient entre ionique et covalent bonds). La longueur de ces liaisons est utilisée pour calculer les dimensions de la maille. Le diamètre ionique est utilisé pour déterminer les coordinations des cations.



**Fig. I. 10.** Représentation schématique d'un phyllosilicate 2:1.

- Coordination 4 ( $\text{SiO}_4^{4-}$  ou  $\text{AlO}_4^{5-}$  tétraèdre).
- Coordination 6 (octaèdre ou son centre est occupé par les cations  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ , dans la plupart du temps leurs sommets sont occupée par les anions  $\text{O}^{2-}$  ou  $\text{OH}^-$ ).
- Coordination 12 (dodécaèdre ou le centre est occupée par les cations possédant un diamètre large :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et ces sommets sont occupée par les anions  $\text{O}^{2-}$  de deux couche tétraèdres opposés.

### I. 8. 2. 1. Composition d'une couche tétraédrique :

Les tétraèdres  $\text{SiO}_4^{4-}$  ou  $\text{AlO}_4^{5-}$  sont liés les uns aux autres en partageant trois des quartés sommet (trois oxygènes basales, et le quatrième étant un oxygène apical). Ca veut dire qu'un anion  $\text{O}^{2-}$  est liée avec un paire de cation de type  $\text{Si}^{4+} \square \text{Si}^{4+}$  ou  $\text{Si}^{4+} \square \text{Al}^{3+}$ . Les paires cationiques  $\text{Al}^{3+} \square \text{Al}^{3+}$  est exclus (règle de Löwenstein). Ces bonds forment une maille bidimensionnelle (couche tétraédrique) qui définit les cavités hexagonal. Tous les oxygènes libres (oxygène apical) sont localisé sur le même côté du plan déterminé par les bonds d'oxygènes l'aluminium peut d'autre part remplacer jusqu'à 15% du silicium dans les couches tétraédriques.

**I. 8. 2. 2. Composition d'une couche octaédrique :**

Les octaèdres sont ajustés on face triangulaire. Ces octaèdres sont liés ensemble en partageant leurs six sommets. Dans une structure trioctaédrique chaque anion est lié avec trois cations. Ces bondes constituent une charpente de couches octaédriques (Meunier, 2005).

Lorsque deux cavités sur trois du couche octaédrique sont occupées par  $Al^{3+}$  (ou un autre ion métallique trivalent). La structure dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique (Meunier, 2005).

**I. 8. 3. Classification des argiles :**

Les argiles sont classées en trois grandes familles selon l'épaisseur des feuillets (1 :1 ou 2 :1 ou 2 :1 :1), qui correspondent à un nombre de couches d'oxygènes tétraédriques ( $Si^{4+}$ ;  $Al^{3+}$ ) et octaédriques ( $Al^{+3}$ ,  $Ni^{+3}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Na^{+}$ ,  $K^{+}$ ) (Tableau I. 2).

**Tableau I. 2.** Les minéraux les plus communs dans les argiles (Meunier, 2005)

Minéraux Dioctaédrique	Minéraux Trioctaédrique	Caractéristique des minéraux
<b>1 :1 Minéraux :</b>		
Kaolinite	<b>Serpentine</b>	Electrique charge de la couche #0
Kaolinite, dickite, macrit, halloysite (7 or 10Å)	Amesite, berthierine, chrysotile, antigorite Lizardite, cronstedtite, greenalite,...	1T+1O+Int.Sp.=7Å
<b>2 :1 Minéraux :</b>		
Pyrophyllite	<b>Talc</b>	Electrique charge de la couche =0 1T+1O+1T +Int.Sp.=9Å
<b>Smectites</b>		
Al : montmorillonite, beidellite Fe : nontronite	Mg : saponite, stevensite, hectorite	Electrique charge de la couche =-0.2 to -0.6 1T+1O+1T +Int.Sp.=10→18 Å
Vermiculites		Electrique charge de la couche = -0.6 to -0.9 1T+1O+1T +Int.Sp.=10→15 Å
Illite, glauconite		Electrique charge de la couche = -0.9 to -0.75 1T+1O+1T +Int.Sp.=10Å
<b>Micas</b>		
Al : muscovite, phengite, paragonite, Fe : celadonite	Mg-Fe : phlogopite, biotite, lepidolite	Electrique charge de la couche = -1 1T+1O+1T +Int.Sp.=10Å
Brittle micas Al : margarite, clintonite		Electrique charge de la couche = -2 1T+1O+1T +Int.Sp.=10Å
<b>2 :1 :1 minéraux</b>		
Dioctahedral chlorites Donbassite	Trioctahedral chlorites Diabantite, penninite, chamosite, Brunsvigite, clinochlore thuringite, Ripidolite, sheridanite	1T+1O+1T +Int.Sp.=14Å électrique charge variable

T : tétraédrique ; O : octaédrique ; Int.Sp : espace interne

#### I. 8. 4. Application des bentonites

Due à la variation chimique et structurale des argiles beaucoup d'applications dans des domaines extrêmement divers s'ouvrent. Néanmoins la différence dans des caractéristiques structurales et chimiques ne peut pas affecter son utilisation comme précurseurs de silicium et d'aluminium dans les synthés des nanomatériaux microporeux ou mésoporeux. Le contrôle de la température et du temps de fusion peut résoudre ce problème et augmenter le rendement de silicium et d'aluminium dans le supernatant. Beaucoup de travaux sont concentrés sur l'utilisation des déchets comme précurseur pour remplacer les réactifs de laboratoire. Cependant, des recherches très limitées sont concentrées sur l'utilisation des minerais naturels comme précurseurs de silicium et d'aluminium pour les utiliser ultérieurement dans l'industrie. Kang et al. (2005) ont adopté deux processus consécutifs pour l'extraction uniquement de l'aluminium. En premier lieu, ils ont activés le Kaolin à 750 °C en metakaolin (phase moins stable), ensuite, ils ont fusionnés le metakaolin et l'hydroxyde de sodium à 550 °C. Sanhueza et al. (2006) ont rapporté l'utilisation de la diatomite et du pumicite. Dans le cas de la diatomite.  $\text{NaAlO}_2$  a été employé pour la justement de rapport Si/Al. Cependant, Wu et al. (2007) ont utilisé la fusion à 820°C en ajoutant au microcline du carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) pour extraite de silicium et d'aluminium. Récemment, Adjdir et al. (2009) ont rapporté pour la première fois l'utilisation d'une bentonite sodée appelée Volclay en tant que source de silicium et d'aluminium. Ils ont adopté la fusion alcaline et le traitement par l'eau de l'argile fondue.

Yang et al. (2010) ont réutilisé le procédé adopté par (Adjdir et al., 2009) sur la bentonite de chine pour extraite le silicium et l'aluminium. Ils ont également utilisés des minerais d'attapulгите comme source d'aluminium et de sodium. Ali-dahmane et al. (2014) ont rapporté l'impact de l'effet de la fusion alcaline sur les teneures des différentes phases minérales de la bentonite Algérienne sur les propriétés structurale du nanomatériaux. Adjdir et al. (2015) ont amélioré les paramètres de synthèse pour obtenir une quantité en gramme très élevé du nanomatériau.

Ces différents travaux sont consignés sur le Tableau I. 3.

**Tableau I. 3.** Méthode de préparations de silice à partir de source :

Chercheurs	Méthode	Source utilisé
Kang et al. (2005)	Activation thermique à 850°C	Kaolin
Sanhueza et al. (2006)	-	Diatomite et pumicite
Wu et al. (2007)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +traitement thermique à 820°C	Microcline
Adjdir et al. (2009)	NaOH +traitement thermique à 550°C	Volclay
Yang et al. (2010a)	NaOH +traitement thermique à 550°C	Bentonite de la Chine
Yang et al. (2010b)	Lixiviation à l'acide et traitement thermique à 80°C	Attapulгите
Ali-dahmane et al. (2014)	NaOH +traitement thermique à 550°C	Bentonite Algérienne
Adjdir et al. (2015)	NaOH +traitement thermique à 550°C/ 1 :8	Bentonite Algérienne

#### I. 8. 4. 1. Composition des oxydes de différentes argiles :

Le Tableau I. 4 résume les compositions chimiques de différentes sources naturelles. Les compositions élémentaires varient selon les conditions géologiques. En conséquence, les compositions chimiques du surnageant varient.

**Tableau I. 4.** Composition élémentaire (% poids) des sources naturelles non traitées.

Auteur	Source	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Kang et al. (2005)	Kaolin	52.0	45.0	0.2	0.1	0.5
Sanhueza et al. (2006)	Diatomite	93.4	4.0	0.4	0.2	0.9
	Pumicite	74.5	14.3	4.1	4.4	1.2
Wu et al. (2007)	Microcline	65.0	16.4	0.9	13.8	0.7
Adjdir et al. (2009)	Volclay	56.5	18.6	0.9	13.8	0.7
Yang et al. (2010a)	Bentonite de la Chine	66.5	8.3	1.9	0.5	3.6
Yang et al. (2010b)	Attapulгите	53.6	7.5	0.1	0.5	2.7
Ali-dahmane et al. (2014)	Bentonite Algérienne rapport 1 :4	60.5	18.6	1.2	0.9	2.3
Adjdir et al. (2015)	Bentonite Algérienne rapport 1 :8	60.5	18.6	1.2	0.9	2.3

# Chapitre II

## Technique d'analyse

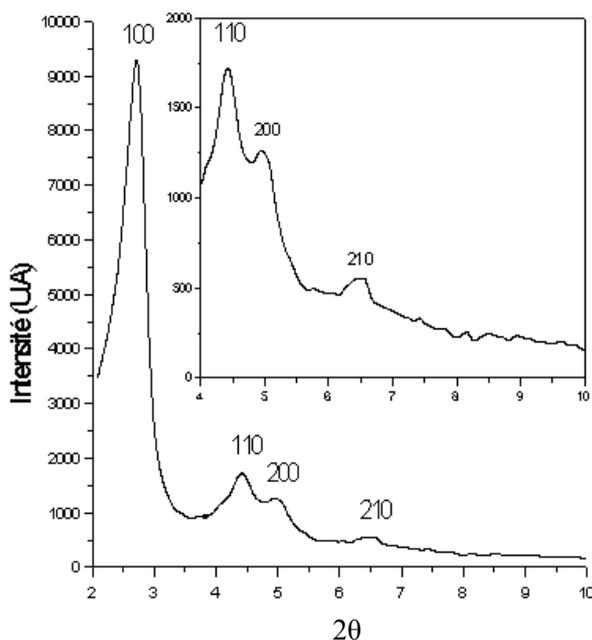
## II. Technique d'analyse

### II. 1. Caractérisation des échantillons

Il est bien évident de caractériser la structure et la texture des solides synthétisés par différents techniques tels que la diffraction des rayons X, dispersif fluorescence X (XRF), adsorption d'azote à 77K, et le microscope électronique à balayage pour éclaircir les côtés sombres de ces matériaux tel que leur mécanisme de synthèse et de nous permettre de développer ces matériaux mésoporeux pour les applications catalytiques.

### II. 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 (Beck et al., 1992). La figure. II. 1 représente un spectre théorique de diffraction des rayons X d'une MCM41 purement silicique Aluminique.



**Fig. II. 1.** Diffractogramme de rayons X de la Al-MCM-41 synthétisée (Beck et al., 1992)

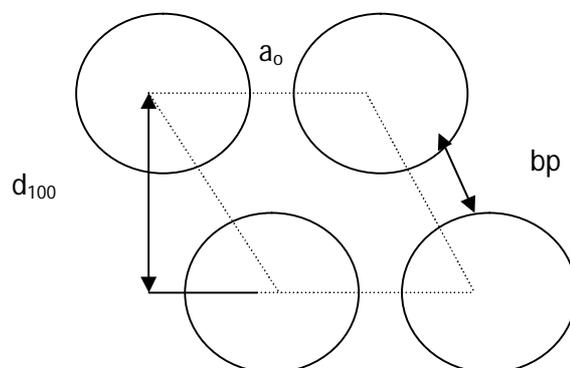
La Al-MCM-41 est caractérisée par un pic le plus intense de diffraction à  $2\theta = 2^\circ$  (Kresge et al., 1992) pour la réflexion hkl (100) et des pics moins intenses compris entre  $2\theta$  [4.5°- 6.5°] qui correspondent aux réflexions interréticulaires (110), (200) et (210) qui témoignent d'une meilleure structure. Le paramètre de maille  $a_0$  est calculé par la relation suivante (figure. II. 2).

$$a_0 = 2/(3)^{1/2}d_{100}$$

$d_{100}$  = Distance interréticulaire

$a_0$  = Paramètre de maille

$bp$  = Epaisseur des parois



**Fig. II. 2.** Représentation schématique de l'arrangement hexagonal des canaux de l'Al-MCM-41.

### II. 3. Dispersif fluorescence X (XRF)

Dispersif fluorescence X (XRF) est l'un des deux types de fluorescence X instrumentation utilisé pour les applications d'analyse élémentaire. Cette méthode est considérée comme non destructive. Dans spectromètres XRF, l'ensemble des éléments de l'échantillon sont excités simultanément (Si, Al, Fe...). Les différents énergies du rayonnement caractéristique émise par l'échantillon sont diffractés dans des directions différents par un cristal d'analyse ou monochromètre (similaire à l'action d'un prisme). En plaçant le détecteur à un certain angle, l'intensité d'onde des rayons X à certaine longueur peut être mesurée (Van Grieken and Markowicz, 2001) .

### II. 4. Adsorption de l'Azote A77K

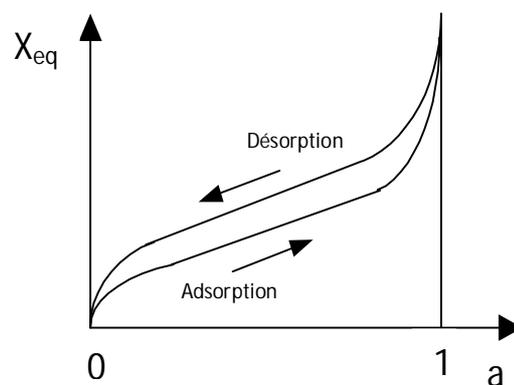
Cette technique est nécessaire, elle nous permet de déterminer la surface spécifique, le volume poreux, le diamètre des pores et l'épaisseur des parois. Elle est basée sur l'adsorption et désorption d'une quantité bien précise de gaz inerte ( $N_2$ ) sur le solide, (voir figure II. 3).

Le dégazage est une étape nécessaire réalisée à une température de  $200^\circ\text{C}$  pendant 24 heures sous vide poussé, elle nous permet d'éliminer les molécules d'eau et le  $\text{CO}_2$  présents dans les échantillons. Les produits à analyser sont introduits dans des tubes reliés par une vanne qui contrôle le vide et le gaz.

### II. 4. 1. L'isotherme d'adsorption/désorption

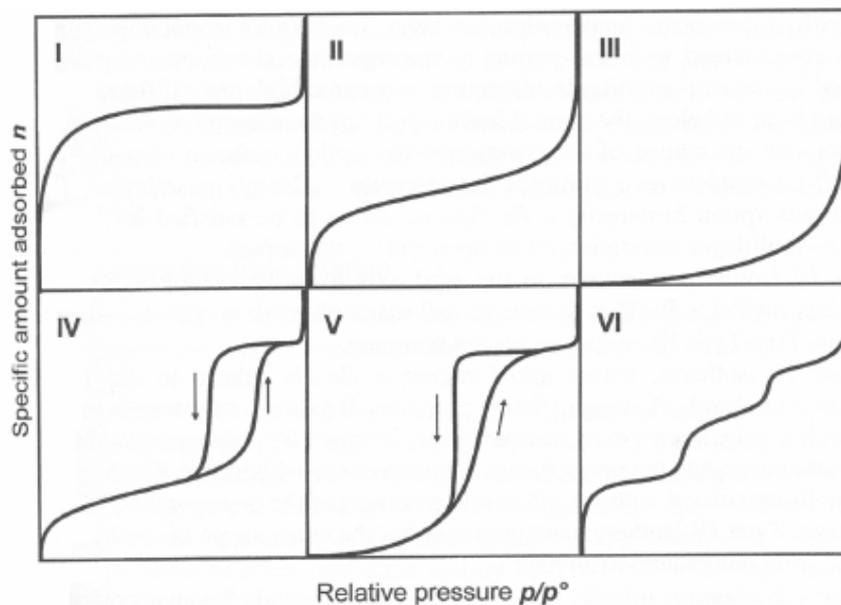
La condensation capillaire s'accompagne d'une hystérèse : les phénomènes d'adsorption et de désorption se font généralement hors équilibre, lorsque le système est dans un état métastable (ceci est plus vrai pour l'adsorption que pour la désorption). L'état d'équilibre serait un état les deux. De plus l'hystérèse peut être directement liée à la forme des pores (bouteilles) ou à la structuration des pores (interconnexions).

A des pressions relatives au-delà de 0.3 (pression relative à laquelle la monocouche est souvent complète). De Boer (1958) a identifié 4 types d'hystérèse qu'il a corrélé à différentes formes de pores.



**Fig. II. 3.** Allure générale des isothermes de sorption.

L'isotherme d'adsorption a été reprise de manière plus précise par l'IUPAC qui a établi six types différents d'isothermes correspondant chacune à un type différent d'interaction et de porosité (figure. II. 4.)

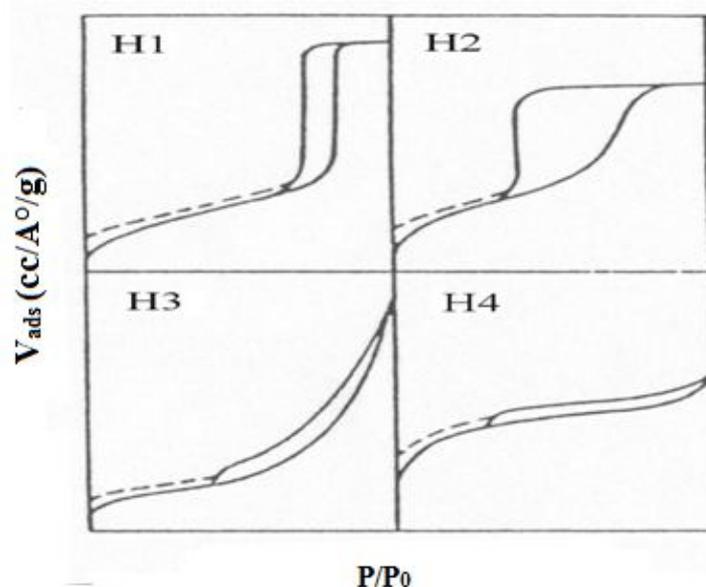


**Fig. II. 4.** Classification généralement admise des isothermes d'adsorption/désorption (Sing, 1985).

- ❖ **Type I :** Le milieu ne contient que des micropores saturés pour de faibles valeurs de  $p/p_s$ , il ne se produit ensuite aucune adsorption pour les valeurs plus élevées qui permettraient de remplir des mésopores.
- ❖ **Type II :** Le milieu est non poreux ou macroporeux, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire : épaissement progressif de la couche adsorbée.
- ❖ **Type III :** Le milieu est du même type que pour les isothermes de type II mais les interactions milieu poreux : gaz adsorbé sont faibles. Ce type d'isotherme est rarement rencontré.
- ❖ **Type IV:** L'isotherme est identique à celle de type II aux basses pressions, un palier de saturation se développe aux hautes pressions. Elle correspond à un milieu mésoporeux dans lequel se produit une condensation capillaire. Le phénomène n'est pas réversible, on observe en général un hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption.
- ❖ **Type V :** Le milieu est du même type que pour les isothermes de type IV mais les interactions milieu poreux / gaz adsorbé sont faibles. Ce type d'isotherme est rarement rencontré.
- ❖ **Type VI:** Cette isotherme correspond à un milieu poreux dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres.

## II. 4. 2. Classification des hystérèses d'adsorption/désorption.

De manière générale, lorsque l'on atteint un palier à haute pression relative, l'hystérèse est bien due à une condensation capillaire dans des pores (type H1 et H2). Dans le type H1. Les branches d'adsorption et de désorption sont quasiment parallèles. Ce type d'hystérèse se trouve pour des adsorbants ayant une distribution de pores cylindriques. Lorsque la désorption est très lente à son début (type H2), cela peut être dû à des pores en forme de bouteille et/ou à des pores de formes différentes (Sing, 1985).



**Fig. II. 5.** Les quatre types de boucles d'hystérésis selon la classification de l'IUPAC  
Brunauer et al. (1938)

## II. 4. 3. Méthode B.E.T

Brunauer, Emmett et Teller (BET), la méthode la plus couramment utilisée pour décrire la surface spécifique :

L'équation de BET :  $P / [V (P_0 - P)] = [1 / (V_m C)] + [(C - 1) / (V_m C)] P / P_0$

- ✓  $P$  = pression d'équilibre
- ✓  $P_0$  = pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'essai
- ✓  $V$  = volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression  $P$
- ✓  $V_m$  = volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une mono-couche moléculaire d'adsorbat
- ✓  $C$  = constante caractéristique du système gaz – solide étudié l'équation BET permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche :  $V_m$ .

Une fois ce volume connu, la surface spécifique de l'échantillon est obtenue par l'équation :

$$S_{Tot} = (V_m / 22414) N_a \sigma$$

$S_{BET}$  = Surface totale de l'échantillon

$N_a$  = Nombre d'Avogadro

$\sigma$  = surface d'une molécule de gaz ( $N_2$ ),  $\sigma = 0.162 \text{ nm}^2$

$V_m$  est déterminé en traçant la courbe  $P / [v(P_0 - P)]$  en fonction de  $P/P_0$  qui est une droite :

$V_m = 1 / (a + b)$  a est le coefficient directeur de la droite et b son ordonnée à l'origine.

L'analyse se déroule de la manière suivante, l'échantillon est placé dans une cellule de mesure qui est placée dans de l'azote liquide. On détermine, à l'aide de l'hélium, le volume mort, c'est-à-dire le volume du porte échantillon non occupé par l'échantillon lui-même (l'adsorption de l'hélium à la surface de l'échantillon à la température de liquéfaction de l'azote soit 77K).

#### II. 4. 4. La surface spécifique (Méthode BET)

Selon la classification de LIUPA (Sing, 1985) l'adsorption d'azote à 77K dans les matériaux mésoporeux de la MCM41 est caractérisée par une isotherme de type IV (fig. II-6), cette isotherme est constituée de trois parties:

- La 1<sup>ère</sup> partie représente la formation des mono-multicouches sur les parois des pores caractérisé par une faible augmentation en volume adsorbé à des pressions relatives faibles ;
- La 2<sup>ème</sup> partie correspond à la condensation capillaire dans les mésopores à des pressions relatives intermédiaires ;
- La 3<sup>ème</sup> partie correspond à l'adsorption sur la surface externe pour des pressions relatives élevées. La surface spécifique sera calculée par la méthode BET (Brunauer-Emmet et Teller), en utilisant l'intervalle de pression relative entre 0.05 et 0.35.

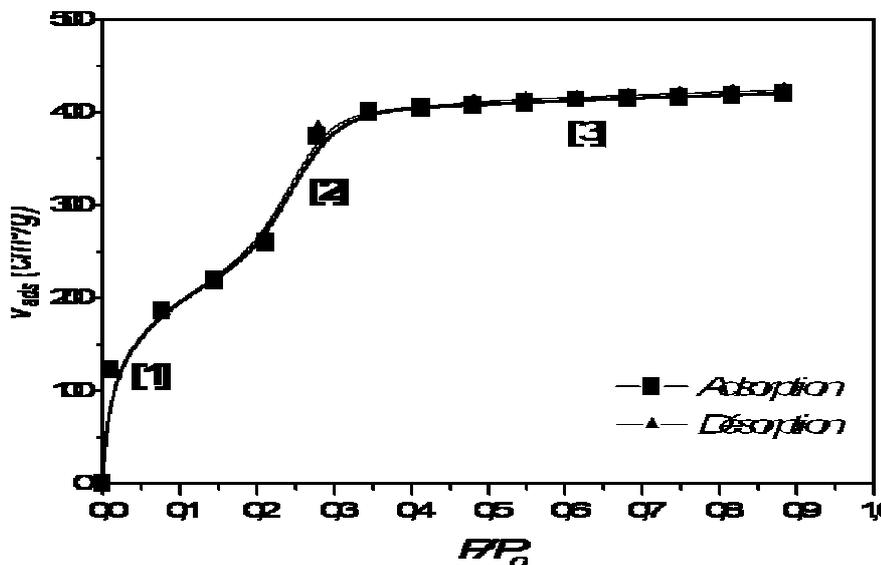


Fig. II. 6. Isotherme Adsorption-Désorption type IV d'une MCM-41(Kresge et al., 1992)

**II. 4. 5. Le volume mésoporeux ( $V_{més0}$ )**

En se basant sur la méthode de t de De Boer (De Boer, 1958), on calcul le volume mésoporeux et la surface extérieure.

$$V_{ads} = f(t) \tag{Eq.1}$$

$V_{ads}$  : Volume d'azote adsorbé à 77K

t : Epaisseur de l'adsorbat donner par la relation suivante :

$$t(p/p_0)[nm] = 0.1[(60.65/0.03071 - \log p/p_0)]^{0.3968} \tag{Eq.2}$$

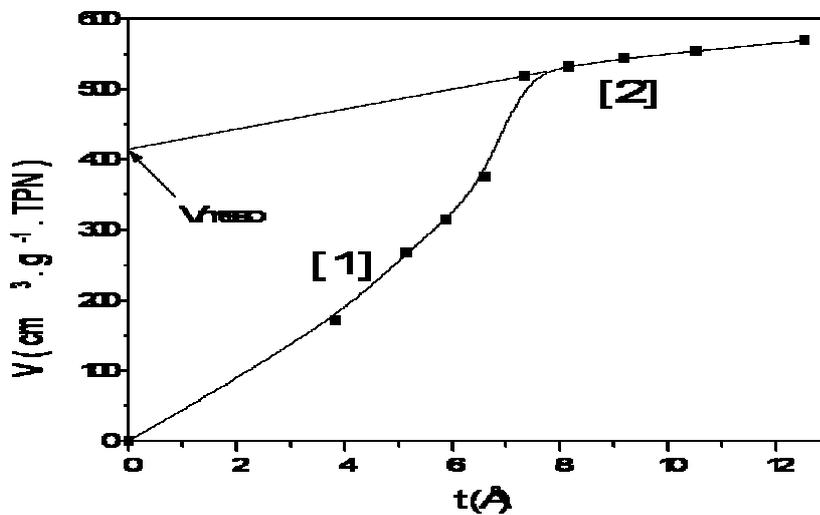


Fig. II. 7. Courbe t-plot d'une MCM-41

La surface totale qui est égale à la surface BET est calculée à partir de la pente verticale (1) et le volume mésoporeux est déduit de l'extrapolation de la partie (2).

**II. 4. 6. Diamètre des pores**

Le diamètre des pores est calculé à partir de la relation suivante (Lowell et al., 2012) :

$$D_p = C.d_{100} \left( \frac{\rho.V_{més0}}{1 + \rho.V_{més0}} \right)^{1/2} \tag{Eq.3}$$

$D_p$  = diamètre des pores.

$V_{més0}$  = Volume mésoporeux primaire.

$\rho$  = densité des parois des pores ( $2.2\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  pour les matériaux siliciques)

$d_{100}$  = distance interreticulaire.

$C$  = constante qui dépend de la géométrie des pores, égale à 1.213 pour une géométrie cylindrique. Ou par la méthode de BJH (Barrett et al., 1951), corrigée par (Sayari et al., 1998)

$$r(p/p_0)[nm] = 0.416[\log(p_0/p)]^{-1} + t(p/p_0) + 0.3 \quad (\text{Eq.4})$$

$r(p/p_0)$  = rayon des pores

$0.416(\log p/p_0)$  = équation de Kelvin, qui tient compte de la condensation capillaire.

0.3 = terme correctif .

#### II. 4. 4. L'épaisseur des parois



La dissolution de la silice conduit la réaction (1) vers la gauche. La charge des ions silicates est compensée par les têtes de micelles cationiques et la formation des unités  $\equiv \text{SiOSi} \equiv$  continuent suivant la réaction (2) et forment ainsi l'épaisseur des parois. Si on admet que l'empilement compact de micelles enrobées forme des mésopores à section hexagonale l'épaisseur des parois silicatées ( $bp$ ) vaut :

$$bp = a_0 - Dp \quad (\text{Eq.5})$$

$a_0$  = Unité de la maille (DRX) ;

$Dp$  = Diamètre des pores calculé par l'équation (3) ;

## II. 5. Spectroscopie par torche à plasma (ICP-AES atomic emission spectrometry)

### II. 5 .1.Principe

L'échantillon est nébulisé puis introduit au centre du plasma. Sa température permet la désolvatation, puis la volatilisation et l'atomisation des éléments contenus dans l'échantillon à analyser. Lors de la désexcitation des ions, il y a émission d'énergie aux longueurs d'ondes spécifiques de chaque élément. Les ions ainsi formés sont détectés à l'aide d'un réseau polychromateur. On parle d'ICP-optique ou **ICP-AES** (*ICP atomic emission spectrometry*) (Soltanpour et al., 1996).



**Fig II. 7 (a et b).** Double visée (axiale et radiale) Kit d'introduction téflon pour l'analyse de solutions à base d'HF.

## II. 6. Microscopie électronique à balayage

L'étude par microscopie électronique à balayage (M.E.B) est largement utilisée dans la caractérisation des solides cristallins tels que les zéolithes et les matériaux mésoporeux. Elle permet d'obtenir des images avec des grossissements très importants pour l'étude de la morphologie, la taille des cristaux et les défauts de structure.

D'après la littérature (Yang et al., 1997; Yang et al., 1998), les matériaux mésoporeux silicatés présentent des formes morphologiques différentes : nanotube, fibre, gyroïde, spirales et sphérique.

# Chapitre III

## Partie expérimentale

### III. Partie expérimentale

#### III. 1. Argiles

Les différentes argiles utilisées dans cette étude, sont toutes recueillies des différents endroits de Saïda. Leurs positions satellitaires et leurs photos spatiales sont présentées dans les figures III. 1a-d.

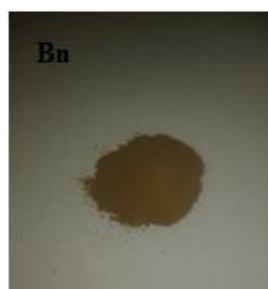
##### a) Gisement de Sidi Aissa (SA1 et SA2)



Fig. III. 1a, b. Photo et position satellitaire d'argile de Sidi Aissa Saïda.

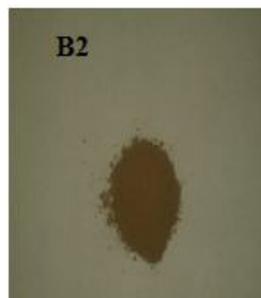
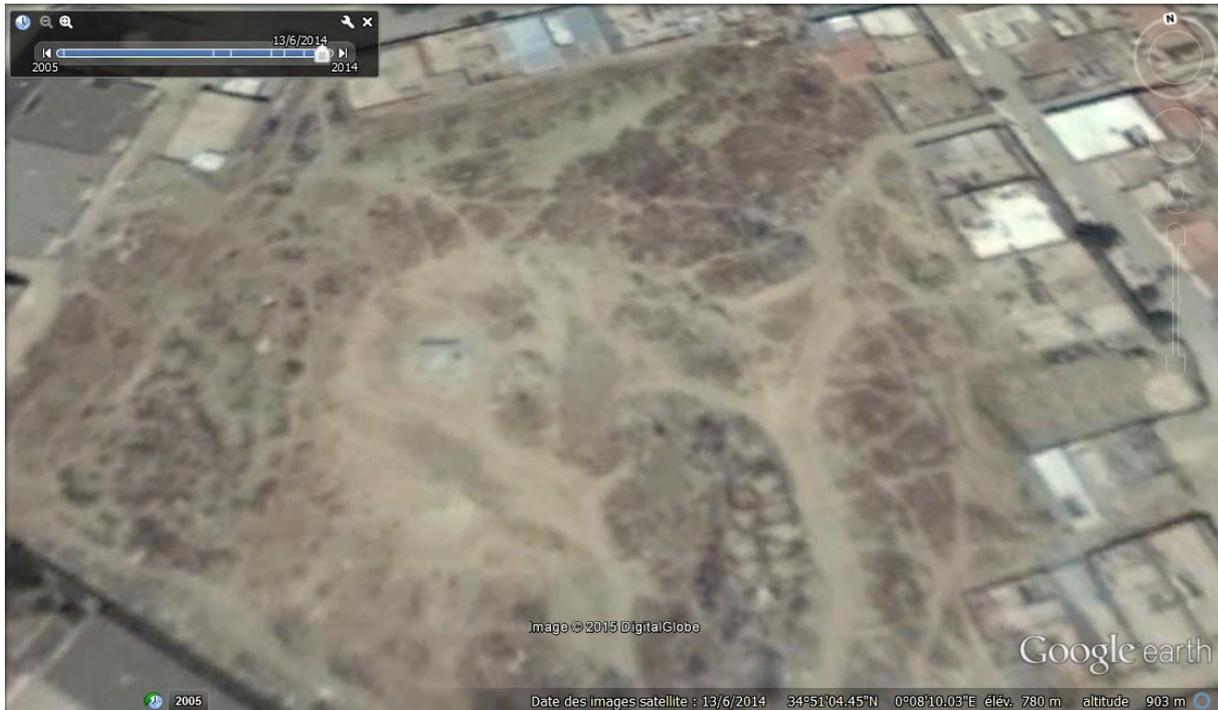
**Tableau. III. 1.** Position satellitaire Gisement de Sidi Aissa.

Position satellitaire	Latitude	Longitude	L'altitude
	34°58'16,61"N	0°13'26,78"E	732m

**b) Gisement Ben-Adouan (Bn)****Fig. III. 1c.** Photo et position satellitaire d'argile de Ben-Adouan Saïda.

**Tableau. III. 2.** Position satellitaire Gisement Ben-Adouan

Position satellitaire	Latitude	Longitude	L'altitude
	34°47'36,18"N	0°0,45'0,4"E	918m

**c) Gisement de Boukhors (B2)****Fig. III. 1d.** Photo et position satellitaire d'argile de Boukhors Saïda.**Tableau. III. 3.** Position satellitaire Gisement de Boukhors Saïda

Position satellitaire	Latitude	Longitude	L'altitude
	34°51'04,40"N	0°08'09,44"E	781m

### III. 2. Réactifs et matériaux utilisés

Les réactifs utilisés dans la synthèse de nanomatériau type Al-MCM-41 sont les suivants :

- Hydroxyde de sodium NaOH  $\geq$  97% (Aldrich),
- Cétyltriméthylammonium chlorure ( $C_{19}H_{42}NCl$ ; CTACL, Aldrich; 99%) comme tensio-actif,
- Hydroxyde d'ammonium ( $NH_4OH$ , Cheminova ; 34%),
- Hydroxyde de sodium (NaOH),
- Acide nitrique ( $HNO_3$ , Merck ; 65%) et la tripropylamine ( $(CH_3-CH_2-CH_2)_3N$ ,
- Eau déminéralisé.

#### III. 2. 2. Introduction

L'objectif de cette contribution est la valorisation de l'argile de Saïda dite « **Saïdite** » dans la synthèse des nanomatériaux. Pour cette étude on a choisi quatre différentes argiles présent dans quatre différents gisements. Ce choix est basé sur les résultats de la fluorescence des rayons X. Avant de l'utilisée comme source riche de silice, d'aluminium et de fer dans la synthèse des nanomatériaux, l'argile doit subir différents traitements.

##### III. 2. 2. 1. Extraction de silice, d'aluminium et de fer de quatre différentes argiles de Saïda

Afin d'extraire le Si, Al et Fe pour synthétiser Fe-Al-MCM-41 à partir de quatre différentes argiles de Saïda, on a choisi un processus de fusion alcaline à 550°C (Adjdir, Ali-Dahmane et al. 2009) qui consiste à mélanger 20g de chaque argiles de Saïda avec 24g d'hydroxyde de sodium. Le mélange de fusion alcaline obtenue a été refroidi à la température ambiante pendant une nuit puis mélangé avec de l'eau déminéralisé et ensuite mis sous agitation pendant plusieurs heures à température ambiante. Deux phases ont été obtenues après centrifugation pour chaque suspension (4500 tours  $min^{-1}$  pendant 10 min). Une phase solide qui est appelé résidus et une phase liquide appelé surnageant. Les différents surnageants ont été analysés par spectroscopie par torche à plasma.

##### III. 2. 2. 1. Synthèse de Fe-Al-MCM-41

La synthèse de Fe-Al-MCM-41 à partir des quatre différentes surnageants d'argiles de Saïda à été réalisée selon le procédé décrit par (Adjdir, Ali-Dahmane et al. 2009). L'hydrogel obtenus du mélange de surnageant avec le tensio-actif a été cristallisé à 100°C pendant

plusieurs heures. Les matériaux finaux obtenus à partir des différentes argiles de Saïda à été filtrés, lavés, séchés et calcinés à 550°C pendant 6h sous air (vitesse de calcination : 2°min<sup>-1</sup>). La structure de ces nanomatériaux obtenus des différentes sources d'argile de Saïda à été caractérisés par la diffraction des rayons X et N<sub>2</sub> adsorption-désorption.

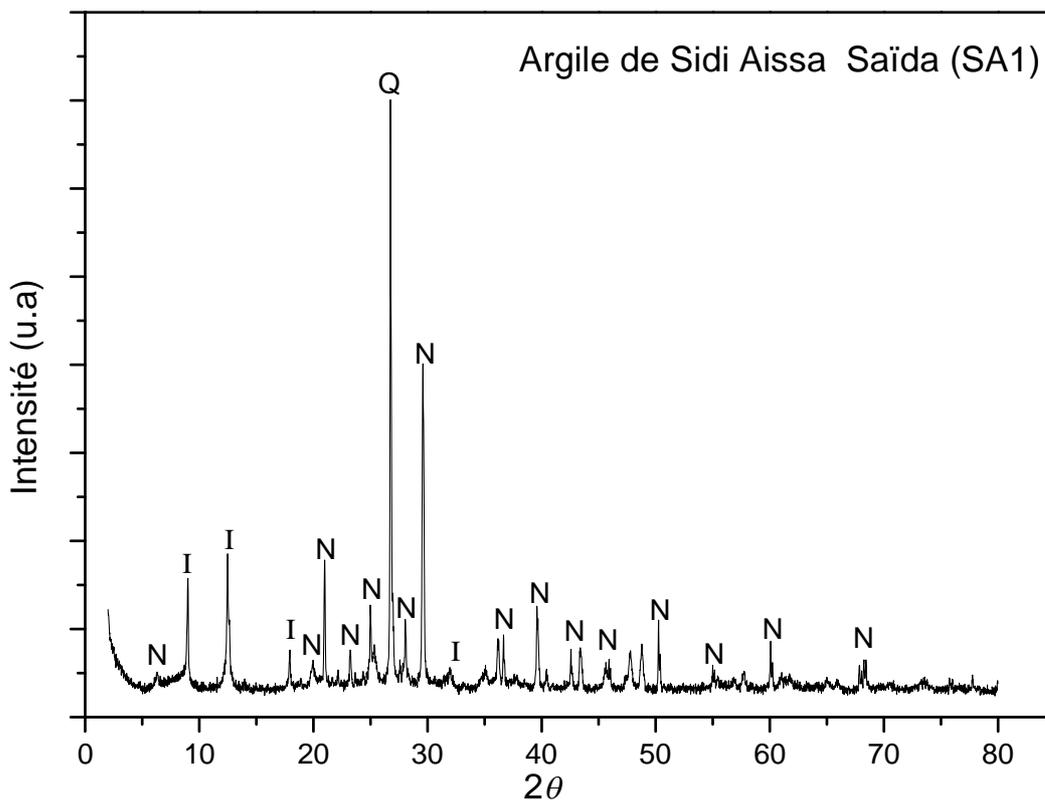
# Chapitre IV

## Résultat et discussion

## IV. Résultat et discussion

### IV. 1. Diffraction des rayons X des différentes argiles de Saïda

Les figures (IV.1-4) représentent les spectres de diffraction des rayons X de différentes argiles de Saïda et de l'argile de Maghnia comme référence. Les principales phases minéralogiques qui existent dans les argiles de Saïda sont identiques à ceux trouvés dans l'argile de Maghnia (référence) comme le quartz et l'illite, à une seule différence qui est l'existence de la phase nontronite dans l'argile de Saïda à la place de la montmorillonite dans l'argile de Maghnia. La silice ( $\text{SiO}_2$ ) dans tous ces argiles est prédominante suivie par l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en troisième position. Les rapports  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  sont presque identiques dans les argiles de Saïda dont leur variation est entre 2 et 5 qui reste appartenir au smectite. En revanche, les rapports  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  sont nettement supérieurs à celui de l'argile de Maghnia. On suppose que ce dernier paramètre peut donner à l'argile de Saïda un caractère nontronite (Cardile and Johnston, 1985; Sherma et al., 1962) (Tableau IV. 1-4).



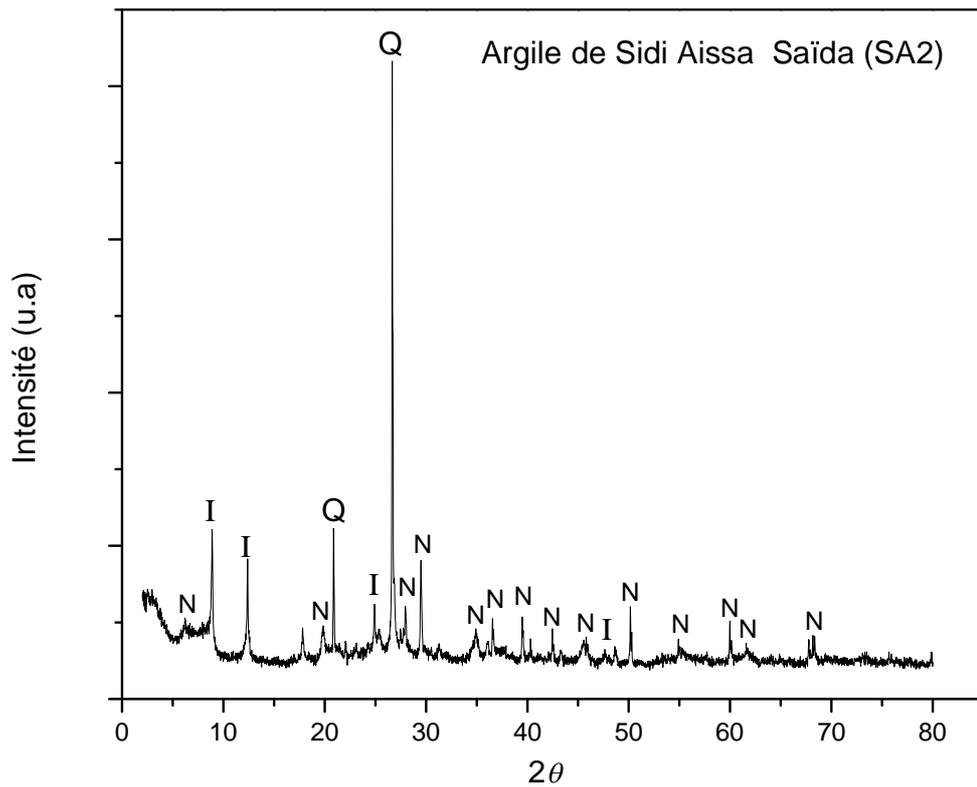
**Fig. IV. 1.** Diffractogramme de rayons X d’argile de Sidi Aissa Saïda (SA1).

(N : Nontronite ; Q : Quartz ; I : Illite ; Ca : Carbonate de Calcium)

**Tableau. IV. 1.** Composition chimique d’argile de Sidi Aissa Saïda (SA1) par XRF.

Composition	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	P.A.F	Σ %	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Wt.% (SA1)	40.36	13.58	10.76	01.70	22.36	01.19	16.05	106	02.97	03.75

Wt.% :poids.%, P.A.F (perte au feu P.A.F) =  $\frac{m_1 - m_2}{m_0} \times 100$  ( $m_1$  :la masse initiale et  $m_2$  la masse final et  $m_0=1g$ )

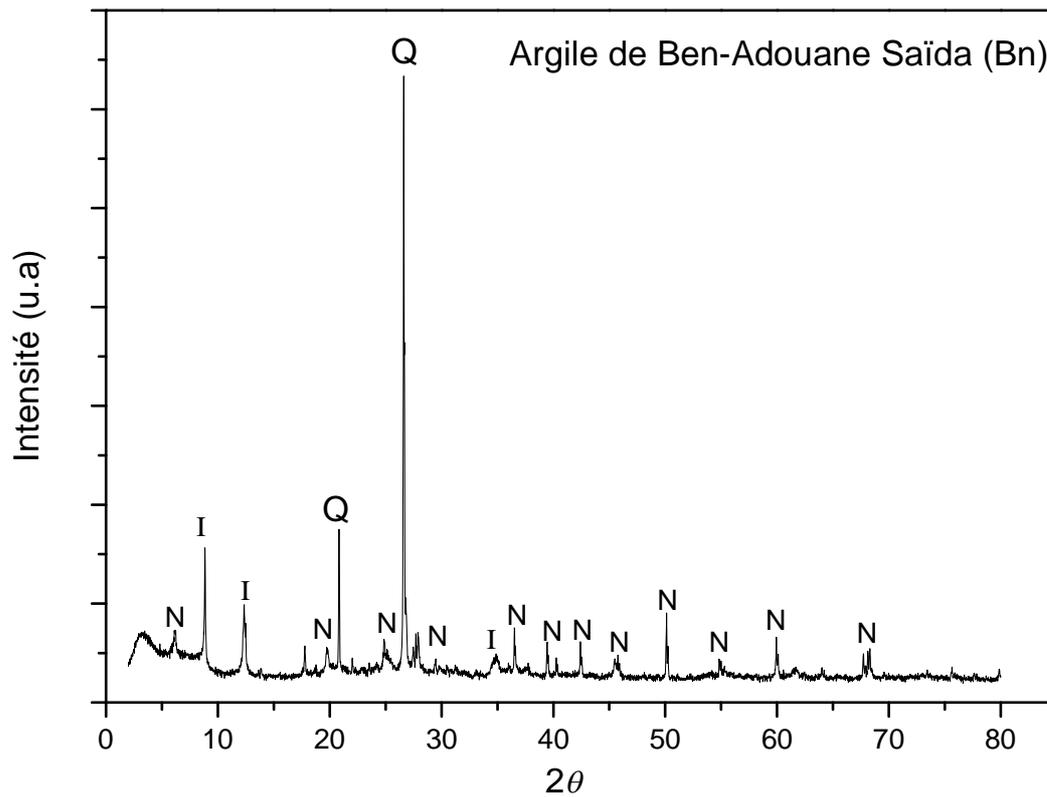


**Fig. IV. 2.** Diffractogramme de rayons X d’argile de Sidi Aissa Saïda (SA2).

(N : Nontronite ; Q : Quartz ; I : Illite ; Ca : Carbonate de Calcium)

**Tableau. IV. 2.** Composition chimique de l’argile de Sidi Aissa Saïda (SA2) par XRF.

Composition	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO	P.A.F	Σ %	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Wt.% (SA2)	46.94	16.63	13.19	19.01	01.83	01.34	12.18	111,12	02.82	03.55

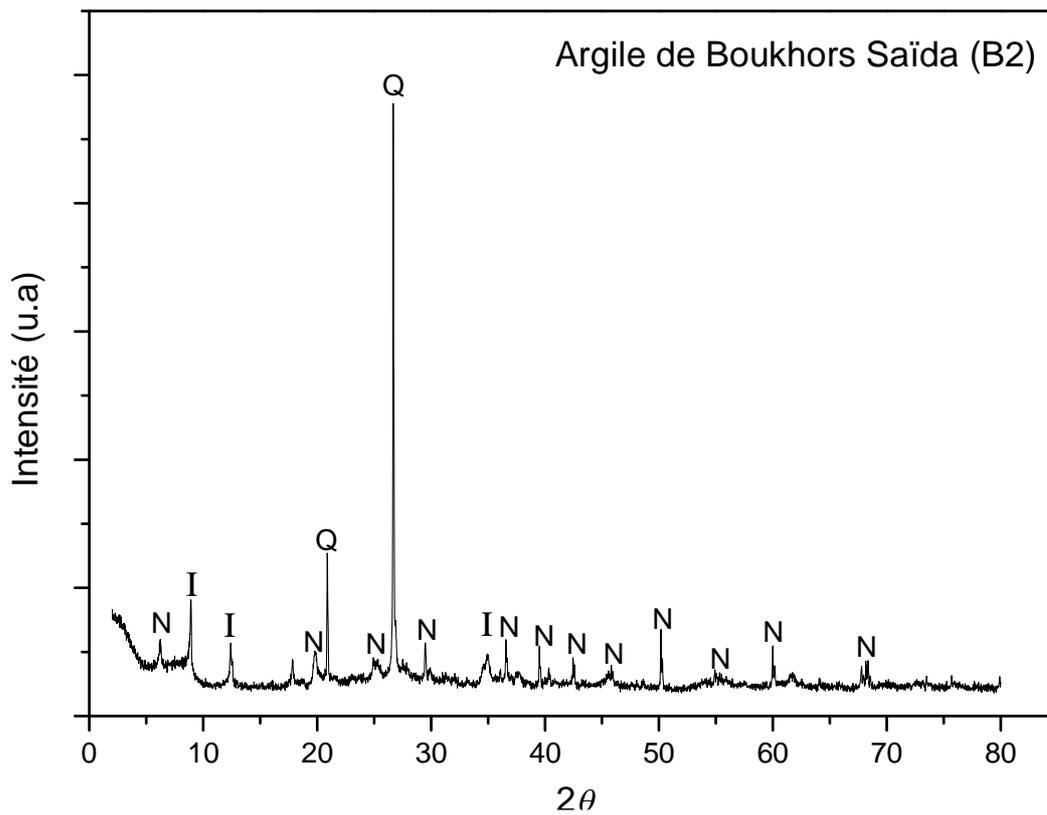


**Fig. IV. 3.** Diffractogramme de rayons X d'argile Ben-Adouane Saïda (Bn).

(N : Nontronite ; Q : Quartz ; I : Illite ; Ca : Carbonate de Calcium)

**Tableau. IV. 3.** Composition chimique de l'argile de Ben Adouane Saïda (Bn) par XRF.

Composition	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO	P.A.F	Σ %	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Wt.% (Bn)	48.25	10.87	12.68	18.24	01.84	0.65	06.87	99,4	04.43	03.80



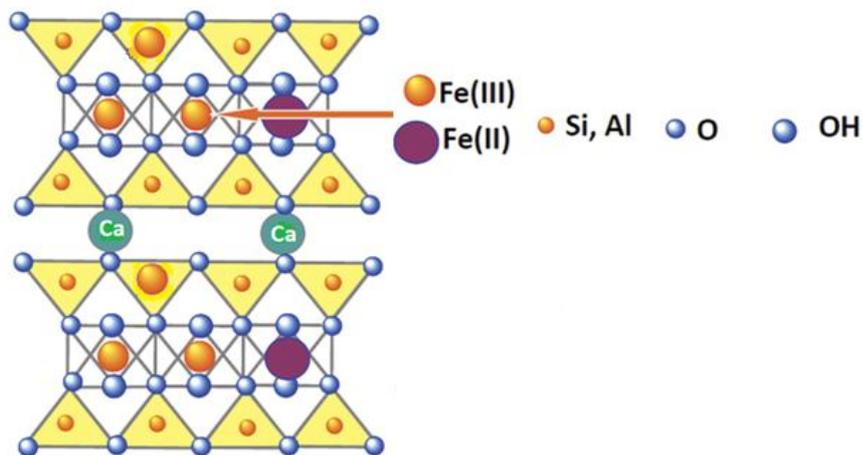
**Fig. IV. 4.** Diffractogramme de rayons X d’argile Boukhors Saïda (B2).

(N : Nontronite ; Q : Quartz ; I : Illite ; Ca : Carbonate de Calcium)

**Tableau. IV. 4.** Composition chimique de l’argile de Boukhors Saïda (B2) par XRF.

Composition	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO	P.A.F	Σ %	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Wt.% (B2)	47.35	16.91	11.89	18.63	01.83	01.16	15	112,77	02.80	03.98

Ces nontronite qui constitue l'argile de Saïda appelé « Saïdite » sont des argiles montmorillonite dioctaédriques dans lesquels il ya une substitution complète du Fer dans la position octaédrique (Sherma et al., 1962). Une autre étude menée par (Goodman et al., 1976) a montré une faible substitution de Si et Al dans les sites tétraédriques par des ions  $\text{Fe}^{3+}$  (Figure IV. 5). (Rozenson and Heller-Kallai, 1977) ont proposés que le  $\text{Fe}^{3+}$  dans les couches octaédriques sous la formule  $\text{FeO}_4(\text{OH})_2$  présentent deux arrangements cis- et trans- des groupements OH. Contrairement à la montmorillonite la substitution de  $\text{Fe}^{\text{II/III}}$  se fait uniquement dans les sites octaédriques. Contrairement aux différentes argiles qui ont été utilisés comme soient source d'aluminium (Kang et al., 2005) où soient comme source de silicium et d'aluminium (Adjdir et al., 2009a; Adjdir et al., 2015; Ali-dahmane et al., 2014; Yang et al., 2010), l'argile appelé Saïdite a été utilisé dans ce travail pour la première fois comme source de silicium, d'aluminium et de Fer dans la synthèse des nanomatériaux dopés.



**Fig. IV. 5.** Représentation la structure de la Nontronite.

#### IV. 2. Composition chimique de surnageant des argiles Saïdite et l'argile de Maghnia

Selon la composition chimique des quatre surnageants déterminé par spectroscopie par torche à plasma (ICP) (Tableau IV. 5) et en prenant l'argile de Maghnia comme référence, on remarque que la quantité de silicium dans le surnageant de l'argile Saïdite de Ben Adouane (Bn) est plus importante que la quantité de silicium de la référence. La concentration de silicium trouver dans le cas de l'argile (Bn) est d'environ 14100mg/l qui paraît bien plus élevé que celle trouvée dans l'argile de Maghnia 10600 mg/l dont l'écart est d'environ 25%. En comparant la quantité de silicium de l'argile de référence avec ceux des autres argiles Saïdite, l'ordre décroissance est le suivant Sidi Aissa (SA1) < Sidi Aissa (SA2) < Boukhors (B2) < argile de référence (Maghnia) < Ben Adouane (Bn) (Tableau IV. 5).

En comparaison avec les résultats de (Ali-dahmane et al., 2014), la synthèse de la MCM-41 à partir d'argile de Maghnia a été effectuée avec une concentration de surnageant d'environ 10600 mg /l qui correspond à un rapport de 1: 8 entre l'argile fusionnée et l'eau.

Dans notre cas, en utilisant l'argile Saïdite (SA1) dans les mêmes conditions opératoires que celles de (Adjdir et al., 2009a; Ali-dahmane et al., 2014) nous avons obtenus une concentration de surnageant de 4420 mg/l qui est bien inférieur que celle obtenus par ces chercheurs en utilisant l'argile de Maghnia. Malgré cette faible concentration la MCM-41 a été obtenus avec une bonne cristallinité en se référant à l'apparition des sous pics. Cela nous ramène à conclure que la MCM-41 peut être obtenus dans le cas de l'argile qui présente une teneur très faible de SiO<sub>2</sub> avec un rapport argile fusionnée : eau de 1 : 6. De ce fait, une MCM-41 a besoin d'une faible concentration de surnageant, ce qui signifie dans le cas de l'argile de Maghnia (référence), la grande partie de silicium était jeté après lavage et seulement une faible quantité était utilisée pour la synthèse du nanomatériau.

En se basant sur la spectroscopie par torche à plasma (ICP) les concentrations des surnageants des argiles Saïdite (SA2) et (B2) sont respectivement 6050mg/l et 7140mg/l. Ces deux concentrations sont très élevées que celle obtenus à partir de (SA1) dans les mêmes conditions opératoires. Cette augmentation de concentration conduit à une augmentation significative de la quantité en gramme de la masse de la MCM-41 synthétisé surtout si on connaît qu'1kg d'une MCM-41 coûte environ 45000 Euros (Sigma-Aldrich) équivalent de 4950000 DA. En revanche, la fusion de l'argile (Bn) donne une concentration de surnageant la plus élevée qui est égale à 14100 mg/l. Sur la base des résultats précédents où la MCM-41 était synthétisée à partir d'un surnageant de concentration faible (4420mg/l), la quantité de surnageant Bn (14100mg/l) peut être divisée 3 parties et chaque partie peut synthétiser une MCM-41 bien cristallisés. La disparition des réflexions qui caractérisent la nontronite, illite et quartz confirme que la fusion alcaline de la Saïdite dissout la totalité de cette espèce (figure. IV. 6).

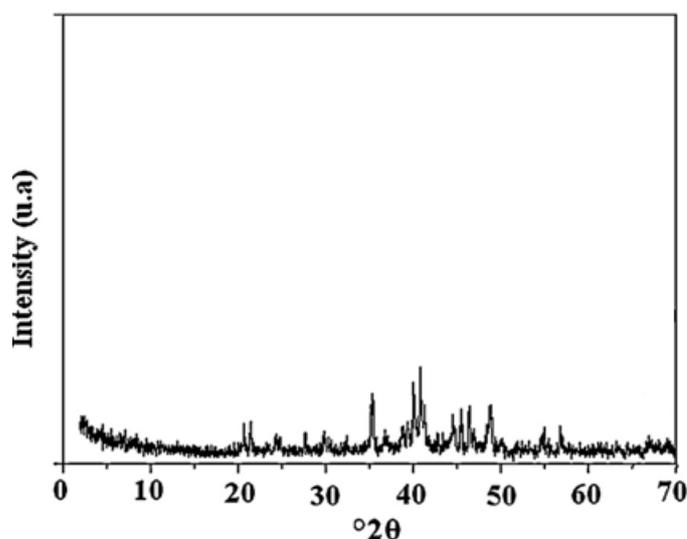
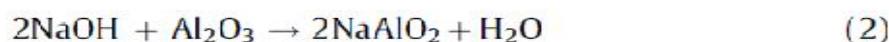
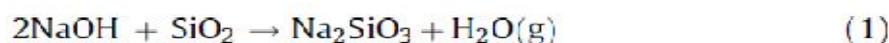


Fig. IV. 6. Diagrammes de XRD de la Saïdite fusionnée

Cela conduit à en déduire que le procédé de fusion alcaline par l'intermédiaire de l'hydroxyde de sodium à basse température génère de nouvelles phases dites silicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) (Eq. (1)) et l'aluminate de sodium ( $\text{NaAlO}_2$ ) (Eq. (2)).

L'équation chimique décrivant ce processus est:



La fusion alcaline provoque des perturbations structurelles à travers la rupture des liaisons instables, il est considéré comme une combinaison entre le processus de déshydroxylation qui dépend de la température et l'effet de l'hydroxyde de sodium (Konan et al., 2010; Redfern, 1987). Ces deux phénomènes ont conduit à la décomposition de la Saïdite à température modérée; des résultats similaires ont été obtenus par (Adjdir et al., 2015). (Adams, 1987) a révélé que le chauffage de la montmorillonite activé par des petits cations monovalents à 100 °C conduit à une diminution de l'espacement entre les couches (collapsus des couches d'argile). Au cours du processus de déshydroxylation, l'eau est formée par une réaction entre les groupes OH adjacents et migre à travers le cristal. L'eau est perdue à partir des couches octaédriques par déshydroxylation chimique (Eq. (3)).



Cela provoque une grande perturbation du réseau cristallin. La destruction totale des couches octaédriques diminue la distance entre les couches tétraédriques. Des études sur des argiles pures individuelles (Adjdir et al., 2009b; Shigemoto et al., 1992; Wang and Kabe, 1999) montrent que la température de déshydroxylation dépend de la minéralogie et en particulier sur la stéréochimie des argiles, des structures hydroxyles trans-vacantes étant plus

facilement déshydraté que les cis-vacantes (Luechinger et al., 2003; Sing, 1985). Sur la base des données ICP, il y avait une grande variation de constituants chimiques de la Saïdite, où le silicium beaucoup plus élevé que l'aluminium et la teneur en Fer est très importante dans le cas de l'argile (Bn) en comparaison avec les résultats de l'argile de Maghnia. Ceci peut être expliqué par les différentes composantes de l'argile. La bentonite de Maghnia est constituée à partir de la montmorillonite, l'illite et le quartz, tandis que la Saïdite est formé à partir de la nontronite, l'illite et le quartz. Sur la base des résultats obtenus, la décomposition des constituants des différentes argiles dépend des teneurs des différents éléments et des différentes phases qui constituent l'argile.

**Tableau IV. 5.** Composition chimique des quatre surnageants

Argile	Elément	Moyenne (mg/l)
<b>Maghnia</b>	Na	56400
	Si	10600
	Al	645
	Fe	7,6
	Zn	< 5,5
	Cu	< 4
<b>Ben Adouane</b>	Na	56100
	Si	14100
	Al	720
	Fe	100
	Zn	< 5,5
	Cu	< 4
<b>Sidi Aissa (SA1)</b>	Na	51500
	Si	4420
	Al	418
	Fe	6,5
	Zn	< 5,5
	Cu	< 4
<b>Sidi Aissa (SA2)</b>	Na	49500
	Si	6050
	Al	473
	Fe	21,5
	Zn	6,8
	Cu	< 4
<b>Boukhors (B2)</b>	Na	52900
	Si	7140
	Al	528
	Fe	26,7
	Zn	< 5,5
	Cu	< 4

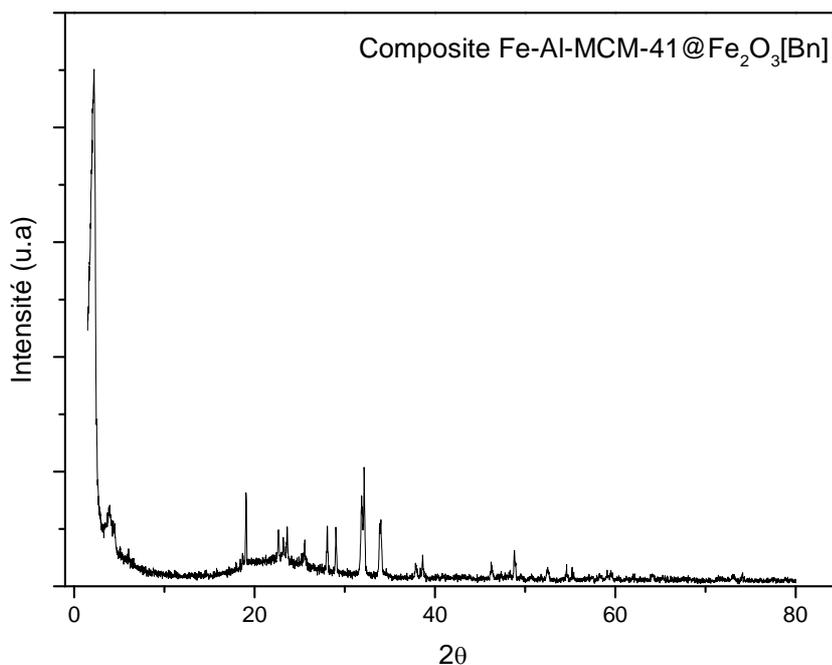
### IV. 3. Diffraction des rayons X des nanomatériaux issus des différentes argiles de Saïda

Les résultats des différents spectres de diffractions des rayons X des nanomatériaux synthétisés séparément de quatre argiles recueillis de différents gisements présentent les mêmes raies caractéristiques d'une MCM-41 (Kresge et al., 1992). Les spectres de diffraction de rayon X de la Fe-Al-MCM-41 sont représentés dans les figures IV. 7-10. Selon  $2\theta$  entre  $2$  et  $10^\circ$  les phases caractéristiques d'une MCM-41 de symétrie hexagonale sont obtenues. L'apparition des raies (110) et (200) témoignent de leurs bonnes cristallinités. L'apparition d'autres raies entre  $2\theta$   $15$  et  $60^\circ$  confirment l'existence d'autres phases cristallines. En se référant à la littérature ces raies appartiennent aux différents phases d'oxyde de Fer nanoparticules qui sont respectivement magnétite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}$ ) et maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (Wang et al., 2004). La formation de ces deux phases est probablement due à sa teneur importante de la Saïdite. Ce dernier résultat confère aux différents nanomatériaux synthétisé à partir de l'argile Saïdite le caractère de composite. Les spectres présentent une gaussienne entre  $2\theta$   $15$  et  $30^\circ$  confirme l'existence d'une phase amorphe de silice. Ce qui indique que la quantité de silice utilisé dans la synthèse est supérieure à la quantité nécessaire.

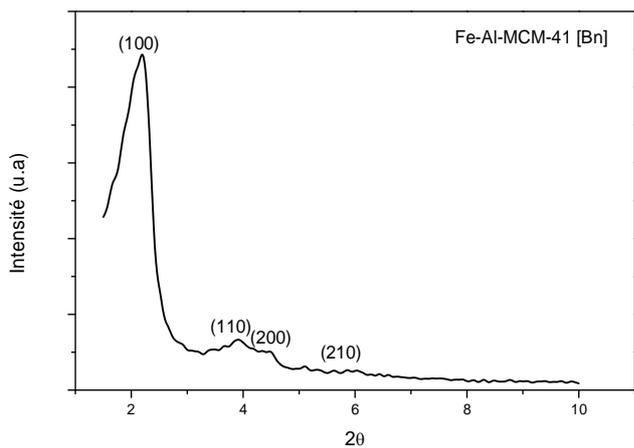
Une concentration élevée en ions  $\text{Na}^+$  dans la solution initiale est connue pour favoriser la formation de zeolites et empêcher la formation d'une phase de MCM-41 (Luechinger et al., 2003). L'ajustement du pH au cours de la synthèse est important en raison de la forte concentration des ions  $\text{Na}^+$  présents dans le surnageant de la Saïdite fusionnée. La valeur du pH durant la synthèse influence fortement sur la qualité de la MCM-41 (Shigemoto et al., 1993).

Les pics de diffraction (100), (110) et (200) des échantillons résultant de la Saïdite paraient plus distinct que ceux synthétisés à partir de la bentonite de Maghnia. Cette différence peut être attribue au teneur en aluminium (Loewenstein, 1954). L'argile de Maghnia présente une teneur en aluminium plus importante que celle trouvé dans les différentes argiles Saïdite. On suppose que la teneur en fer importante de la Saïdite a limité l'incorporation de l'aluminium dans les nanomatériaux. Cette limitation a mené à leur bonne cristallinité.

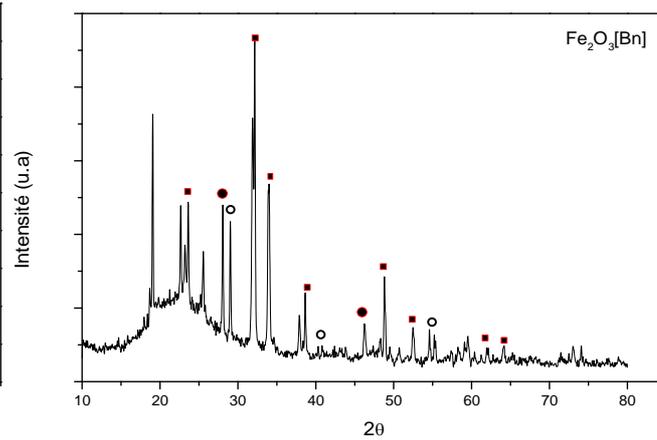
Cette bonne cristallinité peut être aussi déduite de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic le plus intense (100), plus sa valeur est petite plus la cristallinité est bonne (de Clippel et al., 2010). Les nanocomposites issus de la Saïdite présentent une faible valeur de FWHM comprise entre  $0.147$  et  $0.193^\circ$  par rapport au nanomatériau de la bentonite de Maghnia.



**Fig. IV.7.** Diffractogramme de rayons X de Fe-Al-MCM-41 synthétisée par d’argile Ben-Adouane Saïda (Bn).

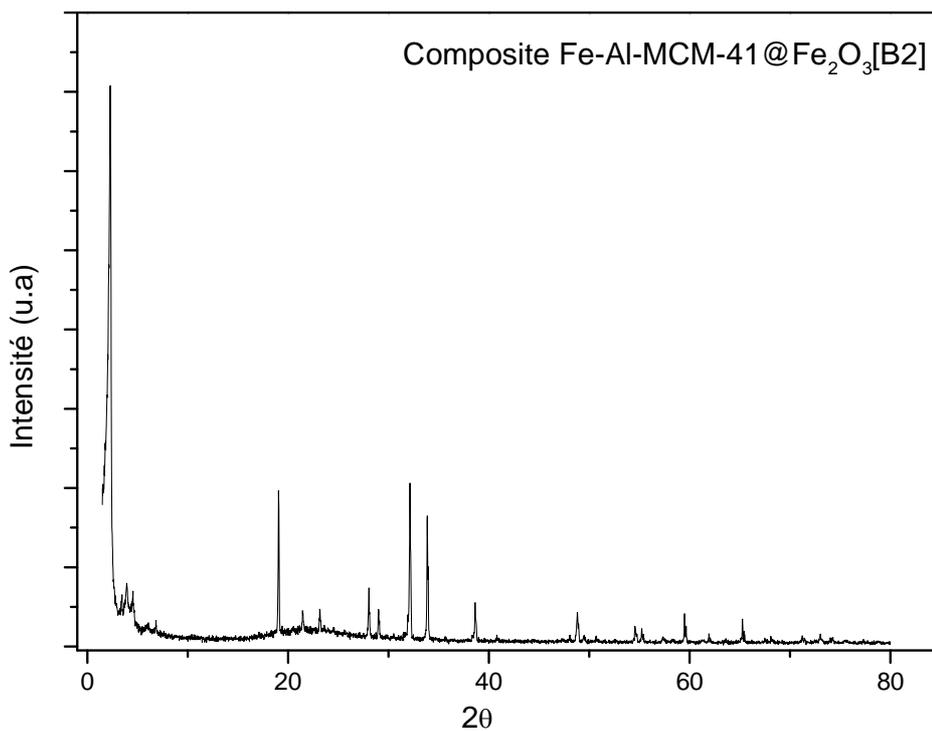


**Fig. IV.7. a.** Diffractogramme de rayons-X de nanomatériau Fe-Al-MCM-41 synthétisée par d’argile Ben-Adouane Saïda (Bn).

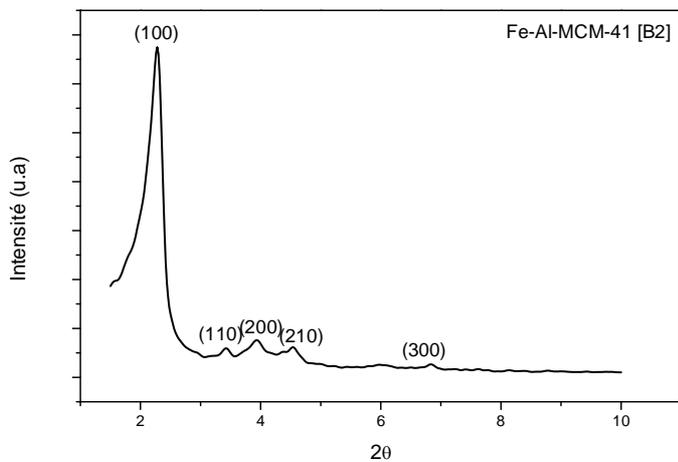


**Fig. IV.7. b.** Diffractogramme de rayons-X de nanoparticule Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthétisée par d’argile Ben-Adouane Saïda (Bn).

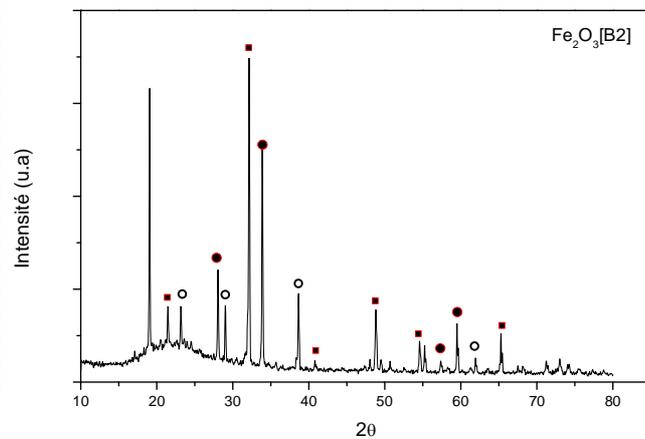
Avec :  $\blacksquare$  : Maghmitite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ;  $\bullet$  :  
Magmenite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ;  $\circ$  : Hematite



**Fig. IV. 8.** Diffractogramme de rayons X de Fe-Al-MCM-41 synthétisée par l’argile d’argile Boukhors Saïda (B2).

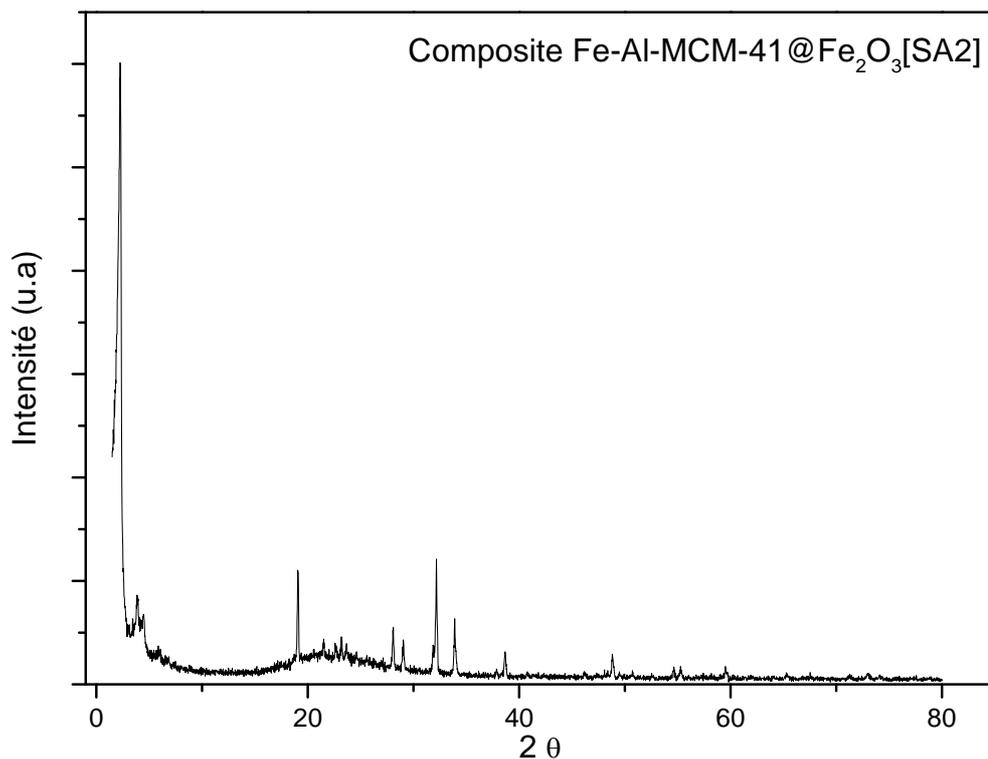


**Fig. IV.8. a.** Diffractogramme de rayons-X de nanomatériau Fe-Al-MCM-41 synthétisée par d’argile Boukhors Saïda (B2).

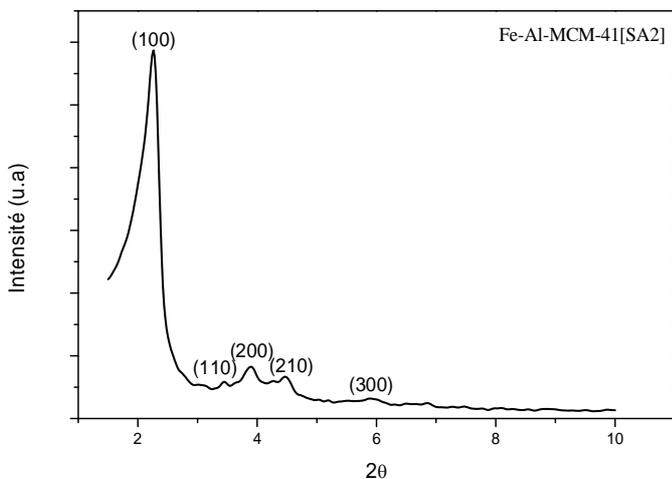


**Fig. IV.8. b.** Diffractogramme de rayons-X de nanoparticule  $Fe_2O_3$  synthétisée par d’argile Boukhors Saïda (B2).

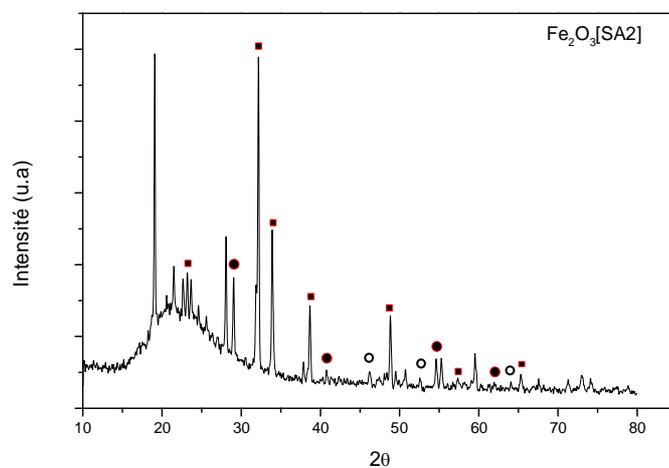
Avec :  $\square$  : Maghmitite ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) ;  $\bullet$  :  
 Magmenite ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) ;  $\circ$  : Hematite  
 ( $Fe_3O_4$ ).



**Fig. IV. 9.** Diffractogramme de rayons X de Fe-Al-MCM-41 synthétisée par d’argile de Sidi Aissa Saïda (SA2).

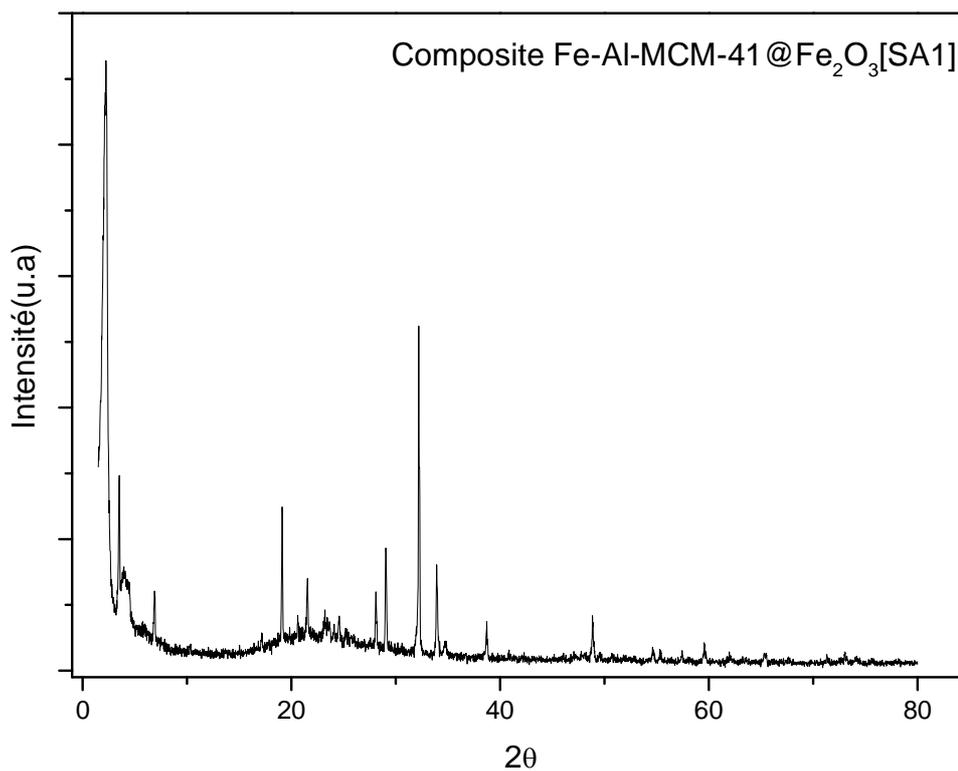


**Fig. IV.9. a.** Diffractogramme de rayons-X de nanomatériau Fe-Al-MCM-41 synthétisée par d’argile Sidi Aissa Saïda (SA2).

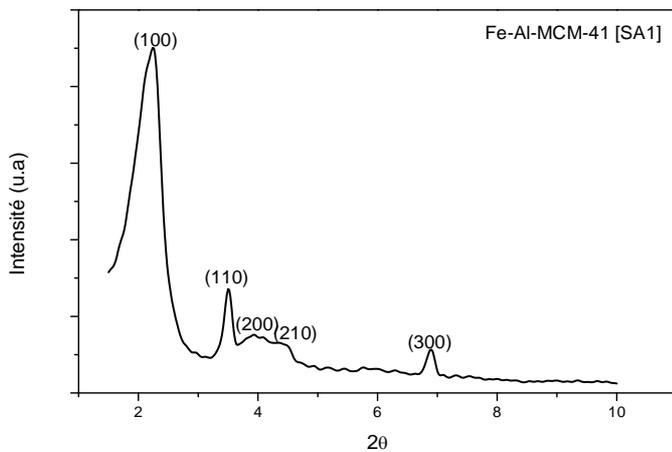


**Fig. IV.9. b.** Diffractogramme de rayons-X de nanoparticule Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthétisée par d’argile Sidi Aissa Saïda (SA2).

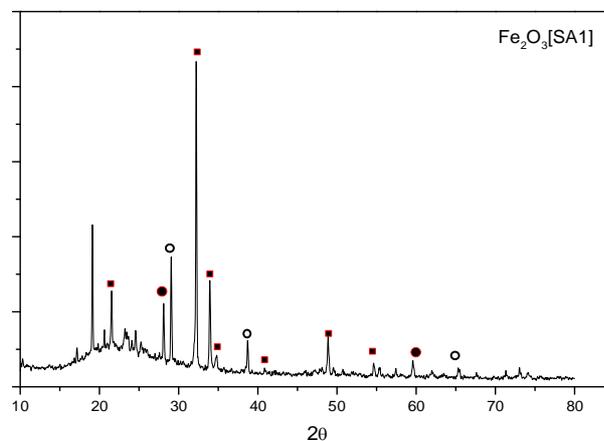
Avec : ◻ : Maghmitite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ; ● :  
Magmenite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ; ○ : Hematite  
(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).



**Fig. IV. 10.** Diffractogramme de rayons-X de composite Fe-Al-MCM-41 @ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthétisée par d’argile de Sidi Aissa Saïda (SA1).



**Fig. IV.10. a.** Diffractogramme de rayons-X de nanomatériau Fe-Al-MCM-41 synthétisée par d’argile Sidi Aissa Saïda (SA1).



**Fig. IV.10. b.** Diffractogramme de rayons-X de nanoparticule Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthétisée par d’argile Sidi Aissa Saïda (SA1).

Avec : ■ : Maghmitite (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ; ● :  
Magmenite (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ; ○ : Hematite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

#### IV. 4 N<sub>2</sub> adsorption-désorption isotherme du nanocomposite de la Saïdite Bn

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77K du composite Fe-Al-MCM-41@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de la Saïdite (Bn) synthétisé à 100°C est présentée dans la (figure IV. 11). Selon la figure l'isotherme est de type IV suivant la classification de l'UICPA avec une étape de condensation capillaire à la pression relative  $p/p_0$  ca. 0.30 Correspondant au du point d'inflexion (B) est lié au diamètre de pores dans la gamme des mésopores et l'acuité de cette étape indique l'uniformité des mésopores (Sing, 1985). La surface spécifique du composite synthétisé à partir de la Saïdite (Bn) est d'environ 1150 m<sup>2</sup>/g. il a été observée une hystérésis à une pression relative supérieure à 0,90 due à la condensation capillaire de grand mésopores existant dans l'espace inter-particulaire (Brunauer et al., 1938). Le composite obtenu de la Saïdite (Bn) présente un diamètre de pore d'environ 4.2 nm calculé par la méthode de DFT/Monte-Carlo (Figure. IV. 12).

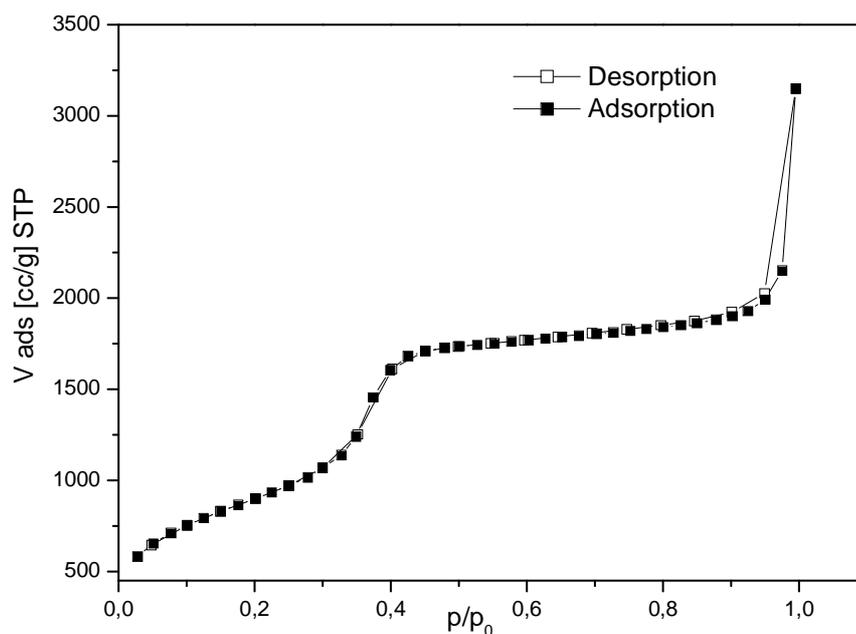
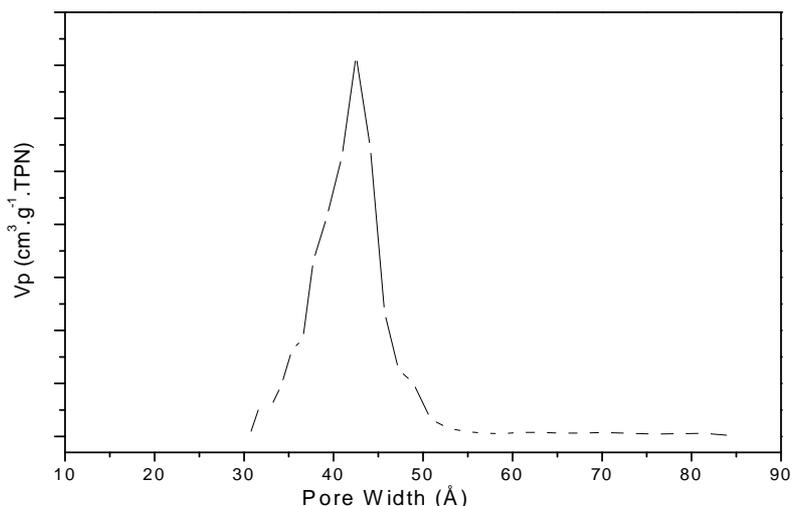


Fig. IV. 11. Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77K du composite Fe-Al-MCM-41@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de la Saïdite (Bn).



**Fig IV. 12.** Distribution de diamètre de pore du composite. (Bn)

La taille des particules de composite (Bn) est 2.23 $\mu\text{m}$ , tandis que la taille de particule de MCM-41 de Maghnia est 1.42 $\mu\text{m}$  calculé par l'équation de Debye-Scherrer (Eq. 4). Cette différence peut être attribuée à la longueur de liaison Si-O (1.60 $\text{\AA}$ ), qui est plus faible que celle d'Al-O (1.83 $\text{\AA}$ ) et de Fe-O (2.12  $\text{\AA}$ ) (Al-Hasni et Mountjoy, 2011). Des résultats similaires ont été trouvés par (Kumar et al., 2001). L'épaisseur des parois du composite (Bn) est d'environ (0.60 nm) et celle du MCM-41 de Maghnia (ca. 0.63 nm). Ce résultat peut être expliqué par l'incorporation d'aluminium et le fer avec des proportions différentes (Hui and Chao, 2006) où le rapport Si/Al du composite (Bn) est plus élevé que celui trouvé dans la MCM-41 de Maghnia qui sont respectivement 19.5 and 16.4. Par contre, le rapport Al/Fe du composite (Bn) est plus faible que celui de la MCM-41 de Maghnia et qui sont respectivement 7.2 and 84.9. En se basant sur les résultats de l'épaisseur des parois et de la diffraction de rayon X, il est à déduire que la majeure quantité de fer est utilisée dans la synthèse des nanoparticules.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Eq.4})$$

D : diamètre de particule.

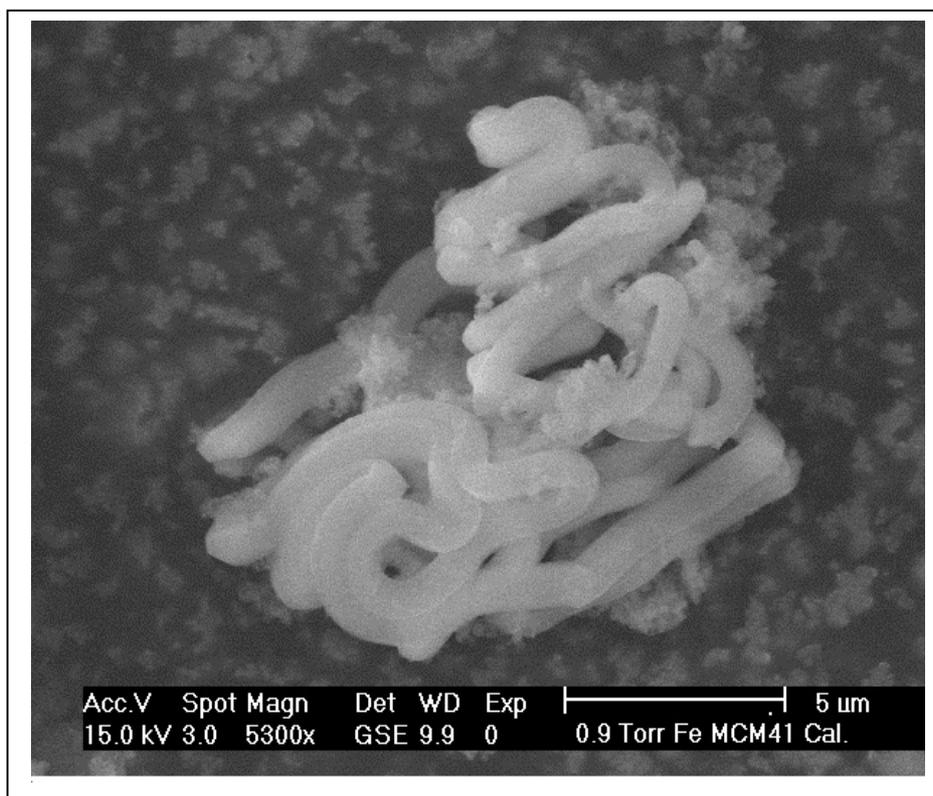
$\lambda$  : wavelength X-ray (1.5406 $\text{\AA}$ )

$\beta$  : FWHM largeur à mi-hauteur

$\theta$  : angle de Bragg

#### IV. 5. Microscope Electronique à balayage du nanocomposite de la Saïdite Bn

L'image de microscope électronique à balayage (MEB) est représentée dans la figure IV. 13. Le nanocomposite (Bn) présente une morphologie de nanotube. Cela est probablement dû aux conditions expérimentaux tel que la température, la composition élémentaire de surnageant et la nature du tensio-actif.



**Fig. IV. 13.** Microscope Electronique à balayage du nanocomposite de la Saïdite Bn

**Tableau. 6.** Caractérisation structural et textural de composite Fe-Al-MCM-41 d'argile Saïdite et Maghnia

Echantillon	Si/Al	Al/Fe	$a_0$ (nm)	Dp(nm)	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_{meso}$ ( $m^2/g$ )	bp (nm)
MCM- Saïdite	19.5	7.2	4.76	4.2	1150	0.70	0.60
MCM-Maghnia	16.4	84.9	4.40	3.80	494	0.72	0.63

$a_0$  : diamètre de pore. Dp :diamètre de pore ;  $S_{BET}$  : surface spécifique de la BET  $V_{meso}$  : volume mésoporeux

bp : Epaisseur des parois.

# Conclusion générale

### Conclusion générale

Les résultats obtenus sont très prometteurs, l'identification de l'argile Saïdite révèle sa nature nontronite qui reste appartenir au smectite. Cette nature nontronite est due à la teneur très importante en fer. L'utilisation de cette source naturelle locale et riche en fer, pour remplacer les produits commerciaux, permettrait de réduire le coût des nanomatériaux, nanocomposite, nanoparticules et même les zéolithes (1 kg de silicium, d'aluminium et de fer à partir de la Saïdite coûte autour de 1Da tandis que la même quantité de silicium de Ludox et d'aluminium de aluminates de sodium coûte environ 3.850.00 Da sans prendre en considération le coût de l'énergie). Les sources naturelles, telles que la Saïdite et la Bentonite de Maghnia sont des alternatives à utiliser comme source de silicium, aluminium et fer. L'utilisation du procédé de fusion alcaline réduit le coût de traitement (temps et température) et conserve donc l'environnement. En outre, la Saïdite est moins cher que les réactifs de laboratoire. La quantité de silicium, d'aluminium et de fer extraite en combinant entre le processus de fusion alcalin et la Saïdite est significative à celle constatée par toutes les sources jusqu'à maintenant. Le nanocomposite synthétisée par l'utilisation de la Saïdite sous la fusion alcaline possède une surface spécifique élevée d'environ  $1150 \text{ m}^2/\text{g}$ , un volume de pores d'environ  $0.70 \text{ cm}^3/\text{g}$  et la taille des pores centrées à 4.2 nm. D'après ces résultats, l'incorporation d'une quantité élevée d'aluminium et de fer avec la préservation de la structure est possible seulement par l'utilisation du matériau naturel et en adoptant le procédé de fusion alcaline. On peut en conclure que la fusion alcaline d'une argile en général et en particulier la Saïdite est la clé pour remplacer les réactifs de laboratoires, qui sont pour la plupart des polluants et des toxiques, dans la synthèse de la plupart des nanomatériaux, nanoparticules et nanocomposites et par conséquent, réduire fortement leurs coûts de production. Le procédé de fusion alcaline peut être utilisé pour différents types de minéraux argileux pour extraire les oligomères de silicium et d'aluminium comme le confirme dans la Saïdite.

# Références

## References

Adjdir, M., 2010. Synthesis of mesoporous nanomaterials from natural sources as low-cost nanotechnology. Karlsruhe, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Diss., 2010.

Adjdir, M., Ali-Dahmane, T., Friedrich, F., Scherer, T., Weidler, P., 2009. The synthesis of Al-MCM-41 from volclay—A low-cost Al and Si source. *Applied Clay Science* 46, 185-189.

Adjdir, M., Bendeddouche, C.K., Benhaoua, H., Kaid, M., Karmaoui, M., Boudinar, M., Weidler, P.G., 2015. Increasing the efficiency of silicon and aluminum extraction from Volclay by a water iteration treatment for the synthesis of MCM-41 nanomaterials. *Comptes Rendus Chimie* 18, 385-390.

Adjdir, M., Ali-Dahmane, T., Weidler, P.G., 2009b. The structural comparison between Al-MCM-41 and B-MCM-41. *Comptes Rendus Chimie* 12, 793-800.

Adams, J.M., 1987. Synthetic organic chemistry using pillared, cation-exchanged and acid-treated montmorillonite catalysts — A review. *Applied Clay Science* 2, 309-342.

Ali-dahmane, T., Adjdir, M., Hamacha, R., Villieras, F., Bengueddach, A., Weidler, P.G., 2014. 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, 1-6.

Ariga, K., Vinu, A., Yamauchi, Y., Ji, Q., Hill, J.P., 2012. Nanoarchitectonics for mesoporous materials. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 85, 1-32.

Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society* 73, 373-380.

Beck, J., Vartuli, J., Roth, W., Leonowicz, M., Kresge, C., Schmitt, K., Chu, C., Olson, D.H., Sheppard, E., 1992. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society* 114, 10834-10843.

Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* 60, 309-319.

Bruzzoniti, M.C., Sarzanini, C., Torchia, A.M., Teodoro, M., Testa, F., Virga, A., Onida, B., 2011. MCM41 functionalized with ethylenediaminetriacetic acid for ion-exchange chromatography. *Journal of Materials Chemistry* 21, 369-376.

Cardile, C.M., Johnston, J.H., 1985. Structural studies of nontronites with different iron contents by  $^{57}\text{Fe}$  Mossbauer spectroscopy. *Clays and Clay Minerals* 33, 295.

Chi, Y.-S., Lin, H.-P., Lin, C.-N., Mou, C.-Y., Wan, B.-Z., 2002. Using Au nanoparticles-surfactant aqueous solution for a convenient preparation of mesoporous aluminosilicates containing Au-nanoparticles. *Studies in Surface Science and Catalysis* 141, 329-336.

Coradin, T., Livage, J., 2003. Mesoporous alginate/silica biocomposites for enzyme immobilisation. *Comptes Rendus Chimie* 6, 147-152.

Corma, A., T. Navarro, M., Rey, F., 1998. One step synthesis of highly active and selective epoxidation catalysts formed by organic-inorganic Ti containing mesoporous composites. *Chemical Communications*, 1899-1900.

Dapurkar, S., Selvam, P., 2001. Encapsulation of  $\text{Fe} \sim 2\text{O} \sim 3$  Nanoparticles in Periodic Mesoporous Materials. *MATERIALS PHYSICS AND MECHANICS* 4, 13-16.

De Boer, J., 1958. The shape of capillaries, The structure and properties of porous materials. Butterworth London, pp. 68-92.

De Clippel, F., Harkiolakis, A., Ke, X., Vosch, T., Van Tendeloo, G., Baron, G., Jacobs, P., Denayer, J., Sels, B., 2010. Molecular sieve properties of mesoporous silica with intraporous nanocarbon. *Chemical Communications* 46, 928-930.

Dědeček, J., Žilková, N., Čejka, J., 2001. Uniformity and Ordering of Inner Walls of (Al) MCM-41. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* 66, 567-574.

Diaz, J.F., Balkus, K.J., 1996. Enzyme immobilization in MCM-41 molecular sieve. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 2, 115-126.

Frunza, L., Kosslick, H., Landmesser, H., Höft, E., Fricke, R., 1997. Host/guest interactions in nanoporous materials I. The embedding of chiral salen manganese (III) complex into mesoporous silicates. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 123, 179-187.

Galarneau, A., Di Renzo, F., Fajula, F., Mollo, L., Fubini, B., Ottaviani, M.F., 1998. Kinetics of formation of micelle-templated silica mesophases monitored by electron paramagnetic resonance. *Journal of Colloid and Interface Science* 201, 105-117.

Goodman, B., Russell, J., Fraser, A., Woodhams, F., 1976. A Mössbauer and IR spectroscopic study of the structure of nontronite. *Clays and Clay Minerals* 24, 53-59.

He, N.-Y., Yang, C., Lu, Z.-H., 2002. Acidity of calcined Al-, Fe- and La-containing MCM-41 mesoporous materials: An investigation of adsorption of pyridine. *Studies in Surface Science and Catalysis* 141, 459-466.

Heidari, A., Younesi, H., Mehraban, Z., 2009. Removal of Ni (II), Cd (II), and Pb (II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nano mesoporous silica. *Chemical Engineering Journal* 153, 70-79.

Hoffmann, F., Cornelius, M., Morell, J., Fröba, M., 2006. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. *Angewandte Chemie International Edition* 45, 3216-3251.

Hui, K., Chao, C., 2006. Synthesis of MCM-41 from coal fly ash by a green approach: Influence of synthesis pH. *Journal of hazardous materials* 137, 1135-1148.

Kang, F., Wang, Q., Xiang, S., 2005. Synthesis of mesoporous Al-MCM-41 materials using metakaolin as aluminum source. *Materials Letters* 59, 1426-1429.

Konan, K.L., Soro, J., Andji, J.Y., Oyetola, S., Kra, G., 2010. Etude comparative de la déshydroxylation/amorphisation dans deux kaolins de cristallinité différente. *J. Soc. Ouest-Afr. Chim* 30, 29-39.

Kresge, C., Leonowicz, M., Roth, W., Vartuli, J., Beck, J., 1992. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *nature* 359, 710-712.

Kubota, Y., Nishizaki, Y., Ikeya, H., Nagaya, J., Sugi, Y., 2002. Carbon-carbon bond forming reactions catalyzed by meso- and microporous silicate-quaternary ammonium composite. *Studies in Surface Science and Catalysis* 141, 553-560.

Kumar, P., Mal, N., Oumi, Y., Yamana, K., Sano, T., 2001. Mesoporous materials prepared using coal fly ash as the silicon and aluminium source. *Journal of Materials Chemistry* 11, 3285-3290.

Lee, K.-P., Showkat, A.M., Gopalan, A.I., Kim, S.-H., Choi, S.-H., 2005. Synthesis of poly(diphenylamine) nanotubes in the channels of MCM-41 through self-assembly. *Macromolecules* 38, 364-371.

Li, Z., Barnes, J.C., Bosoy, A., Stoddart, J.F., Zink, J.I., 2012. Mesoporous silica nanoparticles in biomedical applications. *Chemical Society Reviews* 41, 2590-2605.

Loewenstein, W., 1954. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. *American Mineralogist* 39, 92-96.

Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., Thommes, M., 2012. *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*. Springer Science & Business Media.

Luechinger, M., Frunz, L., Pirngruber, G.D., Prins, R., 2003. A mechanistic explanation of the formation of high quality MCM-41 with high hydrothermal stability. *Microporous and Mesoporous Materials* 64, 203-211.

Meunier, A., 2005. *Clays*. Springer Science & Business Media.

Moller, K., Bein, T., 1998. Inclusion chemistry in periodic mesoporous hosts. *Chemistry of Materials* 10, 2950-2963.

Moreno, N., Querol, X., Ayora, C., Alasteuey, A., Fernández-Preira, C., Janssen Jurkovicová, M., 2001. Potential environmental application of pure zeolitic material synthesized from fly ash. *J. Envir. Eng. Sci*, 996-1002.

Parambadath, S., Rana, V.K., Zhao, D., Ha, C.-S., 2011. N, N'-diureylenepiperazine-bridged periodic mesoporous organosilica for controlled drug delivery. *Microporous and Mesoporous Materials* 141, 94-101.

Perozo-Rondón, E., Martín-Aranda, R.M., Casal, B., Durán-Valle, C.J., Lau, W.N., Zhang, X., Yeung, K.L., 2006. Sonocatalysis in solvent free conditions: An efficient eco-friendly methodology to prepare chalcones using a new type of amino grafted zeolites. *Catalysis today* 114, 183-187.

Ramachandra Rao, R., Weckhuysen, B., Schoonheydt, R., 1999. Ethylene polymerization over chromium complexes grafted onto MCM-41 materials. *Chemical Communications*, 445-446.

Redfern, S., 1987. The Kinetics of Dehydroxylation of Kaolinite. *Clay Minerals* 22, 447-456.

Rozenson, I., Heller-Kallai, L., 1977. Mossbauer spectra of dioctahedral smectites. *Clays and Clay Minerals* 25, 94-101.

Sanhueza, V., López-Escobar, L., Kelm, U., Cid, R., 2006. Synthesis of a mesoporous material from two natural sources. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 81, 614-617.

Sherma, G.D., Ikawa, H., Uehara, C., Okazaki, E., 1962. Types of Occurrence of Nontronite and Nontronite-like. *Pacific Science* XVI, 57.

Shigemoto, N., Hayashi, H., Miyaura, K., 1993. Selective formation of Na-X zeolite from coal fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction. *Journal of Materials Science* 28, 4781-4786.

Shigemoto, N., Shirakami, K., Hirano, S., Hayashi, H., 1992. Preparation and characterization of zeolites from coal ash. *Nippon Kagaku Kaishi*, 484-492.

Sing, K.S., 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry* 57, 603-619.

Smith, M.B., March, J., 2007. *March's advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure*. John Wiley & Sons.

Sayari, A., Kruk, M., Jaroniec, M., Moudrakovski, I.L., 1998. New approaches to pore size engineering of mesoporous silicates. *Advanced Materials* 10, 1376-1379.

Soltanpour, P.N., Johnson, G.W., Workman, S.M., Jones Jr, J., Miller, R.O., 1996. Inductively coupled plasma emission spectrometry and inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Methods of soil analysis. Part 3*, 91-139.

Tanev, P.T., Chibwe, M., Pinnavaia, T.J., 1994. Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds.

Tang, X.-H., Wen, X., Sun, S.-W., Jiang, H.-Y., 2002. New route for synthesis of highly ordered mesoporous silica with very high titanium content. *Studies in Surface Science and Catalysis* 141, 167-172.

Ulagappan, N., Rao, C., 1996. Evidence for supramolecular organization of alkane and surfactant molecules in the process of forming mesoporous silica. *Chem. Commun.*, 2759-2760.

Van Grieken, R., Markowicz, A., 2001. *Handbook of X-ray Spectrometry*. CRC Press.

Wakihara, T., Sugiyama, A., Okubo, T., 2004. Crystal growth of faujasite observed by atomic force microscopy. *Microporous Mesoporous Mater.* 70, 7-13.

Wang, A., Kabe, T., 1999. Fine-tuning of pore size of MCM-41 by adjusting the initial pH of the synthesis mixture. *Chemical Communications*, 2067-2068.

- Wang, X., Chen, X., Gao, L., Zheng, H., Ji, M., Tang, C., Shen, T., Zhang, Z., 2004. Synthesis of [small beta]-FeOOH and [small alpha]-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods and electrochemical properties of [small beta]-FeOOH. *Journal of Materials Chemistry* 14, 905-907.
- Weckhuysen, B.M., Ramachandra Rao, R., Bodart, P., Debras, G., Collart, O., Voort, P., Schoonheydt, R., Vansant, E., 2000. Synthesis, spectroscopy and catalysis of [Cr (acac) 3] complexes grafted onto MCM-41 materials: Formation of polyethylene nanofibres within mesoporous crystalline aluminosilicates. *Chemistry: a European journal* 6, 2960-2970.
- Weckhuysen, B.M., Schoonheydt, R.A., 1999. Olefin polymerization over supported chromium oxide catalysts. *Catalysis today* 51, 215-221.
- Wu, X.-W., Ma, H.-W., Li, J.-H., Zhang, J., Li, Z.-H., 2007. The synthesis of mesoporous aluminosilicate using microcline for adsorption of mercury (II). *Journal of colloid and interface science* 315, 555-561.
- Yang, H., Coombs, N., Ozin, G.A., 1997. Morphogenesis of shapes and surface patterns in mesoporous silica. *nature* 386, 692-695.
- Yang, H., Deng, Y., Du, C., Jin, S., 2010. Novel synthesis of ordered mesoporous materials Al-MCM-41 from bentonite. *Applied Clay Science* 47, 351-355.
- Yang, H., Ozin, G.A., Kresge, C.T., 1998. The role of defects in the formation of mesoporous silica fibers, films, and curved shapes. *Advanced Materials* 10, 883-887.
- Yang, H., Tang, A., Ouyang, J., Li, M., Mann, S., 2010b. From natural attapulgite to mesoporous materials: methodology, characterization and structural evolution. *The Journal of Physical Chemistry B* 114, 2390-2398.
- Yokoi, T., Kubota, Y., Tatsumi, T., 2012. Amino-functionalized mesoporous silica as base catalyst and adsorbent. *Applied Catalysis A: General* 421, 14-37.
- Zimny, K., 2010. Cristaux liquides, empreinte pour la préparation de matériaux mésoporeux organisés: application à la synthèse d'oxyde de titane nanocristallin. Nancy 1.
- Ziolek, M., Michalska, A., Kujawa, J., Lewandowska, A., 2002. Mesoporous molecular sieves of MCM-41 type modified with Cs, K and Mg-physico-chemical and catalytic properties. *Studies in Surface Science and Catalysis* 141, 411-416.

