

Abréviations

IUPAC: Union International de Chimie Pure et Appliquée.

Φ : Diamètre de pore.

ZSM-5 ; Ω , β : 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..

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

Figure. I. 1. Structure des principaux membres de la famille M41S selon l'IUPAC.....	4
Figure. I. 2. Représentation schématique de MCM-41.....	06
Figure. I. 3. Représentation schématique d'arrangement de micelles de la MCM -41.....	06
Figure. I. 4. Illustration schématique du monomère-agent tensio-actif réversible.....	08
Figure. I. 5. Différents types de sites acides.....	15
Figure. I. 6. Structures calixaréniques des sites catalytiques envisagés	17
Figure. I. 7. Tétraédriques et Octaédriques.....	19
Figure. I. 8. Structure de minérale argileuse « la kaolinite ».....	20
Figure. I. 9. Structure de minérale argileuse (Illite).....	21
Figure. I. 10. Structure de minéraux argileux « Chlorite, la montmorionillite ».....	22
Figure. I. 11. Espace inter foliaires et l'espace basale dans les smectites.....	23
Figure. I. 12. Argile gonflante.....	24
Figure. I. 13. Représentation schématique de la structure de la Montmorillonite.....	27
Figure. II. 1. Diffractogramme de rayons X de la Al-MCM-41 synthétisée.....	31
Figure. II. 2. Allure générale des isothermes de sorption.....	33
Figure. II. 3. Différents types d'isothermes d'adsorption selon la classification de l'IUPAC.....	33
Figure. II. 4. Les quatre types de boucles d'hystérésis selon la classification de l'IUPA.....	35
Figure. II. 5. Isotherme Adsorption-Désorption type IV d'une MCM-41.....	36
Figure. II. 6. Courbe t-plot d'une MCM-41.....	36
Figure. II. 7. Spectres FT-IR de Al-MCM-41 synthétisé (a) avant calcination (b) après calcination.....	37
Figure. II. 8. (a et b). Double visée (axiale et radiale) Kit d'introduction téflon pour l'analyse de solutions à base d'HF.....	39
Figure. III. 1. Photo et position satellitaire d'argile de Ben-Adouan Saïda.....	41
Figure. IV. 1. Diffractogramme de rayons X d'argile Ben-Adouane Saïda (Bn).....	45
Figure. IV. 2. Représentation la structure de la Nontronite.....	46
Figure. IV. 3. Diagrammes de XRD de la Saïdite fusionnée.....	47
Figure. IV. 4. (a. b. c) Diffractogramme des rayons X de Cu-MCM-41(Synthese directe.....	50
Figure. IV. 5. (a. b. c) Diffractogramme des rayons X de Cu-MCM-41(Synthese indirecte).....	52

Figure. IV.6. Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77K du composite Cu-MCM-41 (synthèse directe).....	53
Figure IV. 7. Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77K du composite Cu-MCM-41 (synthèse indirecte).....	54
Figure. IV.8. Les spectres FT-IR de Cu-MCM-41 à différents rapports Si/Cu Synthèse directe	57
Figure IV.9. Les spectres FT-IR de Cu-MCM-41 à différents rapports Si/Cu Synthèse indirecte.....	58

Liste des tableaux

Tableau. I. 1. Exemples de matériaux préparés faisant intervenir différents types d'interactions tensioactif/précurseur inorganique	07
Tableau. III. 1. Position satellitaire Gisement Ben-Adouan Saïda.....	41
Tableau. IV. 1 Composition chimiques de l'argile de Ben Adouane Saïda (Bn) par XRF...	42
Tableau. IV. 2. Composition chimique de surnageant de magnesia et Ben-Adouan.....	49
Tableau IV.3. Paramètres structuraux déterminés par DRX pour le Cu- MCM-41 (synthèse directe).....	52
Tableau IV.4. Paramètres structuraux déterminés par DRX pour le Cu- MCM-41 (synthèse indirecte).....	52
Tableau .IV. 5. Caractérisation structural et textural de composite Cu-MCM-41	55

Chapitre I

Bibliographie

Chapitre II

Technique d'analyse

Chapitre III

Partie expérimentale

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 telles que la diffraction des rayons X, la dispersif fluorescence X, l'adsorption-désorption d'azote à 77K, le microscope électronique à balayage et l'infra-rouge 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

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation constitue l'outil principal pour déterminer la nature des phases cristallisées, leur structure et éventuellement leur degré de cristallinité.

Dans notre travail, on va identifier le matériau Cu-MCM41. L'identification de spectre de ce matériau se fait par comparaison avec ce donné par la littérature [7]. La (figure. II. 1) représente un spectre théorique de diffraction des rayons X d'une MCM41 purement silicique.

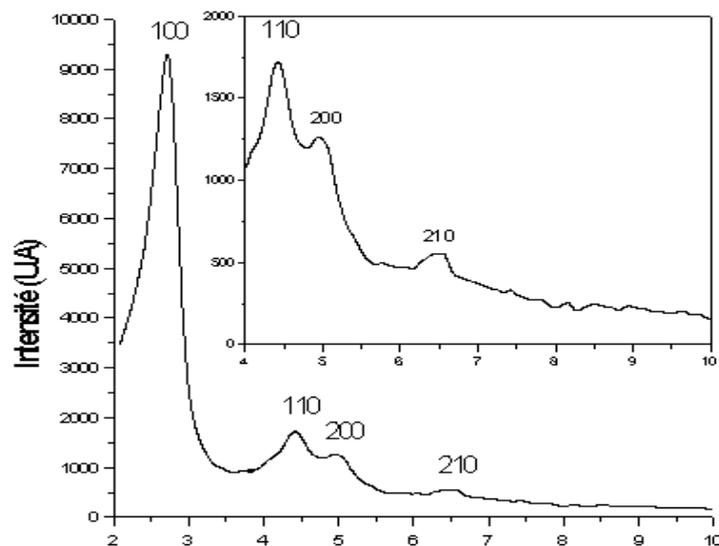


Fig.II.1. Diffractogramme de rayons X de la Al-MCM-41 synthétisée. [7]

La MCM-41 est caractérisée par un pic le plus intense à $2\theta = 2^\circ$ [6] pour la réflexion hkl (100) et des pics moins intenses compris entre 2θ [$4.5^\circ - 6.5^\circ$] qui correspondent aux réflexions interréticulaires (110), (200) et (210) qui témoignent d'une structure ordonné.

À partir des angles de réflexion la taille de la maille hexagonale de MCM-41 peut être calculée par la relation suivante :

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

d_{100} = Distance interréticulaire

a_0 = Paramètre de maille

bp = Epaisseur des parois

II.3. Dispersif fluorescence X (XRF)

Dispersif fluorescence X (DFX) est l'un des deux types de fluorescence X instrumentation utilisé pour les applications d'analyse élémentaire. Cette méthode est considérée comme destructive. Dans spectromètres XRF, l'ensemble des éléments de l'échantillon sont excités simultanément (Si, Al, Fe...). Les différentes énergies du rayonnement caractéristique émise par l'échantillon sont diffractés dans des directions différents par un cristal d'analyse ou monochromatique (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 [84].

II.4. Adsorption de l'Azote A77K

La physisorption d'azote sonde les propriétés de texture des matériaux, c.-à-d. la surface spécifique, le volume mésoporeux (distribution) le diamètre des pores et l'épaisseur des parois. La quantité d'azote physisorbé à température constante (77K) à la surface d'un solide est mesurée en fonction de la pression on obtient une isotherme d'adsorption en travaillant à pression croissante puis une isotherme de désorption en travaillant a pression décroissante.

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 des 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 a identifié 4 types d'hystérèse qu'il a corrélé à différentes formes de pores [85].

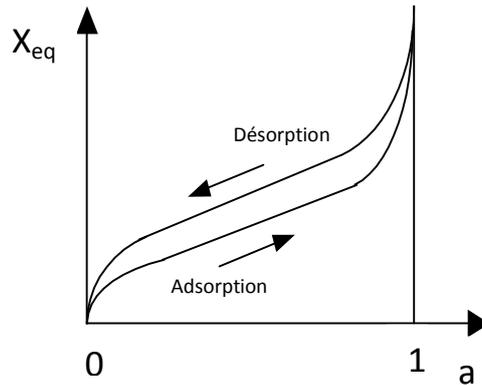


Fig.II.2.Allure générale des isothermes desorption.

Les isothermes d'adsorptions ont été classées selon l'UPAC en six types différents isothermes :

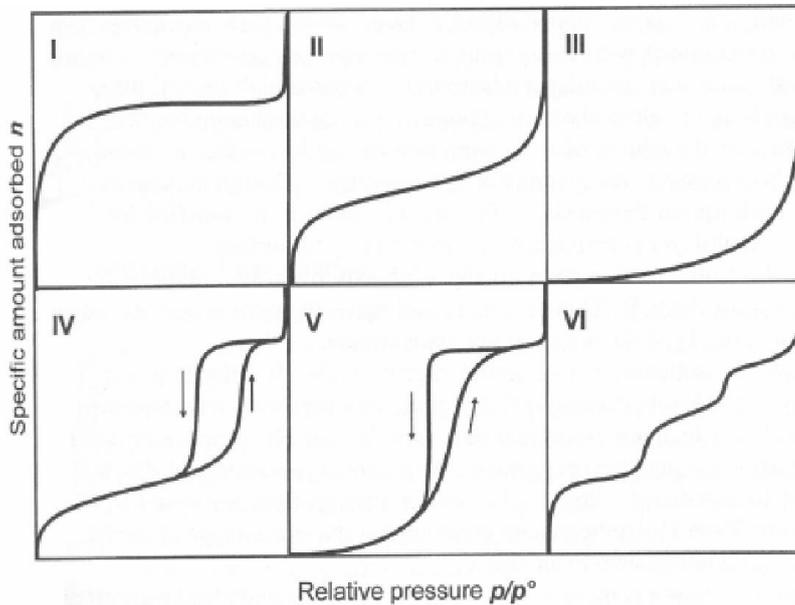


Fig. II.3.Différents types d'isothermes d'adsorption selon la classification de l'IUPAC. [86]

- **Type I** : Le type I ne contient que des micropores saturés pour de faibles valeurs de p/p_0 , il ne se produit ensuite aucune adsorption pour les valeurs plus élevées qui permettraient de remplir des mésopores.
- **Type II** : Le type II est obtenu sur des solides non poreux ou macroporeux, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire épaissement progressif de la couche adsorbée.
- **Type III** : Le type III est du même type que pour les isothermes de type II. Ce type d'isotherme est très rare et est lié à une chaleur d'adsorption quasiment nulle.
- **Type IV** : Le type IV est obtenu en présence de solides mésoporeux. La progression vers les hautes valeurs de pressions relatives est liée au phénomène de condensation capillaire (remplissage de la mésoporosité). Le phénomène n'est pas réversible, on observe en général une hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption.
- **Type V** : est du même type que pour les isothermes de type IV mais les interactions milieu poreux / gaz adsorbé sont faibles. Ce type est très rare et est associé à des solides dont la chaleur d'adsorption est quasiment nulle.
- **Type VI** : Ce type 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.

Lorsque la courbe de désorption d'un isotherme n'est pas superposable à l'isotherme d'adsorption, l'isotherme présente une hystérèse liée à la morphologie des pores :

- i) L'hystérèse de type H1 correspond à des pores tubulaires de section quasi constante, ouverts aux deux extrémités
- ii) Le type H2 est répandu et résulte d'une forme de pores dite en «bouteille à encre» (inkbottle) ou provient d'une porosité interconnectée constituée par des pores de formes et de tailles différentes [86].
- iii) Le type H3 est assez rare et correspond à des pores en fente de section non constante.
- iv) Le type H4 est lié à des pores en feuillets, qui gonflent lors de l'adsorption.
- v) L'absence de cycle d'hystérèse signifie que le solide est uniquement microporeux ou non-poreux, ou que la taille des pores est inférieure à 3,5-4 nm.

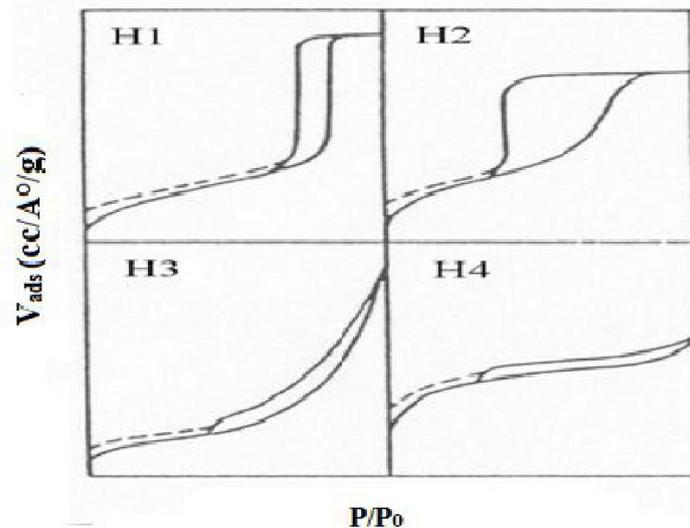


Fig.II.4. Les quatre types de boucles d'hystérésis selon la classification de l'IUPAC [87]

II.4. 3. Surface spécifique (Méthode BET)

Selon la classification de l'IUPAC [86] l'adsorption d'azote à 77K dans les matériaux mésoporeux de la MCM41 est caractérisée par une isotherme de type IV, cette isotherme est constituée de trois parties:

- ❖ La 1^{ère} 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^{ème} partie correspond à la condensation capillaire dans les mésopores à des pressions relatives intermédiaires ;
- ❖ La 3^{ème} partie correspond à l'adsorption sur la surface externe pour des pressions relatives élevées. La surface spécifique sera calculée par la méthode BET [90], en utilisant l'intervalle de pression relative entre 0.05 et 0.35.

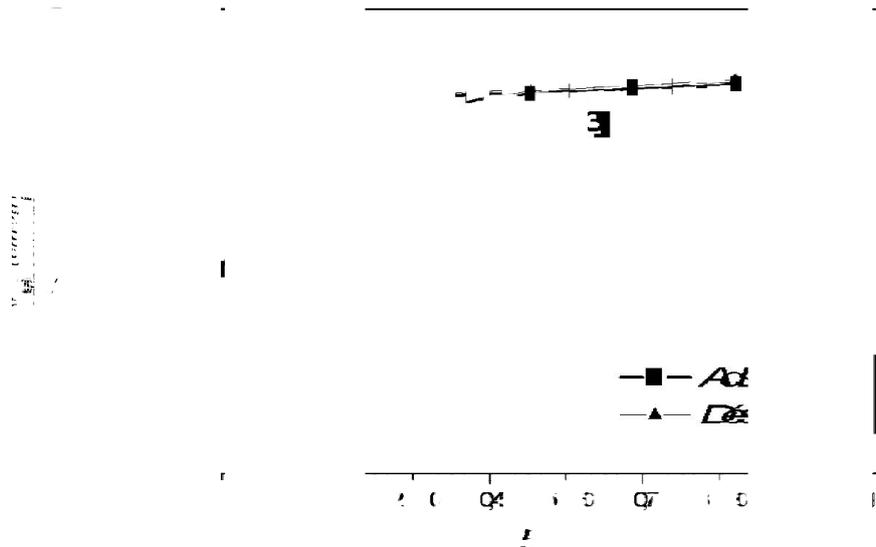


Fig.II.5. Isotherme Adsorption-désorption type IV d'une MCM-41.[6]

II.4. 4. Le volume mésoporeux (V_{mésop})

En se basant sur la méthode de t de De Boer [85], on calcule le volumemésoporeux 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 :

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

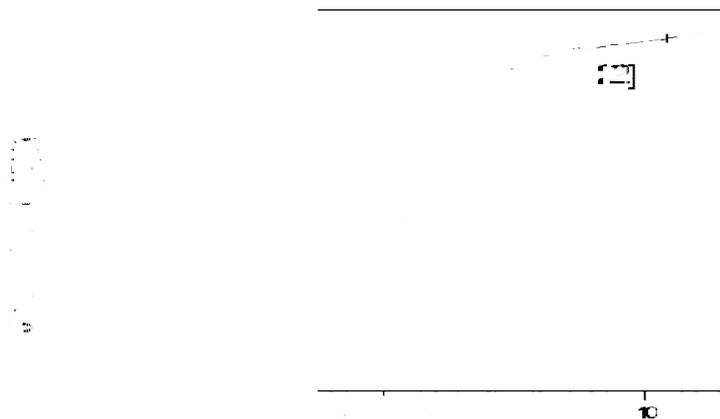


Fig. II.6. Courbe t-plot d'une MCM-41

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. 5. Diamètre des pores

Le diamètre des pores est calculé à partir de la relation suivante [88]:

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

D_p = diamètre des pores.

V_{més} = Volume mésoporeux primaire.

ρ = densité des parois des pores (2.2cm³ g⁻¹ pour les matériaux siliciques)

d₁₀₀ = 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 [89], corrigée par [90].

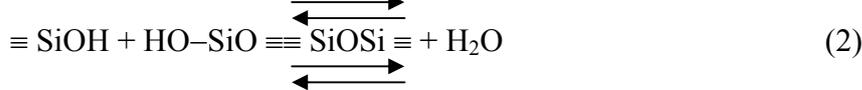
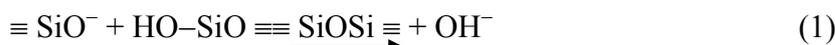
$$r(p/p_0) [nm] = 0.416 [\log(p_0/p)]^{-1} + t(p/p_0) + 0.3 \quad (Eq.4)$$

r (p/p₀) = rayon des pores

0.416(log p/p₀) = équation de Kelvin, qui tient compte de la condensation capillaire.

0.3 = terme correctif.

II.4. 6. 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 $\equiv SiOSi \equiv$ continuent suivant la réaction (2) et forment ainsi l'épaisseur des parois. Si en admet que l'empilement compact de micelles enrobées forme des mésopores à section hexagonale l'épaisseur des parois silicatées (bp) vaut :

$$bp = a_0 - D_p \quad (Eq.5)$$

a₀ = Unité de la maille (DRX).

D_p = Diamètre des pores calculé par l'équation (3).

II.5. Spectroscopie Infra-Rouge

La spectroscopie IR est une technique complémentaire. Elle nous permet d'obtenir des informations sur la nature des phases étudiées et d'identifier les différents types de groupements fonctionnels qui existent dans le solide par leurs bandes de vibrations. L'utilisation de la spectroscopie infrarouge pour l'étude structurale des matériaux mésoporeux permet de donner :

- des informations sur la structure des matériaux (vibration structurale)
- la nature et le type de la charpente ainsi que le type de cation existant à l'intérieur de la structure
- la nature des groupes de la surface qui sont généralement les centres d'adsorption et de catalyse.

Les spectres infrarouge ont été réalisés un spectromètre à transformée de Fourier dont la gamme de fréquences est compris entre 400 et 4000 cm^{-1} .

Les vibrations fondamentales des MCM41 se situent généralement entre 450 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} :

- 1650 cm^{-1} : bande de déformation relative aux groupements (O-H) avec une autre bande large de valence à 3000 cm^{-1} relative aux groupements (O-H), ses deux bandes caractérisent les groupements fonctionnels silanol [91].
- Entre 950-1300 cm^{-1} , les bandes correspondent aux vibrations d'élongation asymétrique O-T-O
- Entre 600-720 cm^{-1} : vibrations d'élongation symétrique O-T-O
- Entre 450-550 cm^{-1} : vibrations de déformation de la liaison T-O (T=Si ou Al).

L'analyse par IR a été réalisée par spectroscopie à transformée de Fourier. Les pastilles sont préparées par la méthode de dispersion en mélangeant le solide broyé avec le KBr (1mg/100mg).

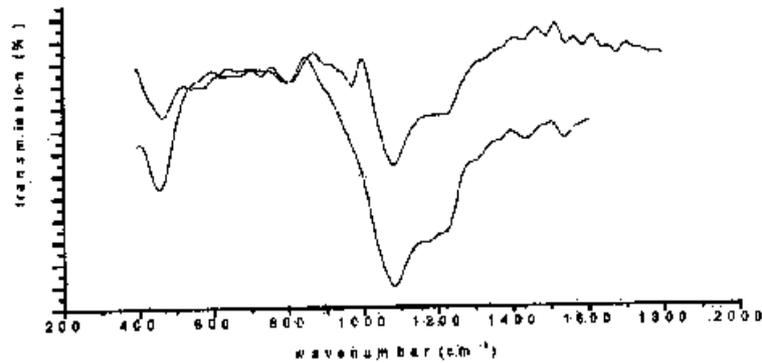


Fig. II .7 . Spectres FT-IR de Al-MCM-41 synthétisé (a) avant calcination (b) après calcination.

II.6.Spectroscopie par torche à plasma (ICP-AES atomic emission spectrometry)

Le principe de la spectrométrie d'émission plasma est basé sur la formation de plasma dans un flux d'argon. Le plasma, constitué de molécules d'argon ionisées atteint une température de 10 000 K permet la désolvation, 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) [92].

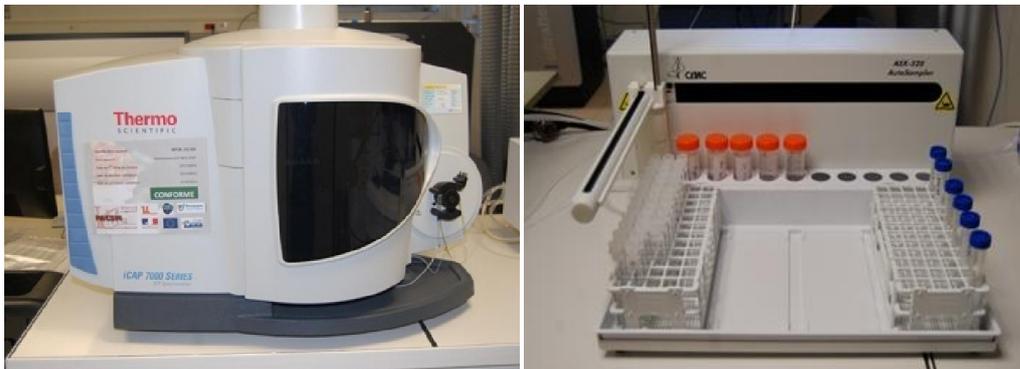


Fig. II.8. (a et b). Double visée (axiale et radiale) Kit d'introduction téflon pour l'analyse de solutions à base d'HF.

I. Bibliographie

I.1. Introduction

De nombreux matériaux poreux ont vu le jour et sont avidement étudiés. Il devient alors nécessaire d'établir un classement entre les matériaux poreux de composition et de structures différentes. En 1972, l'Union International de Chimie pure et Appliquée (IUPAC) définit les normes appliquées aux solides poreux [4, 5]. Les matériaux sont classés suivant la taille de leurs pores :

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

I.2. Matériaux mésoporeux

Les solides poreux sont des matériaux important vu leurs applications dans plusieurs domaines tels que les processus catalytiques, l'adsorption, les procédés des séparations... Bien qu'il existe plusieurs types de solides amorphes poreux, il n'existait pas de matériaux mésoporeux cristallins avant l'année 1990.

En 1992, les chercheurs de la Mobil Oil Corporation ont découvert les M41S, une nouvelle famille de silice mésoporeuse ordonnée appelée les tamis moléculaires mésoporeux (Mesoporous Molecular Sieves) (Kresge et al, 1992) [6] Dans cette famille (M41S), trois mésophases ont été identifiées et constituent les trois classes des MCM (Mobil Composition of Matter) :

- Des matériaux de symétrie hexagonale appelés MCM-41 2D ($p6mm$)
- Des matériaux de symétrie cubique appelés MCM-48 3D
- Des matériaux de symétrie lamellaire appelés MCM-50 2P

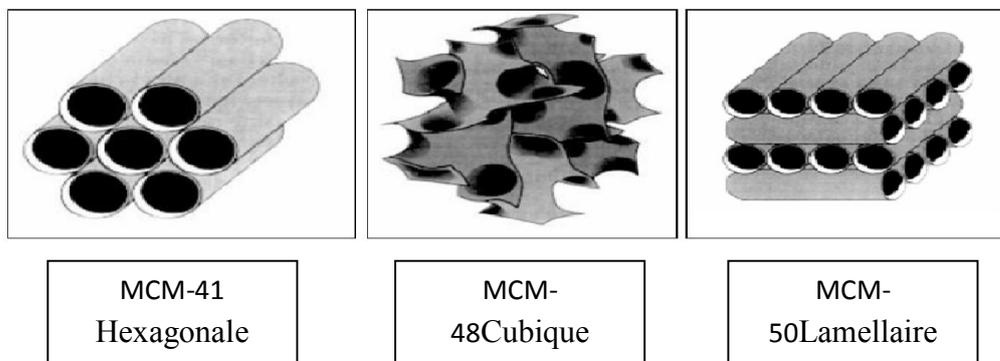


Fig. I. 1. Structure des principaux membres de la famille M41S selon l'IUPAC.

➤ **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.

Les matériaux mésoporeux de la famille M41S ont été initialement obtenus par synthèse hydrothermale en milieu basique. Ils ont été préparés à partir de gels inorganiques à base d'espèces silicatées ou alumino silicatées et en présence de tensioactifs cationiques que sont les sels d'ammonium quaternaires $C_nH_{2m+1}-N+(CH_3)_3$ (avec $8 < n < 18$), le tensioactif le plus couramment utilisé étant le bromure de triéthylammonium ($C_{16} TMA^+ Br^-$). Ces matériaux sont caractérisés par la présence de mésopores ordonnés possédant une distribution étroite en taille (en général centrée entre 2 et 10 nm).

En faisant varier la longueur de la chaîne de l'agent structurant entre 8 et 18 atomes de carbone, Beck et al [7] sont parvenus à préparer des MCM-41 présentant des diamètres de pores centrés entre 15 et 45 Å environ. L'addition de molécules organiques hydrophobes, telles que le mésitylène (1, 3, 5-triméthylbenzène), a permis d'augmenter la taille des pores jusqu'à 100 Å. Cette augmentation est due à la solubilisation du mésitylène dans le cœur hydrophobe des micelles entraînant le gonflement de celles-ci [8].

I.3. MCM-41 :

MCM-41 est l'un des membres de la famille M41S, elle présente un arrangement hexagonal des mésopores cylindriques unidimensionnels 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 SiO_2 pour les MCM-41 purement siliceuses (Si-MCM41) et de SiO_2/Al_2O_3 pour les Al-MCM41 (Adjdir, 2010).

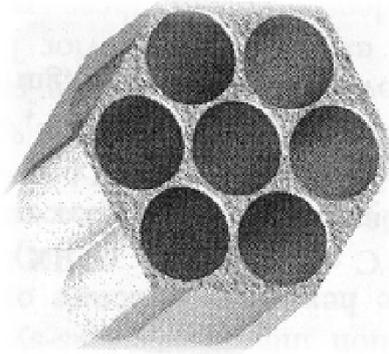


Fig. I. 2. Représentation schématique de MCM-41.

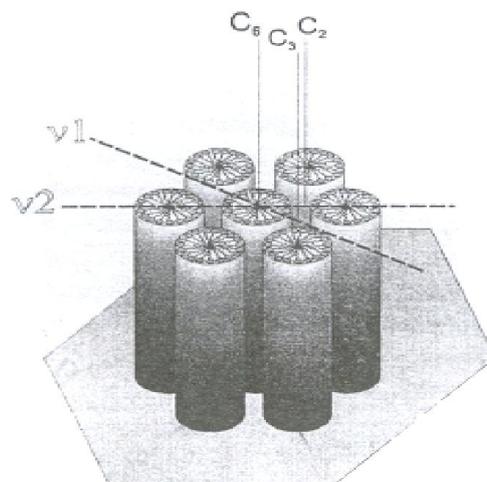


Fig. I. 3. Représentation schématique d'arrangement de micelles de la MCM -41.

I.4. Généralité sur les tensioactifs

Les tensioactifs sont des produits anciens (le premier a été synthétisé en 1917) leur développement a été rapide et ils représentent aujourd'hui un marché de plus de 5 millions de tonnes.

Une substance est dite tensioactive lorsque, même à faible concentration, elle agit en modifiant la tension interfaciale solide-solution. Tous les tensioactifs ont un caractère commun : les molécules les constituants sont dites amphiphiles, elles comportent une partie hydrophile et une partie hydrophobe.

La partie hydrophile polaire de la molécule détergente est désignée comme (tête polaire) tandis que la partie hydrophobe est appelée (queue polaire) .la partie hydrophobe est constituée d'une ou plusieurs chaînes carbonées aliphatique pouvant être linéaires ou ramifiées (Figure. I. 4).

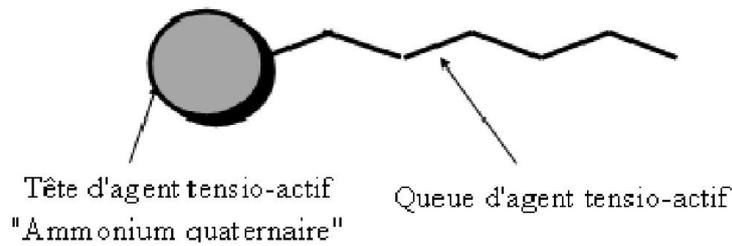


Fig. I.4. Illustration schématique du monomère-agent tensio-actif réversible

(Adjdir, 2010).

I.4.1. Différentes classes de tensioactifs

Les tensioactifs sont classés selon la nature de leur partie hydrophile en trois grandes familles [9] : les tensioactifs ioniques (cationiques ou anioniques), les tensioactifs amphotères et les tensioactifs neutres.

Tableau. I.1. Exemples de matériaux préparés faisant intervenir différents types d'interaction tensioactif/précurseur inorganique (Zimny, 2010) [10].

Type de Tensioactif	Conditions		Exemples
	pH	TA utilisé	
Ioniques	Basique	CTMACl	MCM-41 (hex) MCM-48 (cub) MCM-50 (lam)
	Neutre Basique	Sulfates Phosphates	Oxydes de Mg, Al, Fe, Pb[11] (lam), de Sn et Ti (hex)
	Acide	CTMACl	SBA-1 (cub), SBA-2 (hex), SBA3 (hex)
Non ioniques	Basique	Phosphates	Oxyde de Zn (lam) Alumine (lam)
	Neutre	Amine Primaire	HMS
	Acide	Cm(EO)nOH	MSU
	Très acide	Cm(EO)nOH	SBA-11 (cub), SBA-12 (hex)
		Pluronic	SBA-15 (hex) SBA-16 (cub)

I.4.2. Rôle des tensioactifs

L'utilisation de tensioactifs a permis d'aboutir à une nouvelle génération de silices mésoporeuses caractérisées par une surface spécifique très élevée, de l'ordre de $1000\text{m}^2/\text{g}$.

Durant la synthèse de silice mésoporeuse, les espèces silicates s'organisent autour des micelles formées par le tensioactif utilisé par voie sol-gel [11]. L'intérêt de ce type de synthèses réside également dans le fait que l'on puisse contrôler les propriétés texturales et le types de phase (hexagonale ou cubique) de la silice obtenue en modifiant le tensioactif (longueur de la chaîne carbonée, valeur de la MCM, présence d'un co-tensioactif.)[12,13].

Par calcination ou par lavage à l'aide d'un solvant spécifique du surfactant, il est ensuite possible d'extraire la partie organique, ce qui conduit à un matériau inorganique à porosité contrôlée et organisée appelé mésoporeux

I.5. L'insertion d'hétéroatomes

La découverte des matériaux mésoporeux de la famille de M41S en 1992, a ouvert le champ l'utilisation de ces matériaux en tant que support de divers métaux et d'autres espèces actives en catalyse [1].ces matériaux mésoporeux présentent une surface extrêmement élevée ($1000\text{ m}^2/\text{g}$) et des tailles des pores dans la gamme de 20-300Å. Par l'optimisation des paramètres tels, la température de réaction et le temps, la valeur du pH, des matériaux MCM-41 de haute qualité avec les propriétés suivantes : superficie élevée (plus de $1000\text{m}^2/\text{g}$), grand volume de pore, et grande stabilité thermique et chimique ont été synthétisés [14]. Quand ils ont été découverts la première fois, il y avait de grandes espérances pour des applications dans l'industrie de pétrole, mais il s'est avéré que leur acidité est juste comparable à celle des aluminosilicates amorphes donc à utiliser principalement pour les réactions qui n'exigent pas une forte acidité [15].

Après leur première synthèse, beaucoup de laboratoires ont incorporé divers éléments autres que le silicium dans la charpente des MCM-41 :l'aluminium, le vanadium, le niobium, etc..., changeant ainsi les propriétés physico-chimique du matériau [16]. Les matériaux mésoporeux contenant l'aluminium sont intéressants car la présence de cet élément dans une gamme étendue de rapports Si/Al dans la

charpente des mésoporeux entraîne une acidité importante [17] avec l'incorporation de divers métaux (Ni,Al,Co,Mg,Fe,Cu), il a été constaté que les propriétés catalytique de ces matériaux pouvaient être améliorées [18-19].

Beaucoup de chercheurs ont réussi l'incorporation des métaux dans les MCM-41, Fe [20], Ti [21], V [22], Cr [23], Cu [24-25], Zn [26]. La stabilité des produits à la calcination dépend non seulement de la nature de l'élément incorporé, mais également des conditions de synthèse [27]. La présence d'un métal dans les parois des matériaux mésoporeux a permis de mener des études sur des réactions spécifiques, telle que l'hydroxylation et alkylation du phénol [28-29] oxydation et isomérisation de l'hexane [30-31], oxydation et déshydrogénation des hydrocarbures [32], et hydrogénation des composés aromatiques [33-34]. MCM-41 modifiés par l'insertion des métaux (bimétalliques) ont également été étudiés et testés dans l'oxydation sélective du styrène et du benzène [35,36].

I.5.1. L'insertion du cuivre

Plusieurs travaux sur les matériaux mésoporeux ont concerné l'incorporation du cuivre :Xijun et al [37] ont fait une étude sur l'effet de la teneur en cuivre sur le catalyseur, l'effet des photons UV, de la concentration en H₂O₂ et la masse du catalyseur dans la réaction de photo-oxydation du phénol. Le catalyseur est préparé par imprégnation d'MCM-41 par une solution de nitrate de cuivre à différentes concentrations à température ambiante suivie du séchage et de la calcination pour dégager les ligands de nitrate. Les auteurs ont procédé ensuite à la réduction des sites Cu²⁺ en Cu⁺ car le Cu²⁺ n'intervient pas dans la production des radicaux. Ils ont montré que la MCM-41 imprégnée par le cuivre est active dans la réaction d'oxydation du phénol par H₂O₂ sous UV. L'activité catalytique est proportionnelle à la masse du catalyseur.

Hadjiivanov et al [38] ont préparé Cu-MCM-41 et Cu-MCM-48 par deux méthodes :

- Par imprégnation dans une solution de Cu(II) acétylacétonate en présence de chloroforme.
- Par imprégnation dans une solution aqueuse de nitrate de cuivre.

Les deux matériaux sont caractérisés par la diffraction des rayons X(DRX), l'adsorption-désorption d'azote (BET), adsorption atomique, adsorption de CO suivi

par Infra-rouge, Il a été trouvé que la quantité de Cu^+ dans Cu-MCM-41 est plus élevée que dans Cu-MCM-48 ce qui explique la différence d'activité dans la réaction de décomposition du méthanol.

Zhengping et al [39] ont préparé CuO-MCM-41 par la méthode directe (l'insertion de cuivre pendant la synthèse) et en la comparant avec Si-MCM-41, ont remarqué qu'il est moins ordonné et que l'oxyde de cuivre ne se trouve que dans la surface externe des matériaux car aucun trace de cuivre n'est détectée dans les mésopores. Les auteures expliquent cela par le pH de solution basique qui entraîne la précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Cette précipitation va empêcher l'encapsulation du cuivre dans les murs amorphes de MCM-41. par ailleurs, les pores de MCM-41 sont occupés par les micelles d'agent tensioactif qui peuvent également empêcher l'introduction du cuivre dans les pores. l'oxyde de cuivre est formé pendant la calcination des matériaux synthétisés et se localise sur la surface externe de MCM-41.

Nieminen et Kumar [40] se sont intéressés au rôle du cuivre dans l'isomérisation squelettique de 1-butene par H-MCM-41. L'activité est comparée à celle de H-beta échangée de la même manière.

Il a été trouvé que Cu-H-MCM-41 est le plus actif à cause de l'existence des sites Cu^{2+} qui sont actifs et leur réduction donne des sites Cu^+ qui à leur tour sont actifs dans cette réaction. Par contre, l'introduction du cuivre dans H-Bêta, n'a eu aucun effet sur l'activité du catalyseur la raison probable de ceci est l'activité initiale élevée de H-Bêta entrainement une réduction très rapide de cuivre en forme métallique inactive Cu^0 .

Tsoncheva et Venkov [41] ont préparé MCM-41 modifié par le cuivre selon quatre différentes méthodes :

- par imprégnation dans une solution aqueuse de nitrate de cuivre puis le traitement dans le rotavapeur.
- imprégnation puis séparation du solide et de la solution par centrifugation puis séchage.
- traitement dans une solution d'acetylacetonate dans le chloroforme puis évaporation du solvant par le rotavapeur.

- imprégnation dans la solution aqueuse de nitrate de cuivre avec l'ajout de l'ammoniaque jusqu'à pH=9.

La caractérisation des échantillons par plusieurs méthodes a montré que la première série (1,2) qui contient du cuivre sous forme CuO et pas d'espèces Cu⁺², présente une activité faible par rapport à la deuxième série (3,4) et une sélectivité importante. Par contre, la deuxième série qui contient les espèces Cu²⁺ et les oxydes de cuivre, présente une haute activité mais une sélectivité moindre dans la réaction de décomposition du méthanol. Les auteurs ont conclu que selon la méthode de préparation employée, on peut jouer sur le rapport CuO/Cu²⁺ et ainsi contrôler la sélectivité dans la déshydrogénation du méthanol.

Jing Qiu et al [42] ont fait une étude sur une série de matériaux mésoporeux du type Cu-MCM-41 avec différents teneurs en cuivre et synthétisés selon deux méthodes, synthèse directe et la méthode d'imprégnation. L'activité de ces matériaux est testée dans la réduction de NO par NH₃ les résultats montrent une activité importante de Cu-MCM-41 préparé par la méthode directe en raison de la bonne dispersion de cuivre comparée au matériau Cu-MCM-41 préparé par la méthode d'imprégnation, et l'activité du matériau augmente avec la teneur en cuivre

Karthika et al [43] ont réalisés une étude comparative entre les matériaux Cu-MCM-41 et Cu-Al-MCM-41 synthétisés par la méthode directe et les oxydes de métaux (CuO/Al₂O₃ et CuO/SiO₂) dans la réaction de réduction de NO utilisant la vapeur d'acétone, les résultats montrent la présence de cuivre cationique piégé par l'aluminium tétraédrique dans la charpente de Al-MCM-41 par contre dans Cu-MCM-41 la plupart du cuivre sous forme d'oxyde (CuO), le matériau Cu-Al-MCM-41 présente l'activité la plus élevée en raison de sa bifonctionnalité du matériau (Cu²⁺, Al³⁺).

Mingshi Jin et al.[44] ont préparé deux matériaux mésoporeux dopés au cuivre (Cu-MCM-41, Cu-Fe-MCM-41) par la méthode d'imprégnation suivie par traitement rotavapeur, les matériaux sont caractérisés par DRX et l'adsorption de N₂, les résultats montrent une conservation de la structure des matériaux synthétisés, par ailleurs le matériau Cu-Fe-MCM-41 a un volume poreux et surface spécifique plus important comparativement à Cu-MCM-41, cela est dû aux espèces Fe et Cu dans Fe-Cu-MCM-41 qui sont déposées uniformément sur la paroi du matériau MCM-41, ce

qui donne une grande dispersion des espèces métalliques par rapport à Cu- MCM- 41. L'activité de ses matériaux est testée dans l'adsorption du 1-butane, les résultats montrent que la Cu-Fe-MCM-41 donne une activité très importante grâce à la présence des deux espèces (Fe, Cu)

Izabela et Ziolk [45] ont effectués une étude comparative sur l'incorporation de cuivre (synthèse directe ou par échange) dans deux matériaux différents : Al-MCM-41 et Nb-MCM-41. Les auteurs ont conclu que l'état et le comportement du cuivre dans matériaux MCM-41 dépendent fortement de:

- la méthode employée pour l'incorporation (échange ionique ou incorporation pendant la synthèse ;
- la nature du métal dans l'entourage (Al ou Nb). Le Cu entraîne le déplacement d'une quantité significative d'Al dans les positions extra charpente. Quand Cu-Al-MCM-41 est calciné, le cuivre ainsi que le niobium dans Cu-Nb-MCM-41 sont responsables de la sélectivité en para dans l'hydroxylation du phénol mais l'activité é de catalyseurs vers l'obtention des biphénols est faible.

Suresh et Bhargava[46] ont étudiés l'adsorption de NO et CO sur des métaux de transition (Co, Cr, Ni, Zn, Cu) incorporés :

-Sur la surface d'Al-MCM-41 préparé par la méthode directe (insertion de métal de transition pendant la synthèse d'MCM-41)

-Sur le matériau Cu-Al-MCM-41 préparé par la méthode d'échange simple dans une solution aqueuse de nitrate de cuivre a 50°C. Les résultats trouvés montrent que de l'adsorption de NO sur M-Al-MCM-41 résulte la formation de N₂O et NO₂ et (M-NO)₂, M-NO₂, M-NO₃ chimisorbés. La pression de NO affecte la concentration et la distribution des complexes de NO formés et l'augmentation de la concentration des complexes indique la conversion de l'espèce nitrosilique en nitrite et en nitrate aussi bien que l'oxydation des emplacements actifs des métaux de transition. De l'adsorption de CO résulte la formation de carbonyle principalement associée aux sites acides de Lewis cationique aussi bien que des complexes carbonyliques de métal de transition. Le Cu-Al-MCM-41 préparé obtenu par synthèse directe.

Kucherov et Shigapov[47] ont utilisé les matériaux mésoporeux MCM-41 modifiés par le greffage de (Al, Zr, W, B,P) comme supports pour l'incorporation de cuivre par simple imprégnation dans une solution de nitrate de cuivre. Ces matériaux sont ensuite placés dans un réacteur à 520°C sous balayage d'air sec. La caractérisation par ESR (la résonance paramagnétique électronique) et IR sont utilisées pour révéler la distribution et la stabilité des sites actifs de Cu^{2+} . Les auteurs ont conclu qu'il est possible d'incorporer sur la surface des silicates mésoporeux des ions de cuivre actifs en catalyse. La dispersion, la stabilité thermique et l'activité catalytique de ces ions peuvent être contrôlées par modification/greffage de la surface du silicate par d'autres ions. Par ailleurs, aucune corrélation simple n'existe entre la quantité incorporée et l'activité. Les teneurs en cuivre dans Al-MCM-41 sont plus élevées d'où une activité catalytique plus importante. En présence de l'MCM-41 d'où la teneur en cuivre est faible, on relève une activité catalytique spécifique plus élevée.

Gomes et Selvam[48] ont préparés trois matériaux MCM-41 modifiés par l'insertion des métaux de transition (Cu, Cr, V) pendant la synthèse d'une MCM-41. La caractérisation montre que les espèces Cu et Cr sont extra-réseaux par contre le vanadium pentavalent est dans la charpente.

La MCM-41 à base de cuivre est la plus active dans la réaction d'oxydation d'aniline avec une stabilité assez grande.

Ying et Jianxin[49] ont traité la réduction sélective de NO par le propylène catalysée par Cu-Al-MCM-41, ce dernier étant préparé par échange dans une solution d'acétate de cuivre. Cu-Al-MCM-41 a présenté une activité catalytique intéressante.

Une nouvelle méthode a été rapportée par Liu et al [50] sur l'organofonctionnalisation de MCM-41 en présence des ions cupriques et en utilisant le lavage ultrasonique. Ce dernier sert à enlever les ions cupriques qui changent selon la nature des groupes fonctionnels organiques.

Juan Zang et al [51] ont synthétisé des matériaux mésoporeux de type Cu-MCM-41 par la méthode directe pour différents teneurs en cuivre. L'activité de ces matériaux est dans la réaction d'oxydation de cyclohexanone les résultats montrent une activité importante utilisant Cu-MCM-41 avec le rapport molaire Si/Cu =23 la même réaction

est faite en présence du matériau Cu-MCM-41 préparé par la méthode d'imprégnation donne un rendement faible par comparaison avec celle préparé par la méthode directe ceci est expliqué par l'activité du Cu isolé dans la charpente comparé avec le CuO du surface.

I.6. APPLICATIONS DE MCM-41

Les matériaux poreux en général, et mésoporeux en particulier possèdent une très grande surface spécifique, ce qui leur permet de créer de nombreuses interactions avec des atomes, des ions ou des molécules. Cela laisse présager d'intéressantes applications comme nous le verrons dans la suite. Ces interactions dépendent bien sûr de la taille des pores, de leur forme, de leur volume ainsi que de l'uniformité de leur distribution, selon la plupart des travaux de recherches n'ont pas donné aucune de résultat réellement exploité par l'industrie.

I.6.1. APPLICATION A LA CATALYSE

I.6.1.1. 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 [52], hydrocracking [53], dégradation des polymères [54], dans réactions de déshydrogénation du cyclohexane [55] dans des réactions d'alkylation [56] et dans des réactions de déshydratation du l'isopropanol par $\text{SO}^{-2}/\text{MCM-41}$. Ces réactions demandent des catalyseurs acides. L'incorporation de l'aluminium peut se faire par différents méthodes de synthèses, soit par méthode directe [57], soit par greffage soit par imprégnation [58] . 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 [58].

- Site acide forts de types Bronsted qui sont généralement des hydroxyles portés par des 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. 5)

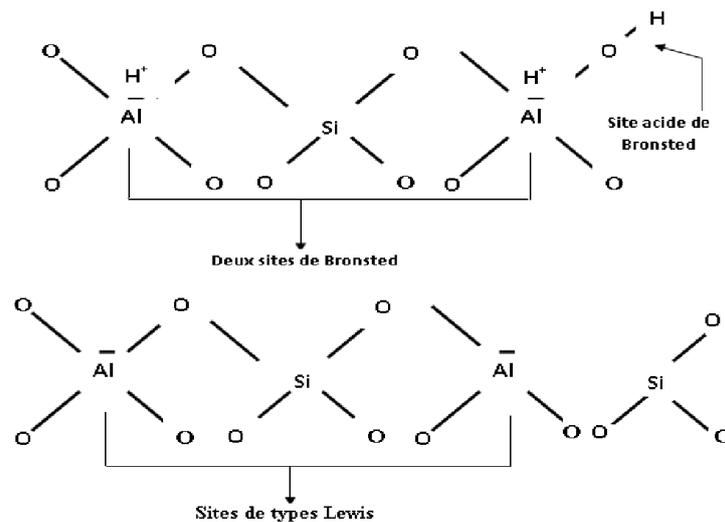


Fig.I.5. Différents types de sites acides

I.6.1.2. Catalyseur basique

La condensation de Knoevenagel peut se faire par l'utilisation de la MCM-41 non calcinée [59], La réaction de Michael [60] et de Claisen-schmidt [61] sont catalysées soit par des amines [62] où par des solides tels que (HDTMA⁺) Si-MCM-41 [63] et Al-MCM-41 après la neutralisation de la charge négative par Na⁺, Cs⁺ [64]

I.6.1.3. Catalyseur redox ;

Il y a de nombreux rapports dans la littérature au sujet des réactions redox sur les matériaux mésoporeux modifiés. Dans beaucoup de cas c'est très difficile d'évaluer la performance de tels matériaux. Parce que les conditions de réaction ne sont souvent pas comparables. Les Ti-zeolites tels que TS-1, les TS-2 et le Ti-β sont d'efficaces

catalyseurs dans l'oxydation d'une variété de composés organiques [65-66]. De tels matériaux sont connus depuis le début des années 80. Les matériaux mésoporeux contenant le titane aussi bien que ceux modifiés avec les métaux de transition le Zr, V, Cr, Mg, Fe, Cu sont des catalyseurs d'oxydation prometteurs. Ti-MCM-41 a été très tôt étudiée en tant que catalyseur d'oxydation sélective [67]. De tels matériaux mésoporeux présentent l'avantage clair d'un grand système de pore permettant l'oxydation d'un plus grand nombre hydrocarbures.

Les catalyseurs Fe/SBA-15 calcinés dans lesquels seulement une faible quantité de Fe^{+3} octaédrique est détectée montrent une bonne sélectivité dans les réactions d'oxydation des alcanes, des alcènes et des arènes avec H_2O_2 comme oxydant [68].

MnMCM-41 qui sont préparés par la méthode d'échange ionique de tensioactif montrent une activité élevée pour l'époxydation du stilbène [69].

I.6.1.4.Support catalytique

L'idée ici est de fonctionnaliser la MCM-41 avec un catalyseur, ainsi, la circulation des espèces chimiques est grandement facilitée, et la surface de réaction devient bien plus importante. Par exemple, des hétéropolyacides comme $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, qui ont des sites très acides mais une surface interne petite, peuvent être insérés dans le MCM-41 : alors, les hétéropolyacides se dispersent dans tout le matériau, perdant toute structure cristalline, même pour des quantités de HPA très grandes. Il en résulte une très grande réactivité, ainsi par exemple, la dégradation de polluants organique persistants dans l'eau par la catalyse hétérogènes (projet de recherche) université Lyon France 2008[70]et les réactions d'alkylation des groupements phénols par des oléfines sont beaucoup plus rapide avec un tel matériau qu'avec H_2SO_4 un tel procédé permet aussi d'augmenter la sélectivité des réactions ainsi catalysées

MCM-41est aussi exploité en tant que supports catalytiques pour différents types d'application en greffant des entités actives à partir des métaux nobles [71].

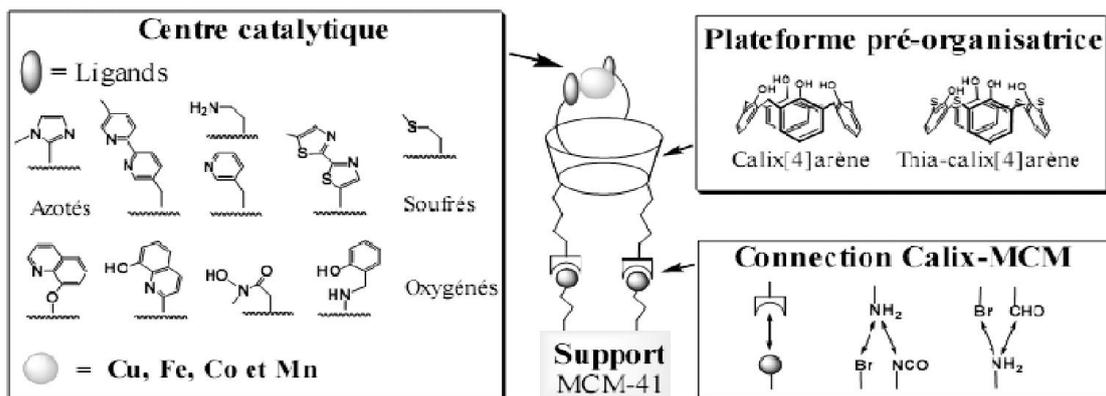


Fig. I.6. Structures calixaréniques des sites catalytiques envisagés

I.6.2. Adsorption et séparation :

La MCM-41 est l'un des matériaux mésoporeux qui occupe une place unique comme référence pour l'étude de l'adsorption dans les mésoporeux. La distribution homogène de la taille de pore permet des études plus précises de physicochimie des phases adsorbées [72].

Les propriétés d'adsorption sont critiques pour des applications dans la séparation. Le contrôle des propriétés du fluide dans les canaux ordonnés peut développer de nouvelles applications. En effet, la taille uniforme des pores est un facteur important dans plusieurs méthodes de chromatographie et de séparation, ainsi il a été proposé l'utilisation des matériaux mésoporeux structurés avec des tensioactifs pour colonne dans : la chromatographie d'exclusion [73], l'HPLC phase normal [74], la chromatographie en phase gazeuse [75] et l'HPLC énantioselective [7].

La sélectivité de taille à l'échelle du nanomètre a pu ouvrir de nouvelles applications dans la séparation de molécules biologique. Dans le domaine de matériaux poreux, les MTS (micelle-templated silica) devraient concurrencer les matériaux bien établis, comme les zéolite et gels de silice. Leurs propriétés particulières peuvent ouvrir de nouveaux champs d'application

I.7. Argile

L'argile est une matière première utilisée depuis longtemps dans les différentes activités de la vie humaine. Le mot argile provient du mot grec « Argos » ou de latin « argilo » qui veut dire blanc.

Les argiles sont des roches constituées d'une variété de minéraux très fins, plus ou moins bien définis dont la forme est généralement aplatie. Ils sont constitués par des minéraux spécifiques dits : argileux, mais on trouve aussi des espèces dont les plus fréquentes sont la silice, des silicates non phylliteux, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des carbonatés [77].

Les minéraux argileux sont surtout des silicates d'alumine, dont la forme cristallographique se traduit par l'existence d'empilements de feuillets ou agrégats fibreux, dont la dimension moyenne est de $2\mu\text{m}$ environ [78].

Ils possèdent certaines caractéristiques qui les distinguent en tant que groupe. L'analyse chimique montre que l'argile est composée essentiellement de silice, d'alumine, d'eau et souvent de quantités non négligeables de fer (Fe), magnésium (Mg), et de faibles quantités de sodium (Na), et de potassium (K).

D'autres caractéristiques peuvent être citées comme : La grande superficie et la réactivité chimique à la surface [79].

I.7.1. Structure des minéraux argileux

Les cristallites d'argile sont formées par un empilement parallèle de feuillets élémentaires dont le squelette est essentiellement constitué par des ions oxygènes et hydroxyles. Les cations beaucoup plus petits se logent dans les cavités de squelette

I.7.1.1. Couche octaédrique

Cette structure est composée de deux plans d'oxygènes ou hydroxyles compacts dans lesquelles des ions d'aluminium, de fer et de magnésium sont incrustés.

I.7.1.2. Couche tétraédrique

Dans chaque couche tétraédrique, un atome de silice se trouve au centre d'un tétraèdre à équidistance des quatre atomes d'oxygènes ou d'hydroxyles. Les groupes tétraèdres de silice sont disposés en réseau hexagonal qui se répète à l'infini pour former une couche de composition $\text{Si}(\text{OH})_4$.

C'est les différentes combinaisons entre les deux unités (la couche octaédrique d'alumine et couche tétraédrique de silice) ainsi que la modification de la structure de base qui forment la gamme des minéraux argileux possédant des caractéristiques différentes.

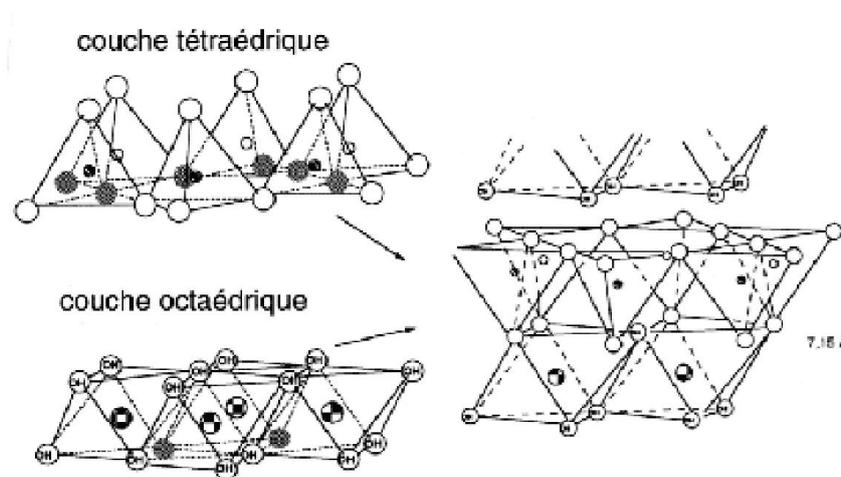


Fig. I.7. Les couches Tétraédriques et Octaédriques.

I.7.2. Les principales familles structurales

Il existe plusieurs familles de minéraux (Phyllo silicates) [78].

La famille des minéraux à 7 Å°

La famille des minéraux à 10Å°.

La famille des minéraux à 14 A°.

I.7.2.1. Famille des minéraux à 7A° (1 :1) :

Chaque feuillet est constitué par l'association d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, le représentant de cette famille et le plus commun est la kaolinite, c'est un minéral dioctaédrique où il se produit très peu de substitutions isomorphiques. En adoptant une écriture verticale correspondante à l'axe Z du feuillet, on représente les schémas des motifs unitaires [78].



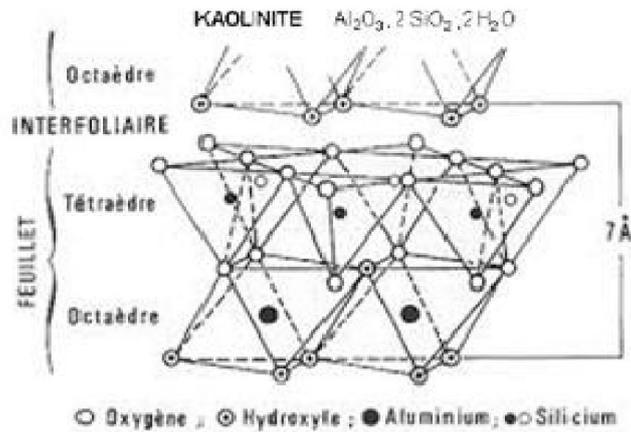


Fig.I.8. Structure de minérale argileuse « la kaolinite ».

I.7.2.2. Famille des minéraux à 10Å° (2 :1) :

C'est une famille où chaque feuillet est constitué par une couche octaédrique prise en sandwich par deux couches tétraédriques. C'est l'une des plus importantes par le nombre de variétés et par la fréquence de sa présence dans les sols. Les éléments les plus communs de cette famille, sont en trop, les micas plus ou moins altérés (illites) et la glauconite. L'illite se présente sous forme des feuillets de 10Å° à trois couches. La glauconite correspond à des feuillets de 10Å° dont les plaquettes empilées peuvent donner de petits grains vert jaunâtre ou vert bleu.

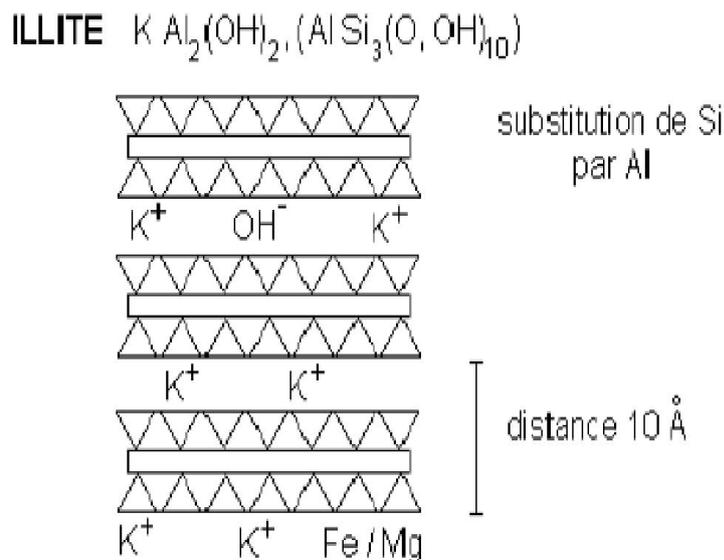


Fig.I.9. Structure de minérale argileuse (Illite).

I.7.2.3. Famille des minéraux à 14Å° (2 :1 :1) :

Cette famille de minéraux se distingue des deux autres, par sa structure composite formée par la superposition de deux feuillets élémentaires, un feuillet à 14Å° du type mica, et d'un feuillet brucitique. Les éléments appartenant à cette famille sont appelés généralement les chlorites vrais, qui sont caractérisés par une équidistance stable, du fait que le feuillet brucitique est électriquement chargé.

Lorsque ces chlorites présentent un déficit de charge, la substitution peut se faire par la présence des cations hydratés entre deux feuillets, ce qui conduit à des chlorites gonflants [79].

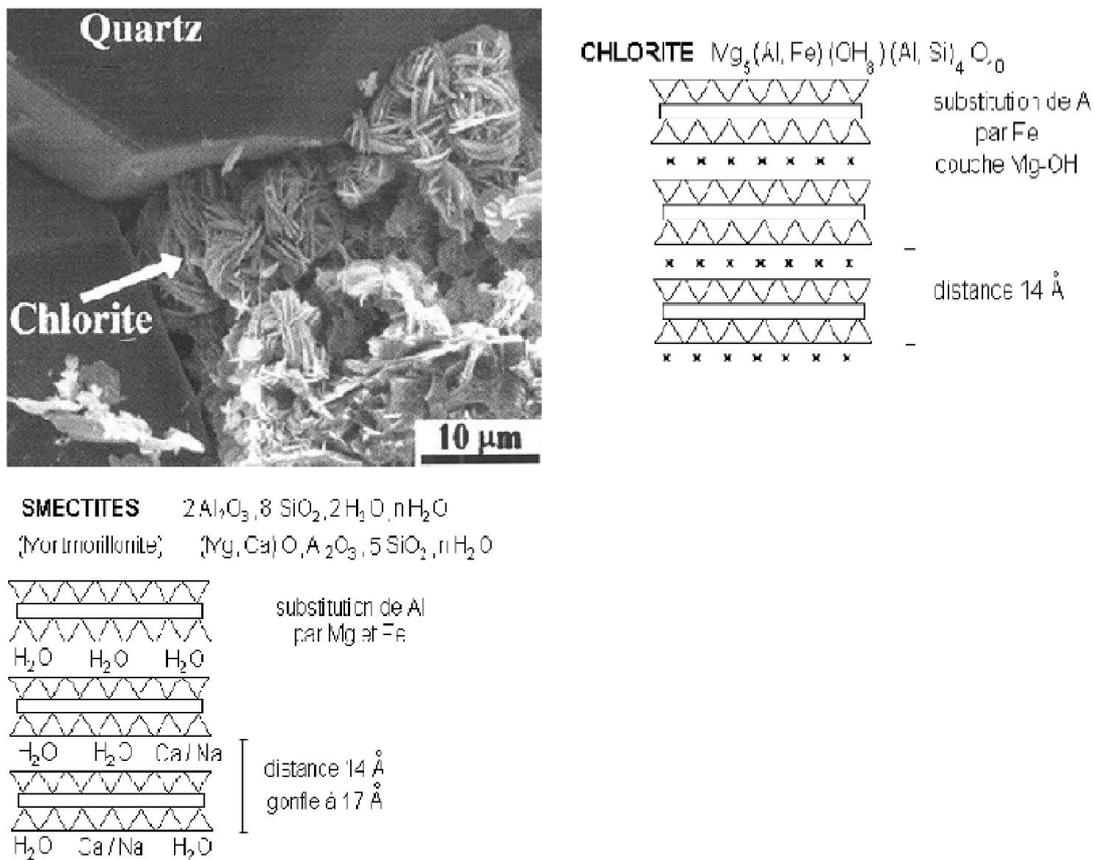


Fig. I.10.Structure de minéraux argileux « Chlorite, la montmorillonite ».

I.7.3. Charge des argiles

Due à la substitution partielle de Si⁴⁺ par Al³⁺ dans les tétraèdres et de Al³⁺ par Mg²⁺, Fe²⁺ ou Fe³⁺ dans les octaèdres, il peut apparaître des déficits de charges

positives, déficits qui sont alors compensés par l'insertion de cations ou d'eau dans les espaces interfoliaires ou même due aux valences non satisfaites à la périphérie des micelles, soit aux extrémités des feuillets (atomes d'oxygène), soit sur les surfaces extérieures plates (groupements OH des feuillets de kaolinite).

I.7.4. Espace basale et espace inter foliaire

L'espace interfoliaire sépare deux feuillets dans un empilement. Il est généralement occupé par les couches d'eau adsorbée et des cations échangeables (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ...).

L'ensemble de feuillet espace interfoliaire est appelé "unité structurale" et l'épaisseur de celle-ci, nommée "distance basale", constitue une caractéristique essentielle des différents minéraux.

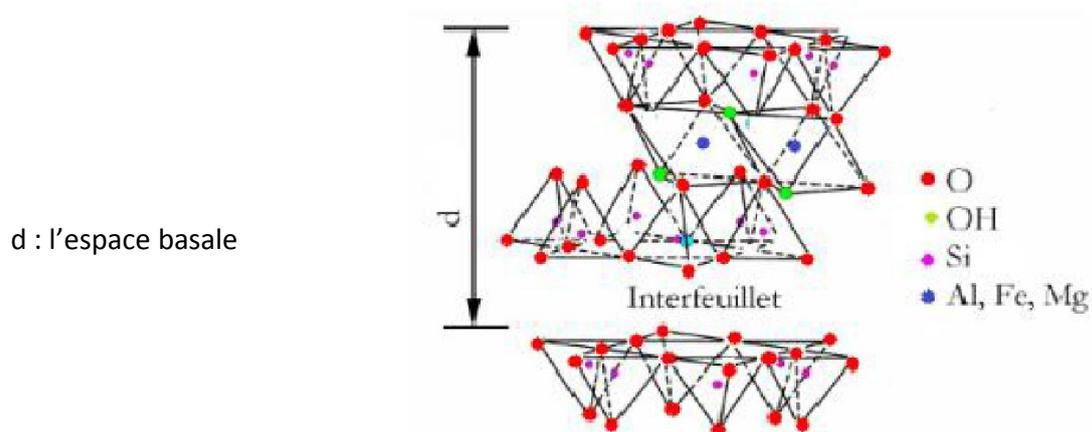


Fig.I.11.Espace inter foliaires et l'espace basale dans les smectite.

I.7. 5.Notions de cations échangeables

La neutralité électrique des charges doit être respectée et cela à l'échelle du motif unitaire ou de la maille constituant le feuillet argileux, elle peut être obtenue par simple combinaison des couches tétraédriques de silice (Si) et des couches octaédriques d'alumine (Al) comme dans le cas de la kaolinite. Plus généralement, en raison de ce que les cations constitutifs de certains sites du réseau sont souvent substitués par d'autres, de valence plus faible, l'équilibre électrique ne peut être rétabli que par l'apport de charges de compensation.

On signale que toutes les cavités ne sont pas nécessairement des sites disponibles pour l'occupation par des cations.

Les possibilités de fixation des charges de compensation à l'intérieur du feuillet sont donc limitées.

En général, quand il y a substitution avec déficit de charges dans la couche tétraédrique, la compensation peut se faire par l'introduction de cations dans les cavités hexagonales de sa couche élémentaire d'oxygènes, donc sur l'une des faces basales du feuillet. Dans ce cas les cations sont énergiquement liés et peuvent être communs à deux feuillets successifs, ils donnent une grande stabilité aux empilements de feuillets comme pour le cas des illites. Quand la substitution a lieu dans une couche octaédrique enfermée entre deux couches tétraédriques, les charges d'appoint se placent également dans les cavités hexagonales de l'une des couches tétraédrique. Ainsi les cations étant éloignés de la couche déficitaire, seront très faiblement liés, c'est le cas de la montmorillonite.

Comme il n'y a pratiquement plus d'attraction entre les feuillets successifs ils sont alors facilement accessibles par le milieu environnant et peuvent être échangés avec d'autres ions. Les cations échangeables sont donc constitués principalement par les porteurs de charges de compensation faiblement fixés sur les plans basaux des feuillets et aussi dans une certaine mesure, par ceux retenus latéralement dont les charges satisfont les valences rompues aux limites du cristal.

I.7. 6. Phénomène de gonflement

Mise en suspension aqueuse, l'argile et plus particulièrement la montmorillonite, fixe une quantité notable d'eau sous différentes formes :

Eau libre : c'est l'eau qui n'a aucun lien avec l'argile elle s'élimine par évaporation aux conditions atmosphériques normales.

Eau liée : Elle comprend l'eau d'imbibition (eau d'humidité), et l'eau inter feuillet. Concernant la première, le grain présente une surface chargée électriquement, autour de laquelle s'orientent les dipôles d'eau.

Par chauffage, cette eau sera éliminée d'autant plus facilement que sa distance à la surface est grande. Quand la deuxième, elle représente l'eau qui pénètre dans le grain entre chaque feuillet et augmente ainsi la distance réticulaire [80].

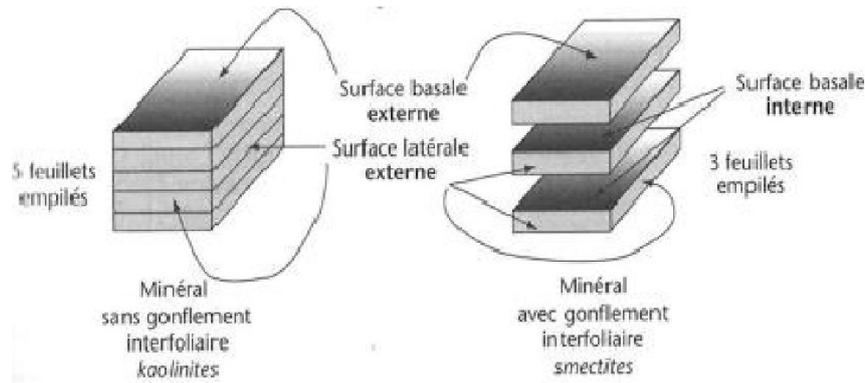


Fig. I.12.Argile gonflante.

I.7.7. Propriétés physico – chimiques des argiles

Les roches argileuses ont les propriétés physiques suivantes :

- ❖ Elles sont fragiles, elles se cassent et se raient facilement.
- ❖ Elles sont colorées, leur couleur varie selon les minéraux dont elles sont constituées.
- ❖ Elles sont transformables, on peut les cuire pour obtenir des céramiques.
- ❖ Elles sont miscibles à l'eau, elles ne se dissolvent pas mais gonflent pour former une pâte.

Les argiles se différencient par leurs propriétés absorbantes et adsorbantes.

Les argiles à structure fibreuse ont un pouvoir absorbant élevé. Elles peuvent absorber jusqu'à 40 % de leur poids en liquide. Elles ont donc des vertus nettoyantes qui leur permettent d'absorber les impuretés ou d'éliminer les mauvaises odeurs.

Les argiles à structure en feuillets ont un pouvoir adsorbant élevé (ce qui ne les dispense pas dans certains cas d'un pouvoir absorbant efficace). Elles ont un intérêt important pour traiter les problèmes intestinaux. Grâce à ce pouvoir d'adsorption, elles désintoxiquent en captant les virus, les bactéries et les pesticides et autres molécules indésirables.

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la structure en feuillets et la charge négative des particules. Elles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surface des particules sont

neutralisées par des ions. Ce phénomène est réversible : les particules retrouvent l'état dispersé lorsque les ions sont éliminés par rinçage.

Les argiles fixent l'eau par adsorption à leur surface et augmentent de volume par gonflement. Elles constituent ainsi une réserve d'eau. L'argile sèche développe une tension de succion importante pour l'eau qui peut s'opposer à celle des racines des plantes. Avec adjonction croissante d'eau, la tension de succion diminue, l'ensemble eau-argile devient plastique, puis visqueux et finalement les particules d'argile se dispersent dans l'eau en formant une solution colloïdale. L'argile imprégnée d'eau qui se dessèche se rétracte et se casse par des fentes de retrait.

I.7.8. La capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) d'une argile est définie comme la quantité de cations susceptibles d'être échangés. Elle est conventionnellement exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile sèche (meq/100g). Cette capacité d'échange cationique est considérée de manière globale et concerne à la fois les cations de l'espace inter foliaire, les cations de surface et de bordure de feuillets. Dans les argiles, les cations échangeables les plus communs sont par ordre décroissant : Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ et Na^+ .

La contribution des cations inter foliaires à la capacité d'échange peut théoriquement être déduite de l'analyse chimique, en supposant que tous les cations inter foliaires sont échangeables, ce qui n'est pas toujours le cas pour des raisons diverses : sodium, potassium, calcium inter foliaires sont inéchangeables dans les micas, ou présence de modes d'empilements des feuillets qui rendent certains cations inaccessibles à l'échange [81].

I.7.9. Surface spécifique

Les argiles sont composées de la surface externe comprise entre les particules et la surface interne correspondant à l'espace inter foliaire. L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé.

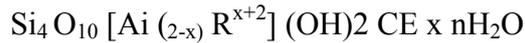
I.7.10. Bentonite

Le mot « Bentonite », dérivé du nom Fort Benton dans le Wyoming (USA) où en 1888 fut découverte une nouvelle variété d'argile, il s'agit d'une appellation technique, donnée pour toute argile ayant comme composant principal la montmorillonite, dont le nom fut proposé en 1847 par Damour et Salvétat pour

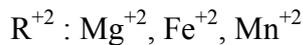
rappeler le nom de la montagne Montmorillon, près de Vienne (France) où elle a été découverte pour la première fois.

La montmorillonite est généralement un produit d'altération de roches éruptives, quelle que fois de cendres volcaniques, d'après la thèse de G.Millot, la montmorillonite caractérise les milieux sédimentaires relativement riches en bases ; particulièrement en Mg et pH légèrement ou nettement alcalin.

La formule générale de la montmorillonite :



Avec :



X : Charge du feuillet.

CE : Cations inter foliaires : $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{+2}, \text{Mg}^{+2} \dots$

R : Magnésium (Mg) dans les montmorillonites types, aussi il existe un nombre de variétés chimiques où R est remplacé par différents cations divalent Fe, Mn, Cr [80].

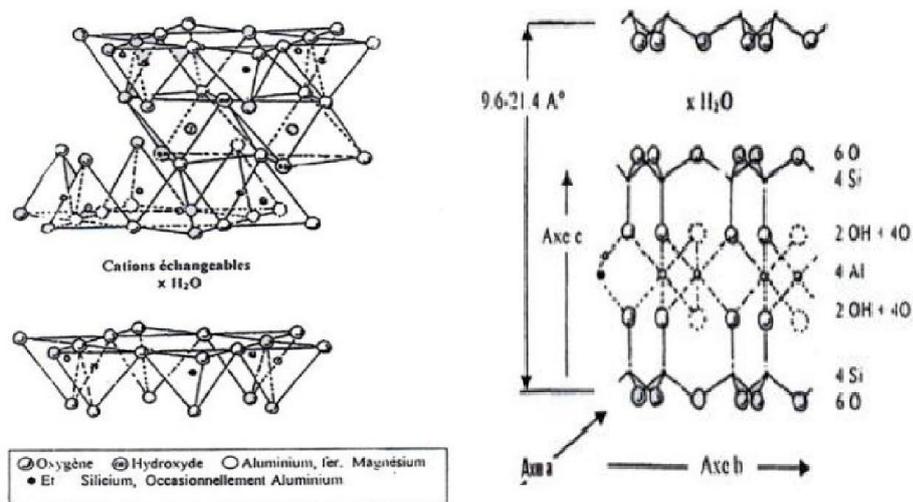


Fig .I.13.Représentation schématique de la structure de la montmorillonite

Nous avons précédemment vu que le feuillet de la montmorillonite est du type 2/1. (Chaque couche octaédrique est comprise entre deux couches tétraédriques), l'équidistance entre feuillets est de 10Å , les sommets des octaèdres sont constitués par quatre atomes d'oxygène et deux ions hydroxydes reliés à l'atome d'aluminium central par des liaisons de coordination.

Les tétraèdres ont leurs sommets occupés par des atomes d'oxygène à l'atome de silicium central et aux atomes d'oxygène des octaèdres par des liaisons covalence.

On constate que deux cavités hexagonales peuvent se trouver superposées et dont certains ions métalliques de grande dimension tels que le calcium de 1.06 Å, ou le sodium 0.98 Å peuvent y prendre place, ces derniers, demeurent à l'extérieur au réseau et échangeables et leur fixation permet la compensation d'un déficit électrique due à la substitution partielle dans le réseau cristallin de Al^{+3} par Mg^{+2} [79].

I.7.10.1. Propriété de la bentonite

La bentonite possède des propriétés particulières qui la distinguent des autres minéraux argileux et qui sont :

1. La faible cohésion entre les feuillets, le clivage est aisé et spontané dans l'eau (une grande dispersion), lorsqu'il n'y a pas de clivage, l'eau et ses électrolytes pénètrent entre les feuillets et les font écarter, cette propriété est celle du gonflement et elle est spécifique.
2. La dispersion étant grande, la réactivité de surface est également grande et particulièrement vis-à-vis des ions OH^- .
3. Les suspensions de bentonite très finement divisées sont très sensibles à la valeur du pH, à la nature et à la concentration des électrolytes présentent.
4. Les cations fixés à la surface des feuillets ont des propriétés particulières, ils sont remplaçables par d'autres cations suivant une réaction d'échange d'ions entre deux sels. Il s'agit en réalité d'une réaction réversible à laquelle sont applicables toutes les lois classiques des équilibres chimiques (lois d'action de masse, lois du déplacement d'équilibre, etc...) [82].

I.7.10.2. Types de bentonites :

On distingue trois types de bentonites par rapport à leur pouvoir de rétention de molécules organiques, qui sont :

- Bentonite sodique naturelle.
- Bentonite calcique naturelle.
- Bentonite activée.

I.7.10.2.1. Bentonites naturelles :

En fonction de la nature du cation échangeable présent, il existe à l'état naturel deux types de bentonites :

- Les bentonites sodiques, où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption.

- Les bentonites calciques, où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques.

Ces deux types de bentonites, éventuellement après un séchage à 80-90 °C, sont simplement broyés avant leur commercialisation.

I.7.10.2.2. Bentonites activées :

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des bentonites calciques, ces dernières sont le plus souvent activées par du carbonate de sodium puis séchées et broyées ; on obtient ainsi des bentonites calciques activées dont les propriétés sont égales ou supérieures à celles des bentonites sodiques. Les propriétés de ces bentonites ainsi activées ou permutées sont moins stables dans le temps (3 à 18 mois) et dépendent de l'activation et des taux de magnésium, calcium et sodium. Ces différents types de bentonites se présentent sous forme de poudre ou de granulés sphériques ou cylindriques. Elles ont des couleurs très variables allant du blanc pour les produits les plus purs au gris, beige ou vert pour les autres.

I.7.11. Domaine d'utilisation

La structure particulière de la bentonite et son exploitation peu onéreuse lui confèrent certaines propriétés. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, aussi par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie) qui rendent son application très utile dans divers domaines.

On peut citer son emploi comme terre décolorante dans l'industrie des matières grasses, en tant que liant dans le génie civil et comme catalyseur et échangeur d'ions dans l'industrie chimique et pétrolière.

Aussi, elle est utilisée dans l'industrie du papier, textile et du cuir, comme sorbant adéquat dans l'épuration des eaux résiduaires contaminées par les métaux lourds et dans les produits cosmétiques [83].

Dans le domaine de forage elle constitue un support colloïdal des boues à base d'eau et un allégeant dans les laitiers de ciment.

Elle est utilisée sous forme d'argile pontée avec la formation des matrices inorgano-organo argileuses par procédé d'intercalation des différentes substances organiques parmi eux le monomère d'acide acrylique.

III. Partie expérimentale

III. 1. Argiles

L'argile utilisée dans cette étude, est recueillie de Saïda. Sa position satellitaire et sa photo spatiale est présenté dans la figure III. 1.

Gisement Ben-Adouan (Bn)

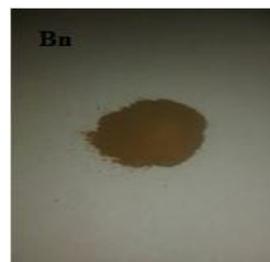


Fig. III. 1. Photo et position satellitaire d'argile de Ben-Adouan Saïda.

Tableau. III. 1. Position satellitaire Gisement Ben-Adouan

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

III. 2. Réactifs et matériaux utilisé

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

- Chlorure de Cuivre CuCl_2 ,
- Hydroxyde de sodum $\text{NaOH} \geq 97\%$ (Aldrich),
- Cétyltriméthylammonium chlorure ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NCl}$; CTACl, Aldrich; 99%) comme tensio-actif,
- Hydroxyde d'ammonium (NH_4OH , Cheminova ; 34%),
- Hydroxyde de sodium (NaOH),
- Acide sulfurique (H_2SO_4),
- Eau déminéralisé.

III. 2. 2. Introduction

L'objectif de cette étude est la valorisation de l'argile de Saïda dite « **Saïdite** » dans la synthèse des nanomatériaux. Pour cette étude on a choisi l'argile de Ben-Adouan. Ce choix est basé sur les résultats précédents réalisés par Mokhtari 2015. [93]

III. 2. 2. 1. Incorporation de cuivre et extraction de silice, d'aluminium et de fer de l'argile Ben-Adouan de Saïda

L'incorporation de cuivre dans la synthèse d'un nanomatériau a été réalisé en deux méthodes ; une méthode directe et une autre indirecte. La méthode directe consiste à introduire le cuivre avant la fusion alcaline avec différents rapports et la méthode indirecte consiste à ajouter le cuivre avec différents rapports après la fusion alcaline.

Afin d'extraire le Si, Al et Fe pour synthétiser MCM-41 à partir de l'argile de Ben-Adouan de Saïda, on a choisi un processus de fusion alcaline à 550°C [94] qui

consiste à mélanger 20g de l'argile de Ben-Adouan de Saïda avec une quantité appropriée d'hydroxyde de sodium et / ou sans cuivre. 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 appelée résidus et une phase liquide appelée surnageant. Le surnageant a été analysé par spectroscopie par torche à plasma.

III.3. Synthèse Indirecte du Cu-MCM-41

La synthèse de Cu-MCM-41 à partir de surnageant d'argile de Saïda a été réalisée en mélangeant 15ml de l'eau déminéralisé H_2O_2 avec 0.867g de (CTAB) après agitation de 10 min on ajoute une quantité appropriée de surnageant puis 0.75 ml NH_4OH avec du chlorure de cuivre CuCl_2 à différents rapports (Si/Cu=20, 40, 60, 80 et 100). Le mélange est laissé sous agiter pendant 1h. L'hydrogel obtenu a été cristallisé à 100°C pendant plusieurs heures. Les matériaux finaux obtenus à partir de l'argile de Saïda(Bn) ont été filtré, lavé, séché et calcinés à 550°C pendant 6h sous air (vitesse de calcination : 2°min^{-1}). La structure de ce nanomatériaux obtenus de source d'argile de Saida a été caractérisés par la diffraction des rayons X ; N_2 adsorption-désorption et FTIR.

III.4.Synthèse Directe de Cu- MCM-41

Ce type de procédé passe par les mêmes étapes mentionnées précédemment mais cette fois le CuCl_2 a été ajouté d'une façon directe lors de l'étape de la préparation de surnageant qui consiste à mélanger une quantité d'argile Saïdite avec une quantité d'hydroxyde de sodium NaOH en ajoutant CuCl_2 à différents rapport (Si/Cu=20, 40, 60, 80 et 100). Deux phases ont été obtenues après centrifugation Une phase solide qui est résidus et la phase liquide qui est surnageant.

Chapitre IV

Résultat et discussion

IV. Résultat et discussion

IV. 1. Diffraction de rayons X d'argiles (Bn) de Saïda

La figure (IV.1) représente le spectre de diffraction de rayons X de l'argile de Saïda et de l'argile de Maghnia comme référence. Les principales phases minéralogiques qui existent dans l'argile de Saïda 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 (SiO_2) dans l'argile de Saïda est suivie par l'alumine (Al_2O_3) et hématite (Fe_2O_3) en troisième position. Le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ varie entre 2 et 5 qui restent appartenir au smectite. En revanche, le rapport $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ est nettement supérieur à celui de l'argile de Maghnia. On suppose que ce dernier paramètre peut donner à l'argile de Saïda un caractère nontronite [95-96] (Tableau IV.1).

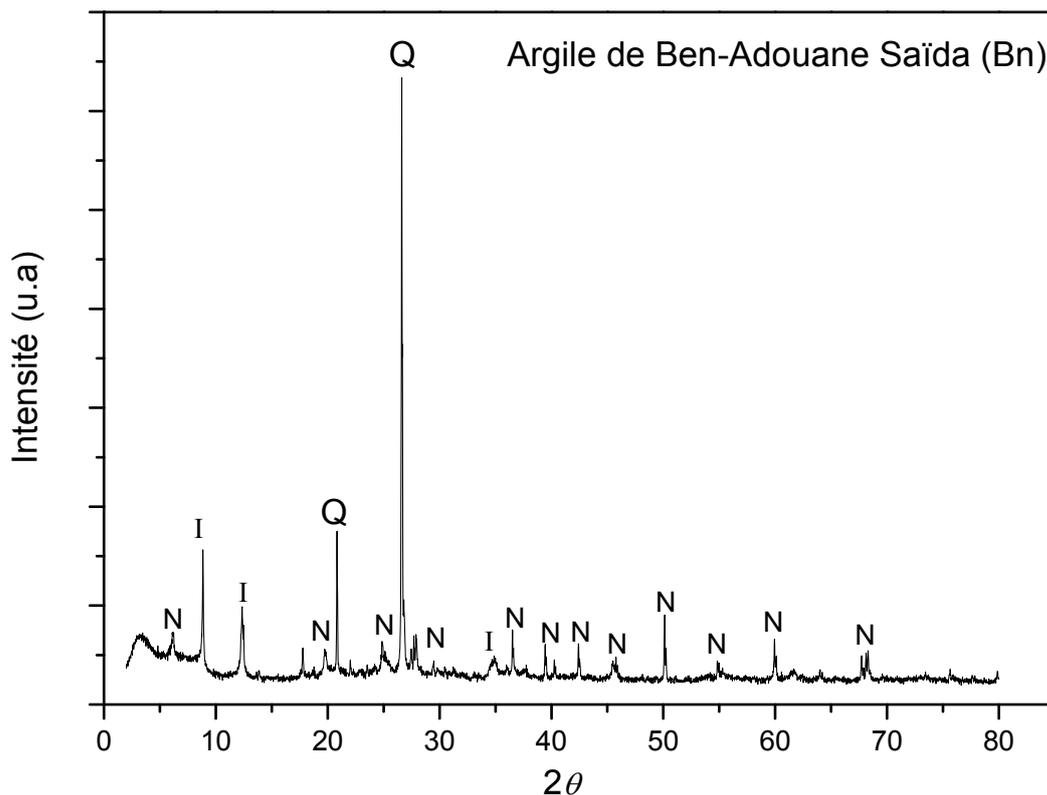


Fig. IV. 1. Diffractogramme de rayons X d'argile Ben-Adouane Saïda (Bn), (N : Nontronite ; Q : Quartz ; I : Illite ; Ca : Carbonate de Calcium).

Tableau. IV. 1. Composition chimique de l'argile de Ben Adouane Saïda (Bn) par XRF

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

Ces nontronite qui constitue l'argile de Saïda appelé « Saïdite » est de l'argile montmorillonite dioctaédriques dans lesquels il ya une substitution complète du Fer dans la position octaédrique [96]. Une autre étude menée par [97] a montré une faible substitution de Si et Al dans les sites tétraédriques par des ions Fe³⁺ (Figure IV. 2) [98] ont proposés que le Fe³⁺ dans les couches octaédriques sous la formule FeO₄(OH)₂ présentent deux arrangements cis- et trans- des groupements OH. Contrairement à la montmorillonite la substitution de Fe^{II/III} se fait uniquement dans les sites octaédriques. Contrairement à l'argile qui ont été utilisé comme source d'aluminium [99] où soient comme source de silicium et d'aluminium [94-100-101-102] 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.

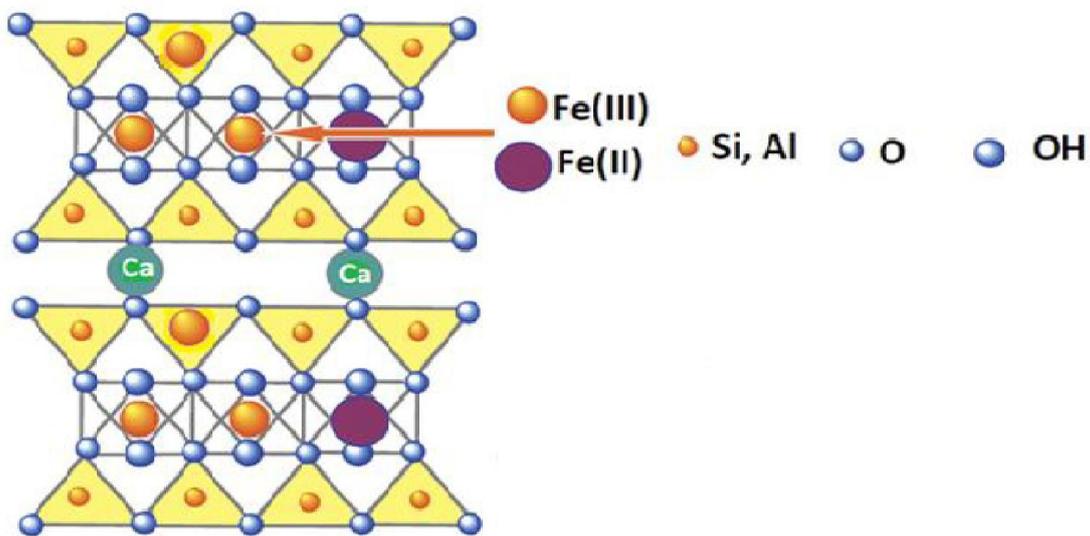


Fig. IV. 2. Représentation la structure de la Nontronite.

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

Selon la composition chimique de surnageant déterminé par spectroscopie par torche à plasma (ICP) (Tableau IV. 2) 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 parait bien plus élevé que celle trouvée dans l'argile de Maghnia 10600 mg/l dont l'écart est d'environ 25%. (Tableau IV. 2)

En se basant sur la spectroscopie par torche à plasma (ICP) les concentrations des surnageant de l'argile Saïdite (Bn) est 14100mg/l. Cette augmentation de concentration conduit à une augmentation signifiante 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. 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.3).

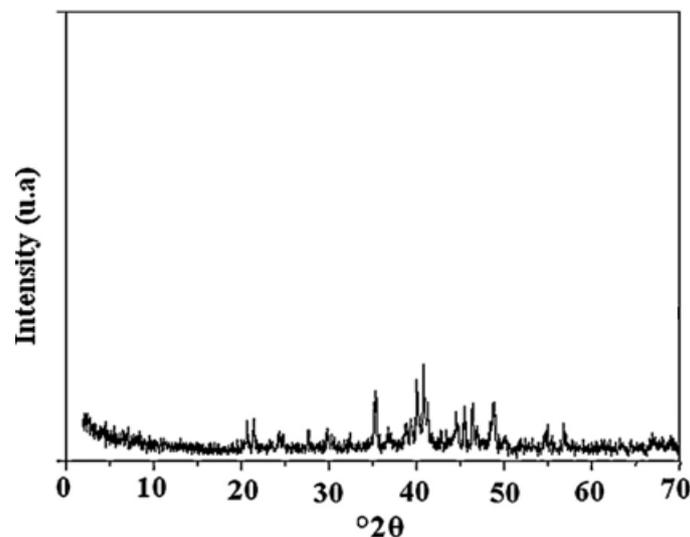


Fig. IV. 3. Diagrammes de XRD de la Saïdite fusionnée

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(Na_2SiO_3) et l'aluminate de sodium(NaAlO_2).

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.[103-104] Ces deux phénomènes sont conduits à la décomposition de la Saïdite à température modérée; des résultats similaires ont été obtenus par (Adjdir et al., 2015) [100]. (Adams, 1987) [105] 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. 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.

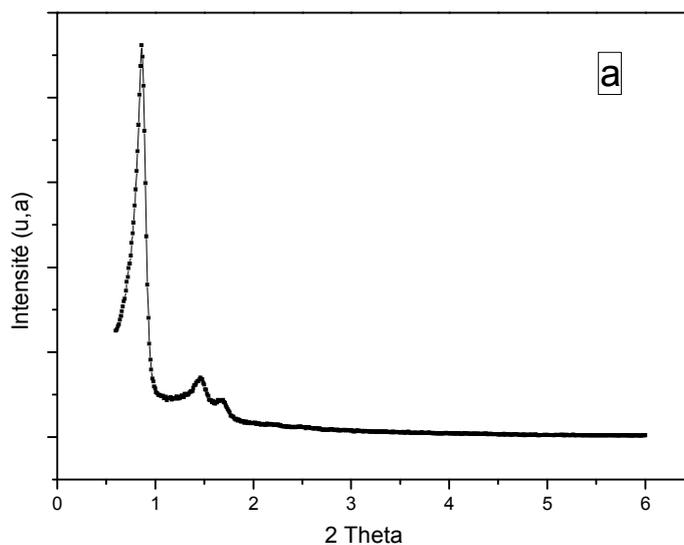
Cela provoque une grande perturbation du réseau cristallin. La destruction totale des couches octaédriques diminue la distance entre les couches tétraédriques. Des études sur des argiles pures individuelles [106-107-108] montrent que la température de déshydroxylation dépend de la minéralogie et en particulier sur la stéréochimie des argiles, des structures hydroxyles trans-vacantes étant plus facilement déshydratées que les cis-vacantes [109-86]. 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 formée à partir de la nontronite, l'illite et le quartz. Sur la base des résultats obtenus

Tableau IV. 2. Composition chimique de surnageant de magnhia et Ben-Adouan

Argile	Elément	Moyenne (mg/l)
Magnhia	Na	56400
	Si	10600
	Al	645
	Fe	7,6
	Zn	< 5,5
	Cu	< 4
Ben Adouane	Na	56100
	Si	14100
	Al	720
	Fe	100
	Zn	< 5,5
	Cu	< 4

IV.3. Diffraction des rayons X des nanomatériaux (Synthèse directe)

Les résultats des différents spectres de diffractions des rayons X des nanomatériaux Cu-MCM-41 synthétisés à partir des différents rapports sont représentés dans les figures IV.4 -6. Selon les différents spectres DRX toutes les phases caractéristiques d'une MCM-41 de symétrie hexagonale sont obtenues. L'apparition des raies (110) et (200) témoignent de leurs bonnes cristallinités.



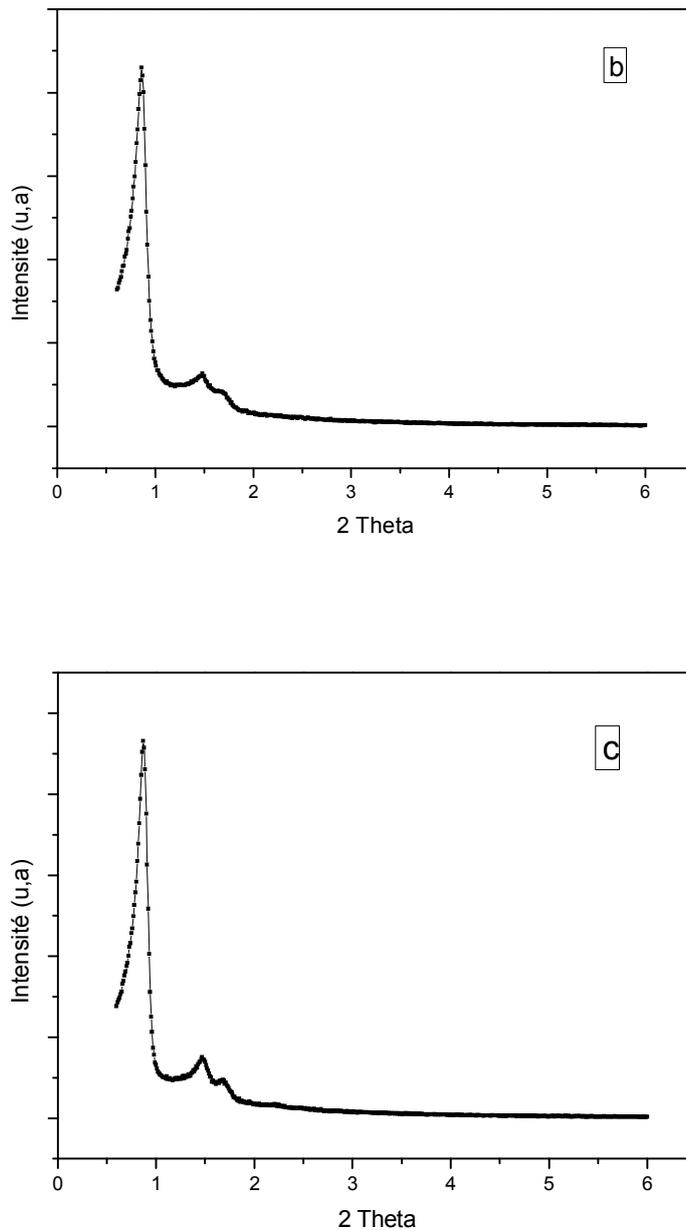


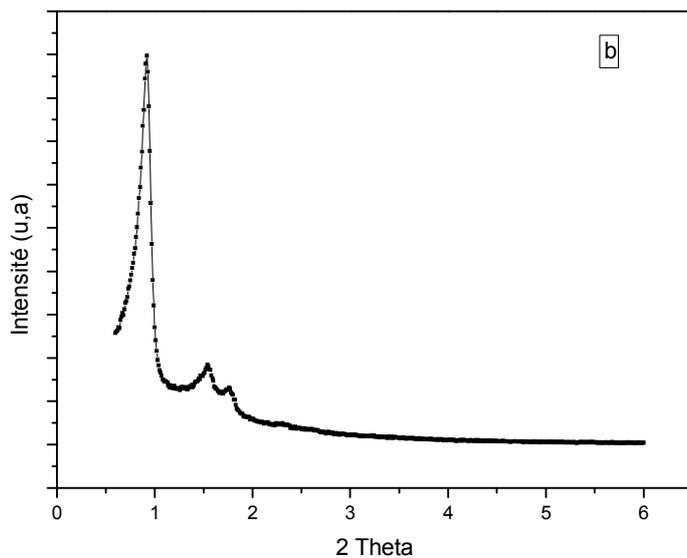
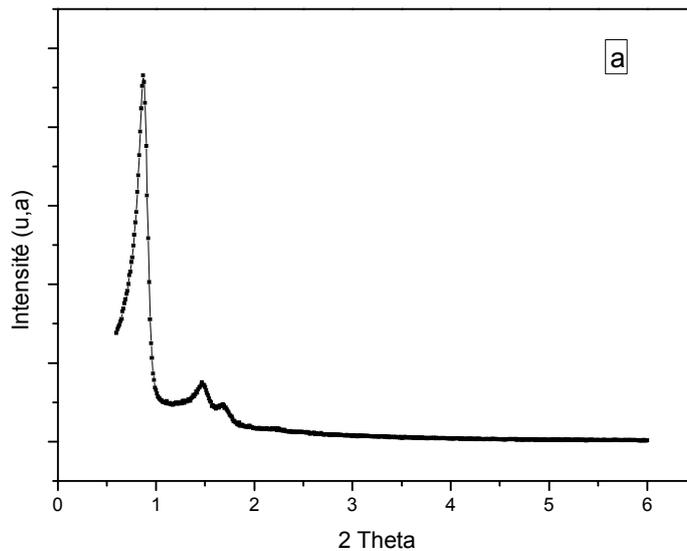
Fig.IV.4. (a. b. c) Diffractogramme des rayons X de Cu-MCM-41 (a =Si/Cu=60, b = Si/Cu=80, c =Si/Cu=100) Synthèse directe.

Selon le tableau (IV.3) la croissance de l'unité de maille suit presque la même progression de la teneur en cuivre dans la charpente de la MCM-41 a_0 (Si/Cu =100) =5.857 nm est inférieure que a_0 (Si/Cu =60)= 5.959 nm et a_0 (Si/Cu =80)= 5.962 nm.

Cela peut être attribué à la quantité effective du cuivre introduite dans la charpente et à la longueur de liaison Cu-O = 1.95 nm par rapport à longueur des liaisons Si-O et Al-O.

IV. 4. Diffraction des rayons X des nanomatériaux (Synthèse indirecte)

Les spectres de diffractions des rayons X des nanomatériaux Cu-MCM-41 synthétisés à partir des différents rapports massiques Si/Cu = 20, 40, 60, 80 et 100 sont présentés dans (les figures IV.5.a. b. c). Selon les différents spectres DRX toutes les phases caractéristiques d'une MCM-41 de symétrie hexagonale sont obtenues. L'apparition des raies (110) et (200) témoignent de leurs bonnes cristallinités.



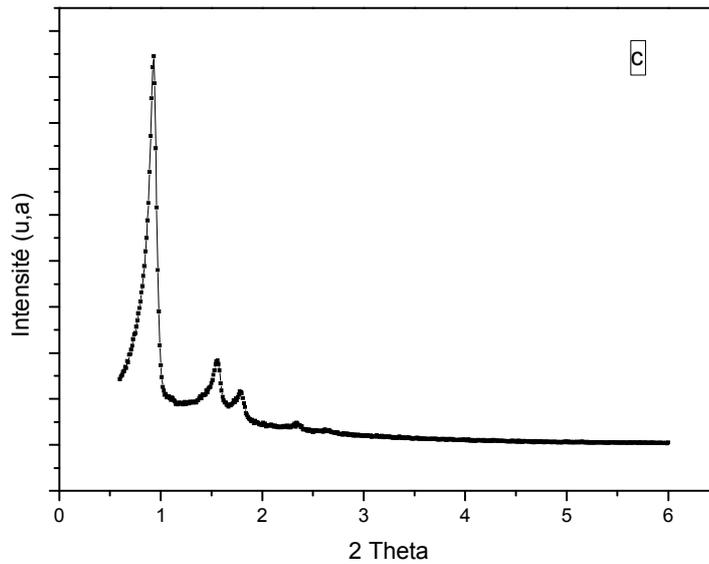


Fig. IV.5. (a. b. c). Diffractogramme des rayons X de Cu-MCM-41 (a=Si/Cu=60, b= Si/Cu=80, c=Si/Cu=100) Synthèse indirecte.

Tableau IV.3. Paramètres structuraux déterminés par DRX pour le Cu- MCM-41 (synthèse directe).

Si/Cu	$d_{(100)}$ (nm)	a_0 (nm)
60	50.80	5.959
80	50.83	5.962
100	50.74	5.857

Tableau IV.4. Paramètres structuraux déterminés par DRX pour le Cu- MCM-41 (synthèse indirecte).

Si/Cu	$d_{(100)}$ (nm)	a_0 (nm)
60	5.074	5.857
80	4.798	5.541
100	4.747	5.481

IV.5. N₂ adsorption-désorption isotherme des nanomatériaux de la Saïdite Bn (directe)

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77K du composite Cu-MCM-41 de la Saïdite (Bn) synthétisé à 100°C à différents rapports Si/Cu sont présentée dans la (figure IV.6). Selon la (figure IV.6) les isothermes sont de type IV suivant la classification de l'UICPA avec une étape de condensation capillaire à la pression relative p/p_0 ca. 0.3 correspondant au point d'inflexion (B) pour tous les rapports Si/Cu est lié au diamètre de pores dans la gamme des mésopores et l'acuité de cette étape indique l'uniformité des mésopores [86].

Pour tous les différents rapports, une hystérésis a été observée à une pression relative supérieure à 0.5 due à la condensation capillaire de grands mésopores existant dans l'espace inter-particulaire [87].

Les surfaces spécifiques du nanomatériaux synthétisé à partir de la Saïdite (Bn) sont présentées dans le tableau (IV.5) d'après ces valeurs on observe une diminution de la surface spécifique et du volume mésoporeux cela est dû par l'augmentation de la teneur en cuivre.

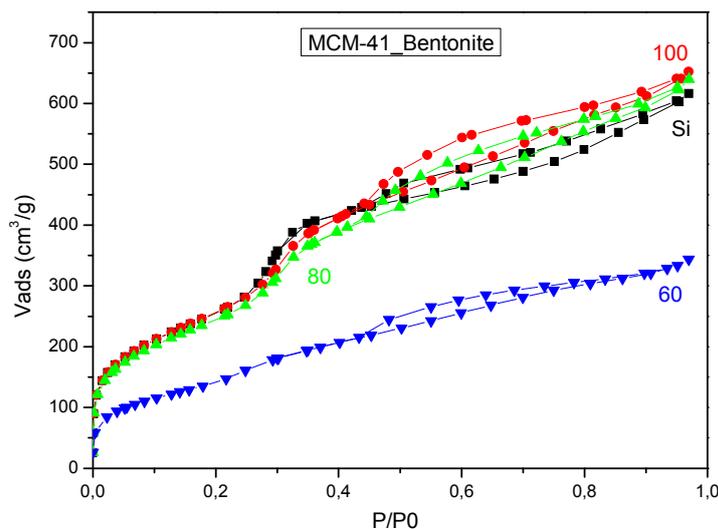


Fig. IV. 6. Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77K du composite Cu-MCM-41 (synthèse directe)

IV.6.N2 adsorption-désorption isotherme du nanocomposite de la Saïdite (Bn) (indirecte)

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77K du composite Cu-MCM-41 de la Saïdite (Bn) synthétisé à 100°C à différents rapports Si/Cu sont présentées dans la (figure. IV.7). Selon la figure (VI.7) les isothermes sont de type IV suivant la classification de l'UICPA avec une étape de condensation capillaire à la pression relative p/p_0 ca. 0.3 correspondant au point d'inflexion (B) pour tous les rapports Si/Cu est lié au diamètre de pores dans la gamme des mésopores et l'acuité de cette étape indique l'uniformité des mésopores.

Pour tous les différents rapports la même hystérésis à une pression relative supérieure à 0.4 due à la condensation capillaire de grands mésopores existant dans l'espace inter-particulaire

Les surfaces spécifiques du composite synthétisé à partir de la Saïdite (Bn) sont présentées dans le tableau (IV.5). On observe que le rapport Si/Cu= 100 présente une surface spécifique et un volume mesoporeux plus élevés $S_{BET}= 1180 \text{ m}^2/\text{g}$ $V_{\text{meso}}=0.78 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ que ceux du rapport Si/Cu=60 et du rapport Si/ Cu =80. Cela peut être lié à la teneur effective du cuivre réellement incorporé dans la charpente.

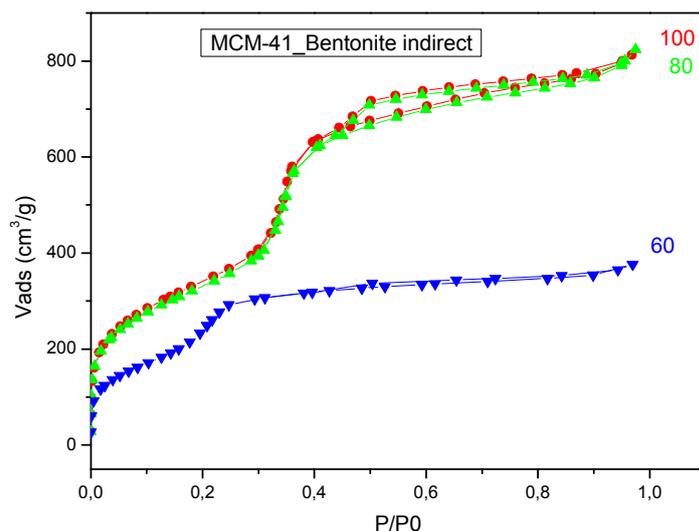


Fig. IV. 7. Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77K du composite Cu-MCM-41 (synthèse indirecte)

D'après les résultats précédents, la courbe montre clairement que l'incorporation du cuivre par la méthode directe est plus efficace que la méthode indirecte.

Tableau.IV. 5. Caractérisation structural et textural de composite Cu-MCM-41

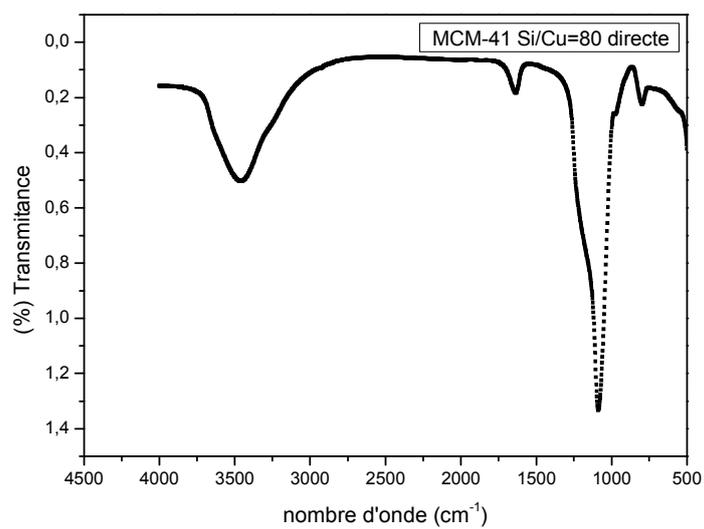
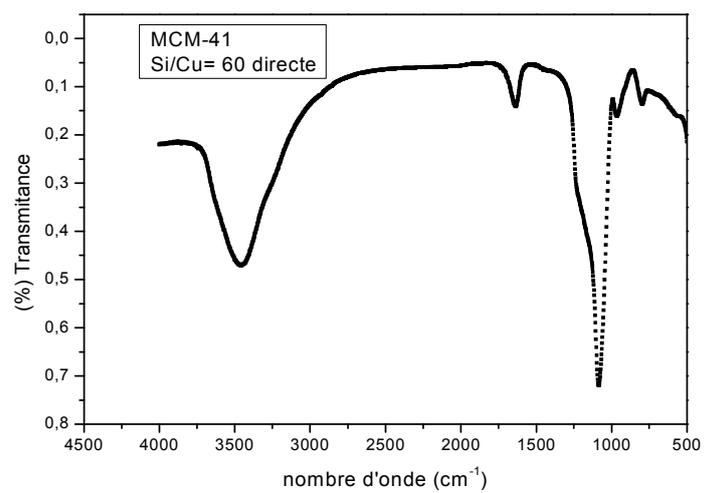
Cu-Si-MCM	a_0 (nm)	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3 g^{-1}$)	Dp (nm)	(nm) bp
Direct					
Si/Cu = 100	5.07	1180	0.78	4.27	0.80
Si/Cu =80	5.08	1020	0.76	4.30	0.78
Si/Cu =60	5.08	993	0.73	4.29	0.79
Indirect					
Si/Cu =100	4.75	1075	0.80	3.85	0.90
Si/Cu =80	4.80	987	0.74	3.90	0.90
Si/Cu =60	5.07	1040	0.79	4.33	0.74

IV.7. Spectroscopie infra-rouge

Les spectres IRTF de nanomatériaux Cu-MCM-41 préparé par la méthode directe et indirecte à différents rapports Si/Cu représentés sur la figure (IV.7) sont identiques et correspondant aux données théoriques

L'examen de ces spectres montre l'existence des modes de vibration suivantes

- une bande de déformation relative aux groupements (O-H) à 1650 cm^{-1} et une autre bande large de valence à 3000 cm^{-1} relative aux groupements (O-H), ces deux bandes caractérisent les groupements fonctionnels silanol
- Un mode de vibration entre 1000 et 1300 cm^{-1} attribué aux vibrations d'élongation asymétrique de la liaison O-T-O



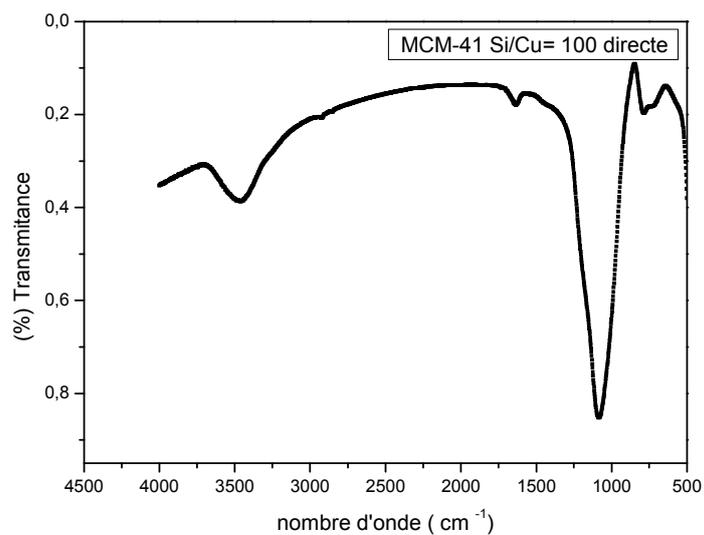
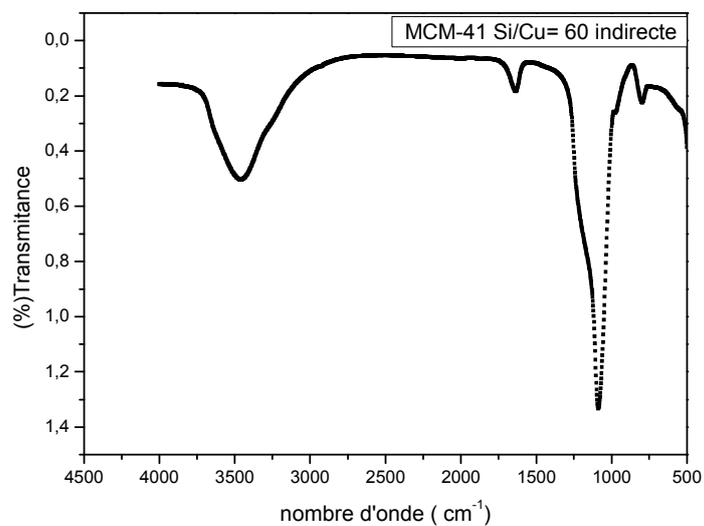


Fig. IV.8. Lesspectres FT-IR de Cu-MCM-41 a différents rapports Si/Cu Synthèse directe



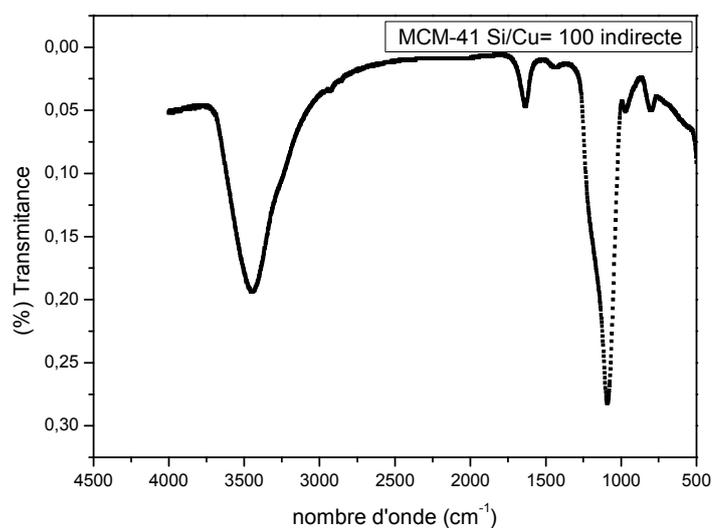
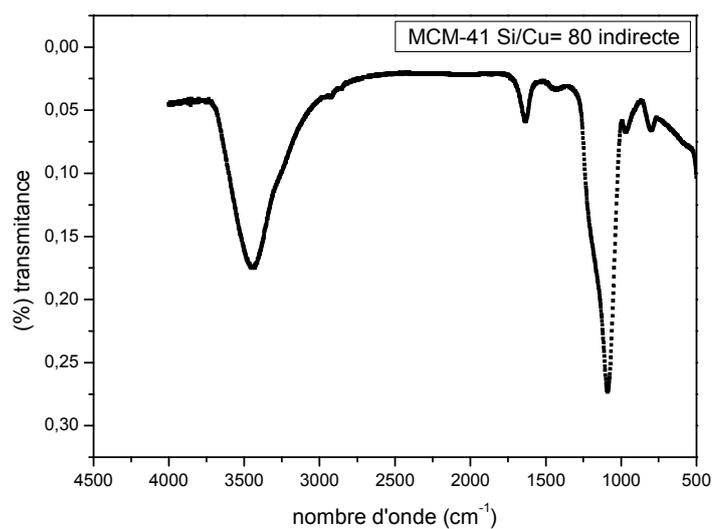


Fig. IV.9. Les spectres FT-IR de Cu-MCM-41 à différents rapports Si/Cu
Synthèse indirecte

Conclusion générale

Conclusion Générale

Conclusion générale

Les méthodes utilisées dans cette étude montrent l'intérêt de la synthèse des nanomatériaux avec des coûts très réduits à partir d'une source naturelle « l'argile Saïdite » qui se caractérise par sa nature Nontronite et qui reste appartenir au smectite. Cette caractéristique est causée par sa forte teneur en fer qui rend cette source très intéressante par rapport aux autres produits commerciaux (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).

Il est très important de noter que l'utilisation des sources naturelles telles que la Saïdite et la Bentonite de Maghnia comme des sources de silicium, aluminium et fer est une vraie alternative afin de réduire les coûts de synthèse des nanomatériaux, en utilisant le procédé de fusion alcaline. L'adoption de ce procédé va conserver l'environnement et par conséquent la réduction des polluants. En plus, il est très clair que l'argile est une source disponible et donc moins chère que les réactifs du laboratoire.

Jusqu'à ce jour, toutes les méthodes d'extraction de fer, silicium et aluminium ont révélé une quantité extraite moins significative que celle obtenue en adoptant la méthode de la fusion alcaline. L'incorporation de cuivre en suivant deux méthodes distinctes (directe et indirecte) et en utilisant plusieurs rapports dans chacune des deux méthodes à révéler une conclusion principale qui stipule que le rapport Si/Cu=100 utilisé dans la méthode directe d'où sa surface spécifique avoisine les 1180 m²/g et un volume poreux de 0.78cm³/g était le meilleur rapport utilisé, malgré que le même rapport de la méthode indirect présente une surface spécifique aussi très élevée de l'ordre de 1075 m²/g et un volume poreux de 0.80 cm³/g. Parmi les résultats les plus importants obtenu par cette étude est la confirmation à nouveau que le remplacement des réactifs du laboratoire (qui sont chers et qui sont considérés comme des polluants et toxiques) devient très facile en utilisant la fusion alcaline de l'argile Saïdite. Vue les propriétés structurale et texturale tel que leurs surface spécifique très élevée et leurs volume poreux important, ces nanomatériaux peuvent être utilisé dans l'adsorption des métaux lourds.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

A celle qui m'a donnée la vie, le symbole de tendresse qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère que dieu la garde et la protège.

*A mon père l'école de mon enfance, et l'être cher que j'ai perdu
A mes chers frères et sœurs en particulier Djallel, Akram, Imen
et Hadjer.*

Une spéciale dédicace au petit prince Mouadh et l'adorable Ilef.

*A toute ma famille en particulier mon grand père et ma grande
mère.*

A ma tendre amie Mezouane Naima.

Merci

Fatima

Dédicace

Je dédie ce travail à ma famille, notamment :

*A celle qui ma comblé d'amour d'affection et
d'encouragement ; Merci maman.*

*A mon père qui a sacrifié tout ce qu'il avait de chère pour que
nous gardions la sourire et pour nous voir grandir.*

A mes chers frères et sœurs.

A mes princ (es) Houda, Ines et Ayoub.

A mes chères Fairouz et Fatima.

Merci

Naima

Introduction Générale

Introduction Générale

Introduction Générale

A l'heure actuelle les matériaux poreux sont un domaine de recherche en pleine expansion, grâce aux nombreuses applications auxquelles elles peuvent être associées, et en particulier à la course à la miniaturisation des systèmes. Parmi ces matériaux les M41S qui sont découverte au début des années 90 et qui ont suscité l'intérêt d'un grand nombre de chercheurs. Cet intérêt se justifie par leurs propriétés particulières telles qu'un arrangement régulier des canaux, une taille de pore modulable de 2 à 10 nm ainsi qu'une surface spécifique élevée allant jusqu'à 1500 m²/g et un volume poreux qui peut atteindre 1 cm³/g. Les caractéristique physico-chimique de ces matériaux permettent leur utilisation dans des domaines divers et variés comme la catalyse [1] la séparation et l'adsorption [2] et la chromatographie [3].

MCM-41 est l'un des matériaux mésoporeux les plus connus et le plus étudié grâce à sa synthèse relativement facile en milieu hydrothermale en présence du cétyle triméthylammonium de bromure.

L'incorporation d'hétéroatomes tels que Fe, Ti, V, Cr, Cu, Zn etc.... à l'intérieure des pores et à la surface des matériaux mésoporeux permet d'exalter les propriétés acido-basique et d'oxydo-réduction par ailleurs le greffage de fonctions actives a étendu l'utilisation de ces matériaux vers autre applications très spécifiques.

L'objectif de notre travail est tout d'abord de synthétiser des matériaux mésoporeux de type MCM-41 à partir d'un nouveau type d'argile locale abondante à faible coût nommé la Saïdite qui sera utiliser comme source à la fois de Si, d'Al et de Fe dans la synthèse des nanomatériaux et de les dopés par incorporation du cuivre par deux méthodes différentes.

Ce travail sera réparti en quatre chapitres :

- Une introduction générale.
- Le premier chapitre est consacré pour une synthèse bibliographique étendue sur les nanomatériaux et les argiles.
- Le deuxième chapitre est destiné aux techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des nanomatériaux dopé par le cuivre.
- Le troisième chapitre traite la partie expérimentale de notre travail.
- Dans le quatrième chapitre, les différents résultats de la synthèse et le dopage des nanomatériaux par différente méthodes seront discutés.

Introduction Générale

- Une conclusion générale qui comportera tous les résultats de notre travail sera présentée à la fin du mémoire.

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère De L'enseignement Supérieur et De La Recherche Scientifique
UNIVERSITE Dr MOULAY TAHAR DE SAIDA

Faculté Des Sciences

Département De Chimie



Mémoire De Fin D'étude En Vue De L'obtention Du Diplôme Master

Spécialité: Chimie

Option : Chimie Inorganique et Environnement

Synthèse d'un nanomatériau de type MCM-41 dopé par le cuivre

Présenté par

- M^{elle} Mezouane Naima
- M^{elle} Hichour Fatima

Devant le Jury composé de :

- Mr B. MEDJAHED Président Maitre de conférences -B- à l'université de Saida
- M^{me} F.Zaoui Examinatrice Maitre de conférences -B- à l'université de Saida
- Mr . M.Boudinar Examineur Maitre assistant -A - à l'université de Saida
- Mr M.Adjdir Encadreur Maitre de conférences-B- à l'université de Saida

Année Universitaire

2015 /2016

Références

Références

- [1] 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.
- [2] Moller, K., Bein, T., 1998. Inclusion chemistry in periodic mesoporous hosts. *Chemistry of Materials* 10, 2950-2963.
- [3] 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.
- [4] McCusker, L.B., Liebau, F., Engelhardt, G., 2001. Microporous and Mesoporous Materials. *Pure Appl. Chem* 73, 381-394.
- [5] Lebiau, F., 2003. "Adsorption, Surface Area and Porosity", *Micopor. Mesopor. Mater* 58, 15-72.
- [6] 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.
- [7] Beck, J.S., Vartuli, J.C., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., Kresge, C.T., Schmitt, K.D., Chu, C.T.W., Olsen, D.H., Sheppard, E.W., McCullen, S.B., Higgins, J.B., Schlenker, J.L. *J. Am. Chem. Soc* 114, 10834-10834.
- [8] Bleta, R., Thèse 2007: "Systèmes fluores pour la conception de matériaux poreux. Matrices pour la physisorption de biomolécules", Université Henri Poincaré, Nancy, 36-37.
- [9] Schwartz, A.M., Perez, J.W., Brech, J., 1997 *Surface Active Agents and Detergents*.
- [10] Zimny, K., 2010. Cristaux liquides, empreinte pour la préparation de matériaux mésoporeux organisés: application à la synthèse d'oxyde de titane nanocristallin. Nancy 1.
- [11] Galarmeau, A., Dizenzo, F., Fajula, F., Mollo, L., Fubini, B., Ottaviani, F., 1998 *journal of colloids and interface science* 201-105.

- [12] Chen, F., Huang, L., Li, Q. 1997 Chem. Mater, 9-2685.
- [13] Liu, P., Moudrakovski, I. L., Liu, J., Sayari, A., 1997 Chem. Mater. 9-2513
- [14] Bridgwater, J., 1993 Moyen APPL Anal pyrol , 51, 3-22.
- [15] Ciesla, U., 1999 de Schu mat.Th F.Micropor Mesopor 27-131.
- [16] Lewandowska, A., Monteverdi, S., Bettahar, M., Ziolk, M., 2002 Journal Mol De Catal A-Chem 188-8595.
- [17] Twaiq, Fa., RA De Mohamed ,Bhatia S.,2003 .64,95-107.
- [18] Corma, A., 1997 Chem Rev 97,2373-419.
- [19] Ocelli, M.I., Biz, S., Auroux, A., 1999 Appl Cattal 183,231-9.
- [20] Tuel, A., 1999 Micropor Mesopor.27, 151-69.
- [21] Corma, A., La TA De Navarro, Perez-pariente, j. j., 1994. Chem Soc, Chem Commun ,174.
- [22] Corma, A., 1997. Chem Rev., 97,2373-419.
- [23] Luan, Z., Xu, J., Kevan L.J 1996 phys Chem., 100,1955-19602.
- [24] Ulagapan, N., Rao CNR, J.,1996 Chem Soc Chem Commun.,1047.
- [25] Un-Franco, L., Hernandez-Perez, I., Aguilar-Pliego, J., Maubert-Franco, A., 2002. Catal Today 75,189-95.
- [26] Qiang, W., Xijun, H., PO LY, Xiu SZ., Gao QL., 2001. APPL Catl B-Entourent. 32,151-6.
- [27] Tuel, A., 1999. Micropor Mesopor., 27,151-69.
- [28] Selvaraj, M., Panduranga, A., Seshadri, KS., Sinha, PK., 2003. LAL KB APPL Catal Agen 242,347-64.
- [29] Savidha, R., Pandurangan, A., Palanichamy, M., Murugesan, V., 2004. Journal Mol De Catal A-Chem 200 C.T.

- [30] Carvalho, WA., Wallau, M., Schuchardt, U., 1999. Journal Mol De Catal A-Chem 144,91-9.
- [31] Chaudhari, K., Das, TK., Chandwadkar, AJ., Sivasanker, S., 1999 Journal Catal., 186,81-90.
- [32] Parvulescu, V., B-L, Su., 2001. Catal. Today 69-315.
- [33] Di Renzo, F., et autres. 2003. APPL Catal Agen 254,261-72.
- [34] Corma, A., 1997. Chem. Rev 97,2373-2419.
- [35] Parvulescu, V., Anastasescu, C., Constantin, C., Su, B.L., in, Aiello, R., Giordano, G., 2002. Testa F (Eds). Scienceand Catalysis 142-1213.
- [36] Farouq, A., Twaiq, A., Mohamad, AR., Bhatia, S., 2004. Fuel Process Technol 85,1283-300.
- [37] Xijun, H., Frank, L., Lama, Y., Lok, M., Cheunga, Ka F., Chana , Xiu S. Zhaob, Gao Q.2001. Lub Catalysis Today .68, 129-133.
- [38] Hadjiivanov, K., Tsoncheva, b. T., Dimitrov, b.M., Minchev,b.C., Knozinger, H., 2003. Applied Catalysis A : General 241,331-34.
- [39] Zhengping, Li., 2003. Lian Gao journal of physics and Chemistry of Solids 64,223-228.
- [40] Nieminen, V., Kumar, N., Datkan, J., Hotokka, M., Laine, E., Salmi, T., Murzin, D. Yu., 2003 Microporous and mesoporous Materials 60,159-171.
- [41] Tsoncheva, T., Venkov, Tz., Dimitrov, M., Minchev, C., Hadjiivanov, K., 2004. Journal of Molecular Catalysis A. Chemica 1209,125-134.
- [42] Qiua, J., Zhuanga, K., Mei,Lua,.Xua, B., Fan, Y., 2013. Catalysis Communications 31,21-24.
- [43] Karthika, M., Baib, H., 2014 Applied Catalysis B. Environmental 809-815.
- [44] Jin, M., Soo, S., Young, K., Kim, D., Chang Hyun Ko., Jong-Nam Kim and Ji Man Kim., 2013. Journal of Materials Chemistry A,Cite this j Mater. Chem.A 1-6653.

- [45] Sobczak, I., Ziolk, M., Renn, M., Decyk, P., Daturi, I., 2004. Jean-Claude Lavalley, Microporous and Mesoporous Materials 74,23-36.
- [46] Suresh, K., Bhargava, Deepak, B., Akolekar., 2005. Journal of Colloid and Interface Science 281 ,171-178.
- [47] Kucherov, A.V., Shigapov, b. A.N., Ivanov, A.V., Kucherova, T.N., Kustov, L.M., 2005. Catalysis Tod 110,330-338.
- [48] Gomes, H.T., Selvam, P., Dapurkar, S.E., Figueiredo, J.L, Faria, J.L ., 2005.Microporous and Mesoporous Materials 86,287-294.
- [49] Wan, Y., Mab, J., Wang, Z., Zhou, W., Kaliaguine, S., 2005. Applied Catalysis B. Environmental 59,253-242.
- [50] Hao, X.Y., Zhan, Y.Q ., Wang, J., Zhou, W., Zhang, C., Liu, S.,2006. Microporous and Mesoporous Materials 88,38-47.
- [51] Zang, J., Ding, Y.,Yana, L., Wang, T. ,Lua, Y., Gong.,2014. Catalysis Communications 51,24-28.
- [52] Coradin, T., Livage, J., 2003. Mesoporous alginate/silica biocomposites for enzyme immobilisation. Comptes Rendus Chimie 6, 147-152.
- [53] 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.
- [54] 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.
- [55] 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.
- [56] 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.

- [57] 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.
- [58] 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.
- [59] Martinus, L. D., 2007. *Cardoso.Micropor.Mesopor.Mater* 106, 8-16.
- [60] Ramachandra Rao, R., Weckhuysen, B., Schoonheydt, R., 1999. Ethylene polymerization over chromium complexes grafted onto MCM-41 materials. *Chemical Communications*, 445-446.
- [61] 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.
- [62] Weckhuysen, B.M., Schoonheydt, R.A., 1999. Olefin polymerization over supported chromium oxide catalysts. *Catalysis today* 51, 215-221.
- [63] Smith, M.B., March, J., 2007. *March's advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure*. John Wiley & Sons.
- [64] 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.
- [65] Huybrechts, D.R.C., De bruycher, L., Jacobs, P.A., 1990. 345 -240.
- [66] Gontier, S., 1994. *Tuel. Appl. A. Catal A Gen* 118 173.
- [67] Corma, A., la TA De Navarro., Perez-Pariente, J., Sanchez, F., 1994. *Stud Surf Sci Catal* 84-69.
- [68] Nozaki, C., Lugmair, C.G., Bell, A.T., Tilley, T.D., Am, J., 2002. *Chem.Soc* 124-13194

- [69] Yonemitsu, M., Tanaka, Y., Iwamoto, M., 1998. Catal.J 178-207
- [70] (projet de recherche) université Lyon France 2008
- [71] Jungens, E.G.U., Jacobs, W., Voigt-Martin, L., Krutzsch, B., Schuth, F., 1995 Chem.J.Soc Chem commun 2283.
- [72] Ravikovitch, P.I., Domnaill, S.C.O., Neimark, A.V., Schuth, F., Unger, K.K., Langmuir., 1995 11,4765-4772.
- [73] Kurganov, A.A., Unger, K.K., Issaeva, J., 1996. Chromatogr 753, 177-190.
- [74] Grun, M., Kuraganov, A.A., Schacht, S., Unger, K.K., 1996. Chromatogr.J.A 740,1-9.
- [75] Raimondo, M., Perez, G., Sinibaldi, M., De Sefanis, A., Tomlinson, A., 1997.Chem.Commun 1343-1344.
- [76] Thoelen, C., Paul, J., Vankelecom, I.F., Jacobs, J., Tetrabedron, P.T., 2000 Asym11,4819-4823.
- [77] Caillere, S., Henin, S., 1963 Minéralogie des argiles, MassonetCie.
- [78] Millot, G., 1954 Géologie des argiles, Tome1, Masson.
- [79] Hernandez, G.M., 2002 Thèse de doctorat : Etude Expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement des argiles par Microscopie à Balayage Environnementale (ESEM) Et l'analyse digitale d'images, 17.
- [80] Fripiat, J., 1990 Chimie physique des phénomènes de surface. Edition Masson et Cie.
- [81] Bardon, C., « Recommandations pour la détermination Expérimentale de la capacité d'échange des cations de milieux argileux ».
- [82] Brindly, G.W., et RAY, S., 1964 Complexes of Ca-montmorillonite with, primary monohydric alcohols, Amer. Minéral 49,106-119.
- [83] El dib, M.A., et al 1978 Removal of soluble aromatic hydrocarbons from drinking waters, Water Res, 12, 1131-1137.

- [84] Van Grieken, R., Markowicz, A., 2001. Handbook of X-ray Spectrometry. CRC Press.
- [85] De Boer, J., 1958. The shape of capillaries, The structure and properties of porous materials. Butterworth London, pp. 68-92.
- [86] 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.
- [87] Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. Journal of the American Chemical Society 60, 309-319.
- [88] 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.
- [89] 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.
- [90] Sayari, A., Kruk, M., Jaroniec, M., Moudrakovski, I.L., 1998. New approaches to pore size engineering of mesoporous silicates. Advanced Materials 10, 1376-1379.
- [91] Huo, Q., Margolese, D.L., Ciesla, U., Feng, P., Gier, T.E., Sieger, P., Leon, R., Petroff, P.M., Schuth, F., Stucky, G.D., 1994. Generalized Synthesis of periodic surfactant /Inorganic. 368-317.
- [92] 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. 3, 91-139.
- [93] mémoire ; Identification d'une argile locale « Saïdite » application dans la synthèse de nanocomposite. Mokhtari 2015.

- [94] 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
- [95] Cardile, C.M., Johnston, J.H., 1985. Structural studies of nontronites with different iron contents by ^{57}Fe Mossbauer spectroscopy. *Clays and Clay Minerals* 33, 295.
- [96] Sherma, G.D., Ikawa, H., Uehara, C., Okazaki, E., 1962. Types of Occurrence of Nontronite and Nontronite-like. *Pacific Science* XVI, 57.
- [97] 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.
- [98] Rozenson, I., Heller-Kallai, L., 1977. Mossbauer spectra of dioctahedral smectites. *Clays and Clay Minerals* 25, 94-101.
- [99] Kang, F., Wang, Q., Xiang, S., 2005. Synthesis of mesoporous Al-MCM-41 materials using metakaolin as aluminum source. *Materials Letters* 59, 1426-1429.
- [100] 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.
- [101] 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.
- [102] 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.
- [103] 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.

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

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

[106] 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.

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

[108] 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.

[109] 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.

Remerciements

Le présente travail a effectué au laboratoire des technologies à l'université Dr .Moulay Tahar de Saïda dirigé par M.Ajdir .

Nous étions à exprimé, l'expression notre profonde gratitude à Monsieur M. Ajdir notre encadreur pour son aide précieuse et pour le temps qui a bien voulu nous consacrer.

Nos remerciements les plus vifs s'adresse aussi aux Monsieur le président B. Madjahed et les membre de jury Mr M. Boudinar , Mme F. Zaoui d'avoir accepté et d'examiner et dévaluer notre travail .

Ainsi, Nos remerciements vont à notre famille et en particulier à nous parents qui « nous » soutenue et encouragé tout au long de nous études.

Nos remerciements vont enfin à toute personne qui a contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Merci à tous.

Résumé

Quand on veut décrire la structure ou bien la texture d'un sol on doit automatiquement citer : L'argile un constituant des sols qui joue un rôle important dans la fertilité (chimique et organique) des terres. Dans cette étude, l'argile Saïdite qui révèle sa nature nontronite a été utilisé comme source de silice, aluminium et fer afin de réaliser une synthèse de nanomatériaux de type Cu-MCM-41. L'incorporation d'hétéroatomes tels que Fe, Ti, V, Cr, Zn, Cu...à l'intérieure des pores et à la surface des matériaux mésoporeux permet d'exalter les propriétés acido-basique.

Dans ce travaille nous proposons de synthétisé le Cu-MCM-41 par deux méthodes d'incorporation du cuivre, une méthode directe et une autre indirecte à différents rapports de Si/Cu. Les résultats dégagés de cette étude par différents techniques telles que : XRF , DRX, FTIR , BET ; N₂ physisorption ont montrés que les meilleurs résultats ont été obtenus par la méthode de synthèse directe ainsi que le rapport Si/Cu=100 par rapport aux autres rapports Si /Cu utilises. L'utilisation de cette nontronite permet de réduire le coût des nanocomposites et les rend appropries pour des utilisations dans une plus large gamme d'application dans l'industrie.

When we want to describe the structure or the soil texture we must automatically include: Clay soil constituent that plays an important role in fertility (chemical and organic) of this study, clay Saidite nontronite reveals his nature has been used as a source of silica, aluminium and iron to achieve a synthesis of nonmaterial type Cu-MCM-41. the inclusion of heteroatoms such as Fe, Ti, V, Cr, Zn, Cu ... inside the pores and on the surface of mesoporous materials allows to exalt the acid-base properties.

in this work we propose to synthesized Cu-MCM-41 by two methods of incorporation of copper, a direct method and another indirect at different ratios of Si / Cu .the results released of this study by different techniques such as: XRF, XRD, FTIR, BET, N₂ physisorption have shown that the best results were obtained by the direct synthesis method and the Si / Cu = 100 relative to the other Si / Cu used .The use of this nontronite reduces the cost of nanocomposites and makes them suitable for applications in a broader range of applications in the industry.

Table des matières :

<i>Abréviations</i>	i
Liste des figures.....	ii
Liste des tableaux.....	iv
Introduction Générale.....	2
Chapitre I. Bibliographie.....	4
I. 1. Introduction.....	4
I. 2. Matériaux mésoporeux.....	4
I. 3.MCM-41.....	5
I. 4. Généralité Sur les tensioactifs.....	6
I. 4.1Différentes classes de tensioactifs	7
I. 4. 2. Rôle des tensioactifs	8
I. 5. L'insertion d'hétéroatomes	8
I. 5. 1. L'insertion du cuivre	9
I. 6. Application de MCM-41.....	14
I. 6. 1. Application a la catalyse.....	14
I. 6. 1.1.Catalyseur acide.....	14
I. 6.1.2Catalyseur basique.....	15
I. 6. 1.3Catalyseur redox.....	15
I. 6. 1.4Support catalytique.....	16
I. 6. 2Adsorption et Séparation.....	17
I. 7. Argile.....	18
I. 7.1 Structure des minéraux argileux	18
I. 7. 1.1 La couche octaédrique.....	18
I. 7. 1. 2. La couche tétraédrique	18
I. 7.2 Les principales familles structurales	19
I. 7. 2.1Famille des minéraux à 7\AA° (1 :1).....	20
I. 7. 2.2Famille des minéraux à 10\AA° (2 :1).....	21
I. 7. 2. 3. Famille des minéraux à 14\AA° (2 :1 :1).....	21
I.7.3 Charge des argiles.....	22
I.7.4 Espace basale et espace inter foliaire.....	22
I.7.5 .Notions de cations échangeables.....	23
I.7.6 Notions de cations échangeables.....	23

I.7.7 Notions de cations échangeables.....	23
I.7.8 La capacité d'échange cationique.....	25
I.7.9 La surface spécifique.....	26
I.7.10 La Bentonite.....	26
I.7.10.1 Propriété de la bentonite.....	27
I.7.10.2 Types de bentonites.....	28
I.7.10.2.1 Bentonites naturelles.....	28
I.7.10.2.2 Bentonites activées	28
I.7.11 Domaine d'utilisation.....	29
Chapitre II. Technique d'analyse.....	31
II. 1. Caractérisation des échantillons.....	31
II. 2. Diffraction des rayons X (DRX).....	31
II. 3. Dispersif fluorescence X (XRF).....	32
II. 4. Adsorption de l'Azote A77K.....	32
II. 4. 1. L'isotherme d'adsorption/désorption.....	32
II. 4. 2. Classification des hystérèses d'adsorption/désorption.....	34
II. 4. 3. La surface spécifique (Méthode BET).....	35
II. 4. 4. Le volume mésoporeux ($V_{més0}$).....	36
II. 4. 5. Diamètre des pores	37
II. 4. 6. L'épaisseur des parois.....	37
II. 5. Spectroscopie Infra-Rouge.....	38
II. 6. Spectroscopie par torche à plasma (ICP-AES atomic emission spectrometry).....	39
Chapitre III. Partie expérimentale.....	41
III. 1. Argiles.....	41
III. 2. Réactifs et matériaux utilisés.....	42
III. 2. 2. Introduction.....	42
III. 2. 2. 1. Incorporation de cuivre et extraction de silice, d'aluminium et de fer de l'argile Ben-Adouan de Saïda	42
III. 3. Synthèse Indirecte du Cu-MCM-41.....	43
III. 4. Synthèse Directe de Cu- MCM-41.....	43
Chapitre IV. Résultat et discussion.....	45
IV. 1. Diffraction de rayons X d'argiles (Bn) de Saïda.....	45
IV. 2. Composition chimique de surnageant de l'argile Saïdite et l'argile de Maghnia...	47
IV. 3. Diffraction des rayons X des nanomatériaux (Synthèse directe).....	49

IV.4 Diffraction des rayons X des nanomatériaux (Synthèse indirecte).....	.51
IV.5N2 adsorption-désorption isotherme des nanomatériaux de la SaïditeBn (directe).....	.53
IV.6.N2 adsorption-désorption isotherme du nanocomposite de la Saïdite (Bn) (indirecte)54
IV.7VI.6. Spectroscopie infra-rouge	55
Conclusion générale.....	60
Références.....	.62