



**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR**  
**ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITÉ ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM**  
**FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES ET DE L'INFORMATIQUE**  
**DÉPARTEMENT DE CHIMIE**



## **MEMOIRE**

Présenté pour obtenir le diplôme de

### **MASTER II EN CHIMIE**

Option : **ANALYSE SPECTRALE EN CHIMIE**

Par

**LATRECHE MOHAMMED YACINE**

# **Synthèse et caractérisation d'un Al-MCM-41 et application à l'adsorption d'un colorant cationique**

Soutenu le 30 /05/2016 devant la commission d'examen:

Président : Mme H.BELAYACHI MCB .....Université de Mostaganem.

Examineur : Mme. S.BOURAHLA M.AA ..... Université de Mostaganem.

Rapporteur : Mr. A.BELHAKEM MCA ..... Université de Mostaganem.

**ANNÉE UNIVERSITAIRE : 2015 / 2016.**

---

<b>TABLE DES MATIERES</b>	<b>PAGE</b>
<b>LISTES DES FIGURES</b>	
<b>LISTES DES TABLEAUX</b>	
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE / GÈNÈRALITÈ</b>	<b>4</b>
<b>A. Matériaux mésoporeux :</b>	<b>5</b>
A.1 Introduction :	5
<b>A.2 Découverte des matériaux mésoporeux :</b>	<b>5</b>
A.3 les différents types des matériaux mésoporeux :	7
<b>B. Synthèse :</b>	<b>8</b>
B.1 mécanismes de formation :	8
B.2 Etude de l'incorporation d'aluminium :	10
<i>B.2.1 VOIE HUMIDE :</i>	<i>10</i>
B.3 Gonflage des pores :	13
<b>C. Fonctionnalisation :</b>	<b>15</b>
C.1 Application des matériaux mésoporeux :	16
<b>D. Adsorption :</b>	<b>16</b>
D.1 GÈNÈRALITÈS SUR LES ADSORPTION	17
<i>D.1.1 Définition</i>	<i>17</i>
D.2 Les différents types d'adsorption	17
<i>D.2.1 Adsorption physique</i>	<i>18</i>
<i>D.2.2 Adsorption chimique :</i>	<i>18</i>
D.3 Classification des isothermes d'adsorption	18
D.4 Facteurs influençant l'adsorption :	20
<i>D.4.1 Concentration :</i>	<i>20</i>
<i>D.4.2 Vitesse d'adsorption :</i>	<i>20</i>
<i>D.4.3 Nature de l'adsorbant :</i>	<i>20</i>
<i>D.4.4 La nature de l'adsorbat :</i>	<i>21</i>
D.5 Expressions mathématiques de quelques isothermes :	21
<i>D.5.1 Modèle de Langmuir :</i>	<i>21</i>
<i>D.5.2 Modèle de Freundlich</i>	<i>22</i>
D.6 La Cinétique d'adsorption :	22
<i>D.6.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre</i>	<i>23</i>
<i>D.6.2 Modèle cinétique du pseudo second ordre :</i>	<i>24</i>
<i>D.6.3 Diffusion intraparticule :</i>	<i>25</i>
<b>E. Les colorants synthétiques :</b>	<b>25</b>
E.1 Vert de Méthyle :	25
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>26</b>

---

<b>CHAPITRE II PARTIE EXPERIMENTALE :</b>	<b>32</b>
<b>Introduction :</b>	<b>33</b>
<b>Patrie I :</b>	<b>33</b>
1. Préparation des échantillons.	33
1.1 Les sources de réactifs.	33
1.2. Mise en œuvre de la synthèse :	34
1.3 Mode opératoire :	34
2. Synthèse Al-MCM-41 :	36
<b>3. Techniques de caractérisation :</b>	<b>38</b>
3.1.1 Diffraction des rayons X (DRX) :	38
3.1.2 Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote (BET):	40
3.2. Application à l'adsorption :	43
3.2.1 Choix du polluant organique :	43
3.2.2 Méthode de dosage :	43
3.2.3 Etalonnage des solutions :	44
3.2.4 Protocoles expérimentaux :	44
3.2.5 Effet de pH :	45
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>46</b>
<b>Chapitre III : Résultats et discussion Et l'étude de l'adsorption</b>	<b>48</b>
<b>Introduction :</b>	<b>49</b>
<b>A. Résultats des caractérisations :</b>	<b>49</b>
A.1. Diffraction des rayons X (DRX) :	49
A.2 Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote (analyse BET) :	51
A.3 Microscopie électronique à balayage et transmission	52
A.4 Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier :	53
<b>B. Etude de l'adsorption:</b>	<b>55</b>
B.1 Colorant :	55
B.1.1 balayage vert de méthyle :	55
B.1.2 courbe d'étalonnage :	56
B.2 temps de contact :	57
B.3 Effet de la dose :	58
B.4 Effet du pH :	60
B.5 : Effet de la température :	61
B.5 Isotherme d'adsorption Vert de Méthyle :	63
B.6 Etude cinétique :	66
<b>Conclusion générale</b>	<b>71</b>

---

<b>LISTES DES FIGURES</b>	<b>PAGES</b>
<b>Figure I.1</b> : Illustration des structures de matériaux mésoporeux	6
<b>Figure I.</b> : mécanismes de formation des matériaux mésostructurés	8
<b>Figure I.3</b> : forme mécanisme de formation des MCM-41 selon Davis et collaborateurs	9
<i>Figure I.4</i> : Représentation schématique de l'influence du rayon de courbure des pores sur la nature des sites de silicium	11
<i>Figure I.5</i> : Procédure d'alumination.	12
<b>Figure I.6</b> : Schématisation du principe de gonflage par N-N .	14
<b>Figure I.7</b> : Interactions existant entre les espèces inorganiques et les têtes de tensioactifs structurant .	15
<b>Figure I.8</b> : classification des isothermes d'adsorption	19
<b>Figure I.9</b> : Les étapes de la cinétique d'adsorption.	20
<b>Figure II.1</b> : méthode de la trompe (sous vide)	23
<b>Figure II.2</b> : Diffraction des rayons X sur deux plans réticulaires.	37
<b>Figure II.3</b> : Diagramme de diffraction de Al-MCM-41.	38
<b>Figure III.1</b> : Diffractogrammes de rayons X du matériau Al-MCM-41	39
<b>Figure III.2</b> : Isotherme d'adsorption-désorption de Al--MCM-41.	51
<b>Figure III.3</b> : Courbe BJH	52
<b>A.3.1</b> : MEB MCM-41	53
<b>A.3.5</b> : MET MCM-41	53
<b>Figure III.4</b> graph balayage vert de méthyle	55
<b>Figure III.5</b> : Courbe d'étalonnage vert de méthyle.	56
<b>Figure III.6</b> : taux d'élimination vert de méthyle temps.	58
<b>Figure III.7</b> : taux d'élimination vert de méthyle en fonction de la dose.	59
<b>Figure III.8</b> : taux d'élimination VM en fonction du pH.	61
<b>Figure III.9</b> : Graph de l'étude de l'influence de la T sur l'adsorption du VM.	62
<b>Figure III.11</b> : Isotherme d'adsorption VM.	63
<b>Figure III.12</b> : isotherme de Langmuir	64
<b>Figure III.13</b> : isotherme de Freundlich.	65
<b>Figure III.14</b> : Courbe cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination VM par le Al-MCM-41	66
<b>Figure III.15</b> : Courbe cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination VM par le Al-MCM-41.	67
<b>Figure III.16</b> : Courbe cinétique de diffusion intra particulaire pour l'élimination VM par le Al-MCM-41.	67

<b>Liste des tableaux</b>	<b>PAGE</b>
<b>Tableau I.1</b> : Les principaux matériaux mésoporeux :	7
<b>Tableau I.2</b> : Concentration de la solution de NaAlO <sub>2</sub> en fonction du rapport Si/Al.	12
<b>Tableau II.1</b> réactifs utilisées dans la synthèse	34
<b>Tableau II.2</b> quantité des produits utilisée dans la synthèse.	35
<b>Le tableau III.1</b> : récapitule les données structurales déduites des diffractogrammes	50
Tableau III.1 valeurs de concentrations prisent pour traçage de la courbe d'étalonnage	56
<b>Tableau III.2</b> : Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du vert de méthyle.	57
<b>Tableau III.3</b> Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du VM.	59
<b>Tableau III.4</b> : influence du pH sur l'adsorption du VM.	60
<b>Tableau III.5</b> : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du VM.	61
<b>Tableau III.6</b> : Résultats Isotherme d'adsorption	63
<b>Tableau III.7</b> : Constantes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption VM.	65
<b>Tableau III.8</b> : calcul Isotherme d'adsorption	66
<b>Tableau III.9</b> : calculs d'étude de cinétique d'adsorption	68

## **Introduction et Objectifs**

---

**INTRODUCTION GENERALE / OBJECTIFS :**

La vie devient de plus en plus désagréable car nous vivons à une époque et dans un monde particulièrement pollué. L'un des plus grands dangers guettant l'homme.

Les zéolites constituent une grande famille de composés minéraux, possédant des propriétés particulières qui ont donné lieu à plusieurs applications industrielles importantes ; l'échange ionique est permis la première application industrielle dans le domaine de traitement des eaux.

L'échange par voie aqueux est le procédé le plus utilisé dans le cas de type des matériaux.

Les zéolithes ont fait l'objet de nombreuses études concernant leur utilisation potentielle dans divers domaines, et certaines d'entre elles ont d'ailleurs trouvé des débouchés industriels. Le nombre d'applications possibles pour les zéolithes est toutefois limité en raison de la taille des pores ( $\leq 13 \text{ \AA}$ ). En effet, il pourrait être nettement accru dans des domaines tels la catalyse avec sélectivité de forme, l'adsorption de grosses molécules organiques ou la chromatographie séparative, si la taille de la porosité de telles structures augmentait. Actuellement, Les tentatives pour dépasser le seuil de  $13 \text{ \AA}$ , se sont avérées fructueuses et la mésoporosité a été atteinte avec succès.

La découverte des premiers solides mésoporeux organisés, par les chercheurs de la société Mobil Oil en 1992 (Kresge et coll.) a considérablement bouleversé la science des zéolithes. De nombreux laboratoires se sont alors intéressés à ces nouveaux composés, et plus particulièrement au matériau nommé MCM-41 (MCM pour Mobil Composition of Matter). Ce dernier est constitué par une charpente à base de silice et présente un arrangement hexagonal quasi régulier de mésopores cylindriques ( $15 - 100 \text{ \AA}$ ). En plus d'une distribution en taille de pores étroite, ce matériau présente une grande surface spécifique, des capacités d'adsorption non négligeables et une bonne stabilité thermique et hydrothermique selon la méthode de synthèse. Sa synthèse est basée sur l'utilisation d'un tensioactif cationique, dont l'arrangement sous forme de micelles cylindriques permet de structurer des canaux, dans une matrice de silice ou de silice-alumine. L'intérêt pour les phases de type MCM-41 est confirmé par le nombre impressionnant de publications qui leur sont consacrées.

La synthèse de aluminosilicates mésoporeux organisés a été effectuée à températures ambiantes avec la mise au point de différentes procédures de synthèse.

---

L'objectif ultime de ce travail a été l'incorporation d'aluminium dans la charpente silicique, afin de conférer à ces matériaux mésoporeux organisés des propriétés acides.

Face à ces problèmes récurrents, de nombreuses recherches ont été mises en œuvre, afin de diminuer le pouvoir polluant (toxicité ou rémanence) des micropolluants et d'autre part afin de traiter les eaux polluées de façon efficace. Aujourd'hui, de nombreuses techniques existent pour traiter les eaux chargées en micropolluants organiques et inorganiques. L'adsorption reste la technique la plus utilisée et parmi les adsorbants les plus utilisés, on peut citer le charbon actif, les résidus agricoles, les argiles, les zéolites. Toutefois, les principaux inconvénients de ces adsorbants sont leur faible capacité d'élimination.

Le présent travail comprend trois principaux chapitres. Dans le premier chapitre, après quelques généralités sur les solides poreux, l'intérêt est porté plus particulièrement sur la phase MCM-41, en précisant notamment les différents mécanismes proposés pour sa formation, ses diverses caractéristiques, ainsi que certaines de ses applications possibles. Par ailleurs, les autres phases mésoporeuses organisées existantes et la généralisation de la synthèse de ce type de solide ont été également exposées.

Les méthodes expérimentales utilisées au cours de ce travail seront présentées dans le second chapitre.

Le troisième chapitre est dévissé en deux sections dont la première sera consacrée à l'étude de la synthèse de solides mésoporeux organisés en milieu basique. Des travaux relatifs, à la transition phase lamellaire – phase hexagonale, les différents procédés de synthèse utilisés pour incorporer de l'aluminium au sein de la charpente silicique sont expliqués. Enfin, les résultats de caractérisations par la diffraction des rayons X (DRX), la surface spécifique (BET), microscope électronique à balayage et transmission (MEB, MET) et spectroscopie Infrarouge (IRTF).

La seconde partie sera consacrée aux tests d'adsorptions. On a choisi le vert de méthyle comme colorant vu l'utilisation de ce dernier dans différents domaines.

Une conclusion générale fera le point sur l'ensemble du travail.

**Chapitre I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE /  
GÉNÉRALITÉ**

## **A. Matériaux mésoporeux :**

### **A.1 Introduction :**

Le développement des matériaux poreux possédant une grande surface spécifique est un domaine de recherche intensive grâce aux potentiels de ces matériaux dans les domaines de la catalyse, de l'adsorption, de la chromatographie et du stockage de gaz. 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 [1, 2]. Les matériaux sont classés suivant la taille de leur pores : ceux possédant des pores inférieurs à 2 nm sont appelés microporeux ; lorsque la taille des pores varie entre 2 et 50 nm, on parle de matériaux mésoporeux et au-delà de 50 nm, on utilise le terme de macroporosité. Néanmoins le terme de « nanoporeux » est de plus en plus utilisé pour décrire ces matériaux.

### **A.2 Découverte des matériaux mésoporeux :**

Les solides poreux sont des matériaux importants 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 passoirs moléculaires mésoporeux (Mesoporous Molecular Sieves) [Beck et collaborateurs, 1992 ; Kresge et collaborateurs, 1992].

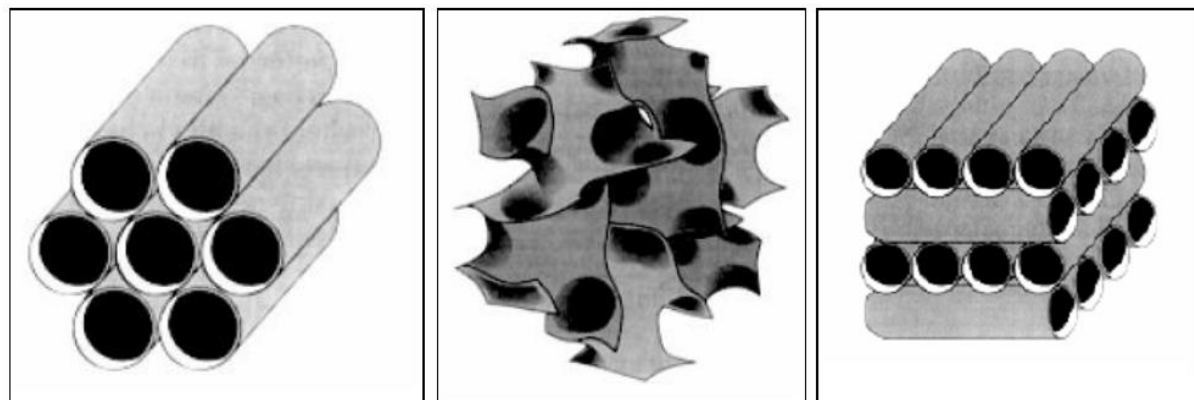
Dans cette famille (M41S), trois mésophases ont été identifiées et constituent les trois classes des MCM (Mobil Composition of Matter) :

Des matériaux de symétrie hexagonale appelés MCM-41 [Beck et collaborateurs, 1992].

Des matériaux de symétrie lamellaire appelés MCM-50 [Dubois et collaborateurs, 1993] ;

Des matériaux de symétrie cubique appelés MCM-48 [Vartuli et collaborateurs, 1994]. [3]

La figure I.1 représente ces trois structures :



**Figure I.1** : Illustration des structures de matériaux mésoporeux a) MCM-41, b) MCM-48 et c) MCM-50.

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  $C_mH_{2m+1}-N^+(CH_3)_3$  (avec  $8 < m < 18$ ), le tensioactif le plus couramment utilisé étant le bromure de triméthylammonium ( $C_{16} TMA^+ Br^-$ ). 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 collaborateurs 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) [4], 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. [5]

### A.3 les différents types des matériaux mésoporeux :

Les matériaux de type M41S ont été à l'origine préparés dans des conditions basiques. Mais ces synthèses ont été étendues ultérieurement aux conditions acides menant à des matériaux mésoporeux de diverses symétries et propriétés de paroi différentes, tels que la famille de matériaux de type SBA de symétries hexagonales et cubiques variables. [6, 7, 8, 9] Des conditions neutres ont été utilisées pour préparer des matériaux mésoporeux en utilisant les amines primaires non ioniques pour la synthèse, exemple du MSU matériau hexagonal désordonné et du HMS. [10, 11,12].

**Tableau I.1** : Les principaux matériaux mésoporeux :

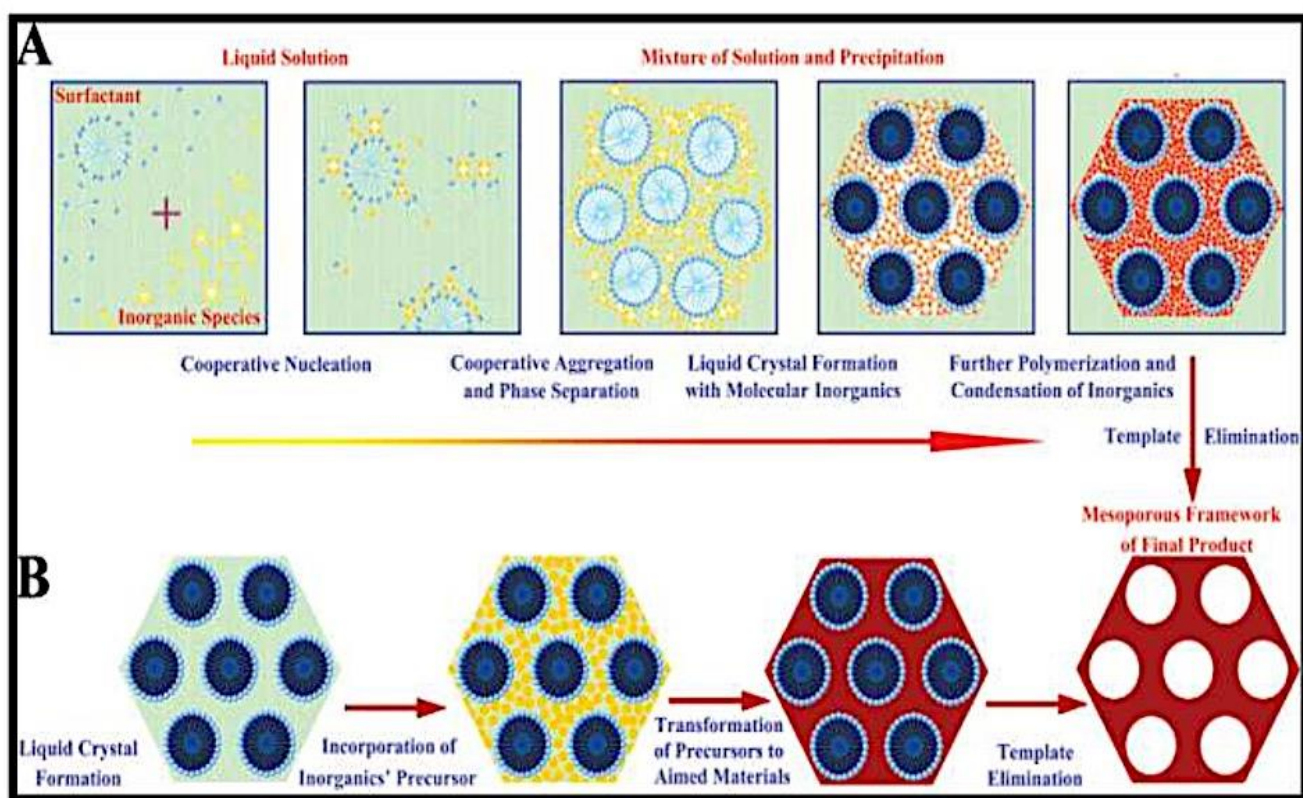
Code	Dimensionnalité, ordre et groupe spatial	Type de surfactant	milieu	Diamètre des pores (nm)	Références
MCM-41	2D hexagonal (P6mm)	Cationique	basique	3,7	[4]
MCM-48	Cubique (Ia3d)	Cationique	basique	3,49	[4]
FSM-16	2D hexagonal (P6mm)	Cationique	basique	2,8	[13]
MCU	hexagonal (désordonné)	Neutre	Neutre	3,1- 5,8	[10]
MCU-G	Lamellaire	Cationique	Neutre	3,2	[11]
SBA-1	cubique ( $Pm\bar{3}n$ )	Cat/anioniqu	Acide	2	[6]
SBA-2	3D hexagonal ( $P63/mmc$ )	Gemini	Acide	2,22	[7]
SBA-3	2D hexagonal ( $P6mm$ )	Cat/anioniqu	Acide	2,77	[6]
SBA-11	cubique( $Pm\bar{3}m$ )	Copolymère	Acide	2,5	[8]
SBA-15	2D hexagonal ( $P6mm$ )	Copolymère	Acide	7,8	[14]
SBA-16	cubique ( $Im\bar{3}m$ )	Copolymère	Acide	5,4	[8]
HMS	hexagonal (désordonné)	Neutre	Neutre	2,8	[12]
HMM	3D hexagonal ( $P63/mmc$ )	Cationique	basique	2,7	[9]

## B. Synthèse :

### B.1 mécanismes de formation :

Depuis la découverte des matériaux de la famille M41S, de nombreuses recherches ont été consacrées à la compréhension du mécanisme de leur formation.

L'obtention de ces matériaux est décrite selon plusieurs mécanismes reconnus dans la littérature. Les deux premiers ont été proposés par la Mobil Oil Company [4, 15]



**Figure I.** : mécanismes de formation des matériaux mésostructurés : A) mécanisme de type cristal liquide ; B) : mécanisme par auto-assemblage, d'après [16].

Le premier mécanisme avancé, dit « True Liquid-Crystal Template » (TLCT), consiste en une association des molécules de tensioactif sous forme de micelles sphériques, puis cylindriques, autour desquelles se condensent les molécules de silice. Ce mécanisme implique de se placer à de hautes concentrations en tensioactif (au-delà de la concentration micellaires critique cmc).

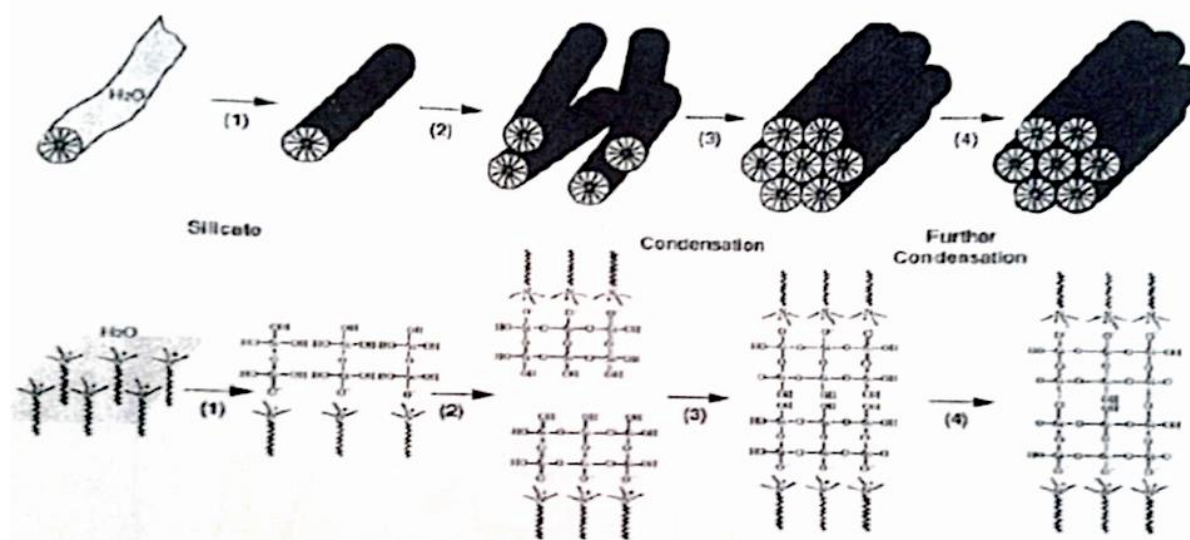
Le tensioactif joue dans ce cas un rôle de gabarit moléculaire, en dehors de toutes présences de précurseurs siliciques [17] (**Figure I.2.A**).

Le deuxième mécanisme décrit une auto association des molécules de tensioactif et de précurseurs siliciques, aboutissant, pour des concentrations en tensioactif plus faibles que dans le cas du premier mécanisme, à la formation de phases hexagonales, cubiques ou lamellaires [18,19] (**figure I.2.B**).

Davis et collaborateurs [20] ont pour leur part mis en évidence par spectroscopie RMN  $^{14}\text{N}$

L'absence de phase cristal liquide de tensioactif pendant la synthèse des matériaux. Cette observation renforce l'idée que les micelles cylindriques de tensioactif se forment dans un premier temps puis interagissent avec les oligomères de silice jusqu'à la constitution de quelque couches de silicate autour des micelles (**figure I.3**)

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



**Figure I.3** : forme mécanisme de formation des MCM-41 selon Davis et collaborateurs

Enfin, le groupe de Stucky [18] a élaboré un mécanisme d'auto association des précurseurs des silices et des molécules de tensioactif au cours duquel une phase lamellaire apparaît, puis se transforme progressivement en une phase hexagonale.

## B.2 Etude de l'incorporation d'aluminium :

L'incorporation d'aluminium dans une charpente de silice présente effectivement l'avantage de conférer des propriétés acides au matériau. Ainsi, cette acidité combinée aux différentes caractéristiques texturales et structurales des mésoporeux les rend intéressants dans des applications catalytiques.

Concernant les procédés d'alumination, on a choisi d'étudier la voie humide d'incorporation d'aluminium en position tétraédrique ( $Al^{IV}$ ).

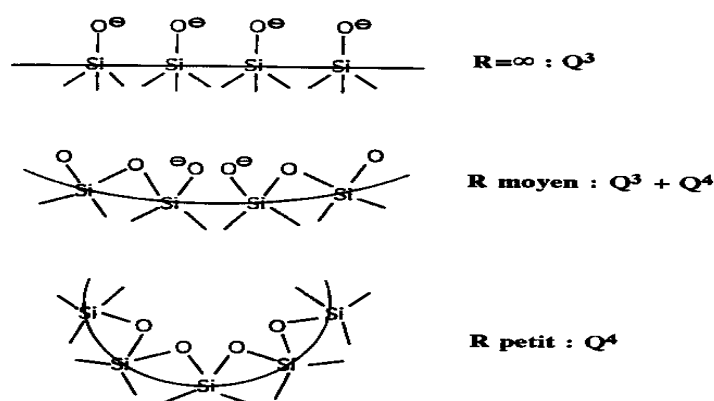
### B.2.1 VOIE HUMIDE :

La synthèse des matériaux acides par incorporation d'aluminium dans une charpente silicique ne peut se faire que si certaines conditions sont réunies. A cet effet, l'aluminium ne peut être incorporé en coordination tétraédrique que si le milieu est suffisamment basique. Ainsi, pour pouvoir générer des sites acides de Brønsted il faut que la charge négative située sur la charpente soit délocalisée au maximum. Ceci n'est possible que si :

- les sites occupés par l'aluminium responsables de la présence de charges négatives au sein du matériau, sont disposés d'une façon intercalée
- la charpente n'est pas interrompue (absence de sites  $Q^3$ ).

Contrairement au rapport  $Q^4/Q^3$  qui est une caractéristique du produit, le pH et le rapport Si/Al sont des paramètres de synthèse qui sont aisément contrôlables. Afin de faire varier ce rapport en l'augmentant, il faut ou diminuer le pH de synthèse ou procéder à un traitement hydrothermale post-synthèse. Or la diminution du pH est à éviter absolument si on veut procéder à une incorporation quasi-totale de l'aluminium au sein de la charpente silicique.

Par ailleurs, une troisième méthode, pour décroître le nombre de sites  $Q^3$  en surface, est préconisée et elle consiste en la diminution du rayon de courbure des pores, comme cela est illustré sur la figure I.4.



**Figure I.4 :** Représentation schématique de l'influence du rayon de courbure des pores sur la nature des sites de silicium [21].

### **B.2.1.1. Incorporation d'aluminium au cours de la synthèse :**

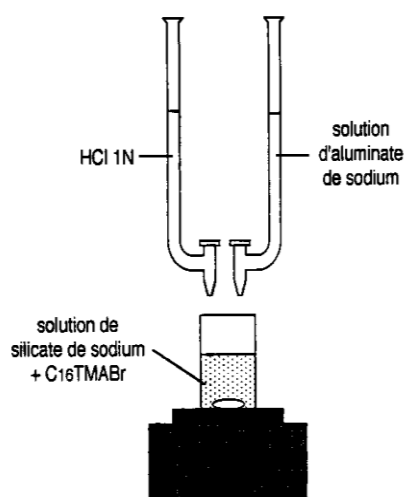
Etant donnée que la procédure de synthèse à température ambiante, utilisée dans ce travail, se s'est faite en deux étapes, il a été possible d'ajouter la source d'aluminium, au cours de l'une d'elle, soit dans le mélange réactionnel initial, soit pendant l'ajustement du pH. La seconde voie est préférable, pour l'obtention d'un produit plus homogène en composition. En effet, les anions aluminates réticulent mieux à pH élevé que les anions silicates. Ceci laisse donc penser que dans le cas où tout l'aluminium est présent dans le mélange réactionnel initial, les espèces qui précipitent à pH élevé sont plus riches en aluminium que celles qui précipitent en cours d'acidification, d'où une hétérogénéité en composition, du matériau ainsi préparé.

#### **B.2.1.1.1. Mode opératoire :**

Le mélange réactionnel est préparé selon la composition est suivante :

1 SiO<sub>2</sub> : 0,5 Na<sub>2</sub>O : 0,220 C<sub>n</sub>TMABr/OH : 127 H<sub>2</sub>O (n = 12 ou 16 et pH= 12)

L'ajout de la source d'aluminium se fait ensuite au cours de l'acidification du mélange réactionnel et sous agitation. Dans tous les cas, le pH est ajusté jusqu'à 11, parce qu'à pH bas, il se produit la précipitation du composé Al(OH)<sub>3</sub>. La procédure utilisée est la suivante (figure I.6).



*Figure I.5 : Procédure d'alumination.*

L'ajout d'aluminate de sodium ( $\text{NaAlO}_2$ ) nécessite l'emploi de deux burettes : l'une contenant la solution d'acide chlorhydrique molaire et l'autre une solution d'aluminate de sodium (figure I.5). La concentration de cette dernière solution est choisie en fonction du rapport Si/Al, de manière à avoir toujours dans les deux burettes, des volumes du même ordre de grandeur (tableau I.2). Pour cette procédure, la quantité d'acide généralement nécessaire pour ajuster le pH à 11, en l'absence de la source d'aluminium, doit être augmentée, car la solution d'aluminate de sodium est basique. L'ajout des deux solutions se fait simultanément.

Si/Al	20	10	5
$[\text{NaAlO}_2](\text{mol/l})$	0,1	0,2	0,4

*Tableau I.2 : Concentration de la solution de  $\text{NaAlO}_2$  en fonction du rapport Si/Al.*

Il se forme ainsi et de manière progressive un précipité blanc. La suspension obtenue est alors laissée sous agitation pendant 2 heures 30 minutes.

Dans notre travail on a synthétiser notre échantillon avec un rapport Si/Al =20.les quantités present ont été calculer a partir de ce rapport.

### B.3 Gonflage des pores :

Actuellement, beaucoup de chercheurs essaient d'obtenir des matériaux avec de très larges pores. L'idée d'employer les molécules auxiliaires hydrocarbures aromatiques ou aliphatiques afin de contrôler la taille des pores des matériaux mésoporeux a été inspirée du comportement des solutions des agents tensioactifs en présence de telles molécules.

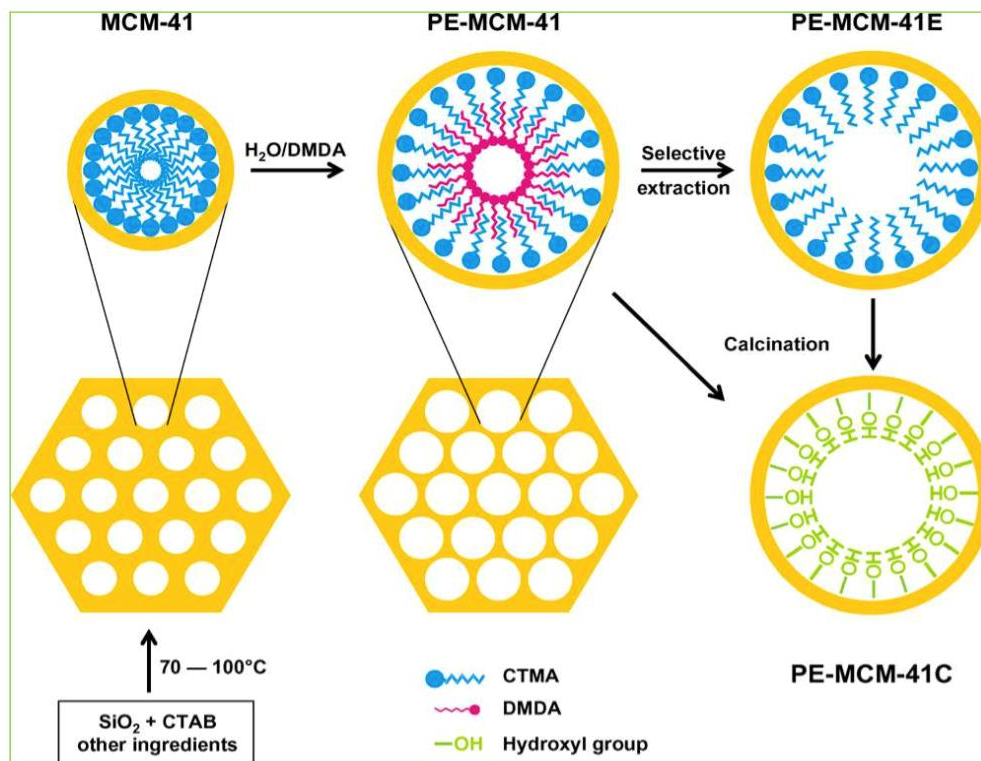
Ainsi, d'importants travaux de recherche ont été accomplis pour augmenter la taille des diamètres des pores de ces matériaux et surtout MCM-41. Ainsi, des matériaux avec des diamètres des pores variant entre (2 à 5nm) peuvent être synthétisés en variant la chaîne alkyl des molécules tensioactives [15, 23-24]. Le diamètre des pores peut aussi être contrôlé en employant certaines molécules organiques (agents gonflants) comme les tri-alkyl-benzènes [15, 25, 26-27] durant la synthèse. Des matériaux mésoporeux avec des diamètres de pores compris entre 4 et 11,5 nm peuvent être obtenus en utilisant des hydrocarbures aromatiques, des alcanes, des tri-alkyl-amines ou des alkyls-diméthylamines [15, 26, 27-28] ou en ajustant les concentrations du tensioactif et des co-cations, aussi par augmentation du temps de cristallisation [29]. D'autres méthodes utilisant des températures élevées durant la synthèse directe (2 à 7 nm) [30-31], ou par traitement de restructuration aux hautes températures en post-synthèse (4 à 11 nm) [15, 32, 29,31- 33].

Dans beaucoup de procédés, les agents gonflants jouent un rôle important et sont responsables de l'élargissement des diamètres des pores. Cependant, dans le cas des synthèses aux températures élevées, l'action de l'agent gonflant est due aux alkylamines qui sont générés in situ par la décomposition d'une partie du tensioactif cationique [34]. Comme, il a été montré que l'hexadécyltriméthylamine se forme durant la restructuration hydrothermique et aussi durant l'élargissement des pores [25, 35, 30, 31]. Sayari et al. [36]. ont proposé que l'amine neutre formée in situ migre au centre de la micelle cylindrique d'alkyltriméthylammonium et joue le rôle d'un agent gonflant. Des matériaux avec des diamètres des pores compris entre 3 et 5 nm, ont été obtenus par l'utilisation de tensioactifs cationiques à longues chaînes, tel que les cations d'alkyltriméthylammonium en milieu acide ou basique [32, 37] ou par diminution du pH du mélange réactionnel de 11,50 à 10,00 [38]. Le contrôle de la température [15, 34], du temps de réaction [30] et les conditions de calcination [15, 26, 39] peuvent aussi influencer la taille des diamètres des pores de matériaux.

**La figure I.6** présente un schéma de principe pour l'augmentation des pores des matériaux mésoporeux par addition en post-synthèse d'une alkylamine.

D'autres méthodes utilisent des mélanges de tensioactifs pour synthétiser des MCM-

41 avec de larges pores [23, 40, 32]. Actuellement, l'utilisation des copolymères tri-blocs tel que le Pluronic P123 « Poly(oxyde d'éthylène)<sub>n</sub> Poly(oxyde de propylène)<sub>m</sub> Poly(oxyde d'éthylène)<sub>n</sub> » en milieu acide [41-42], donne des matériaux avec des diamètres de pores compris entre 5 et 30 nm. Le type et la concentration des co-solvants tels que : (les alcools, les éthers, les acides carboxyliques, les cétones et les amides) peuvent affectés la taille des MCM-41 [43-44].

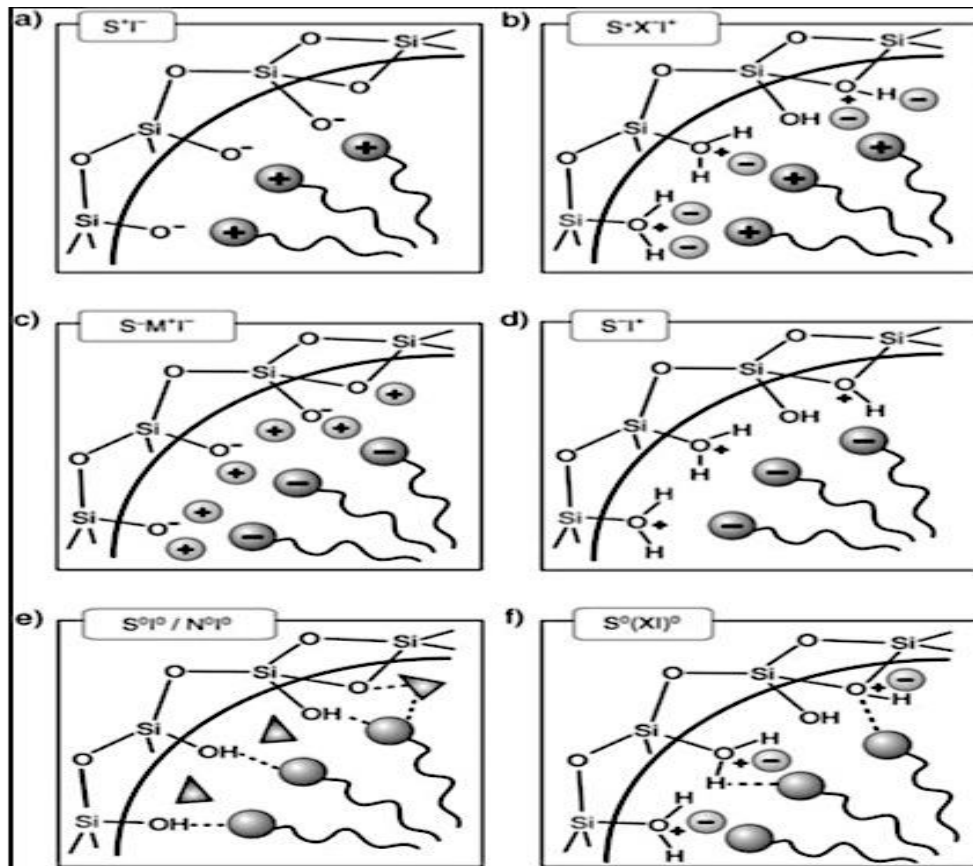


**Figure I.6:** Schématisation du principe de gonflage par N-N, Diméthyldécylamine (DMDA) [36]

**C. Fonctionnalisation :**

La fonctionnalisation des matériaux mésoporeux permet la création de nouveaux matériaux en vue d'avoir différentes propriétés (physiques, chimiques...).

Elle constitue donc une condition importante pour le développement et l'exploitation des extraordinaires potentialités de ce type de matériaux.



**Figure I.7 :** Interactions existant entre les espèces inorganiques et les têtes de tensioactifs structurant, selon les conditions de synthèses : acide, basique ou neutre.

Interactions électrostatiques:  $S^+I^-$ ,  $S^+XI^+$ ,  $S^-M^+I^-$ ,  $S^-I^+$  ; ou par liaison hydrogène :

$S^0I^0/N^0I^0$ ,  $S^0(XI)^0$ . (S : gabarit structurant ; I : espèces inorganiques),





---

### C.1 Application des matériaux mésoporeux :

En plus d'être constitué d'une grande variété de composites, les matériaux mésoporeux sont aujourd'hui obtenus sous diverses formes : d'abord synthétisés sous forme de poudre, on les trouve désormais sous forme de matériaux massifs [22], de fibre [23] de films minces ou encore d'aérosols [24].

Ces diverses formes est constituant permettent naturellement d'envisager un très grand nombre d'applications a ces matériaux, encore démultiplié par une éventuelle fonctionnalisation des pores ou des parois. Les applications les plus cités sont celles exploitant l'énorme surface spécifique offerte, ou la taille nanométrique contrôlée des pores, dans des domaines comme la catalyse, la filtration, la dépollution ou les capteurs [25] les mésopores organisés peuvent aussi être utilisés pour la croissance de nanoparticules de taille contrôlées [26].

On peut citer quelque domaine d'applications des matériaux mésoporeux :

-  L'oxydation catalytique.
-  Catalyse acide.
-  Catalyse basique.
-  Adsorption.

Pour notre part, on va s'intéresser au domaine de l'adsorption.

### D. Adsorption :

Dans le domaine de l'adsorption, ce sont généralement les matériaux mésoporeux greffés de fonctions amines et thiols qui sont utilisés pour l'adsorption des polluants organiques et inorganiques.

## D.1 GÉNÉRALITÉS SUR LES ADSORPTION

### D.1.1 Définition

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat. Ce phénomène spontané provient de l'existence à la surface du solide de forces non composées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption [44,45].

#### D.1.1.1 Principe

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus. Certains minéraux, comme les argiles, les zéolites, et les charbons actifs sont d'excellents adsorbants, grâce à leurs très grandes surfaces spécifiques. On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat.

L'adsorption repose sur la propriété lorsque les surfaces solides sont capables de fixer certaines molécules, par des liaisons faibles de type Van der Waals. Cette propriété est liée à la structure même du solide où subsistent, en surface, des forces non équilibrées par suite des dissymétries dans la répartition des atomes : la formation d'une couche de molécules adsorbées compense en partie ce déséquilibre.

## D.2 Les différents types d'adsorption

Suivant l'importance des énergies mises en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat, Les forces responsables du phénomène d'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d'adsorption :

- Adsorption physique "physisorption"
- Adsorption chimique "chimisorption".

### **D.2.1 Adsorption physique**

Ce phénomène d'adsorption par les solides est dû à des forces d'interaction physique entre les atomes constituant la couche superficielle du solide et les molécules de la phase gazeuse ou liquide se trouvant au contact du solide. Ces forces d'interaction font intervenir des forces de Van der Waals ainsi que des liaisons hydrogène. Elles existent quelle que soit la nature du solide et des molécules d'adsorbat. Il existe également des forces électrostatiques (coulombiennes) si le solide ou le gaz sont polaires par nature (attraction entre deux dipôles de deux molécules). Des forces dispersives, de type London, peuvent intervenir en raison de la fluctuation rapide de la densité électronique dans chaque molécule. Dans ce cas, les énergies mises en jeu sont faibles et inférieures à 20 kcal/mol ; l'adsorption est alors réversible. Les sites d'adsorption ne conduisent pas à une adsorption spécifique [46].

### **D.2.2 Adsorption chimique :**

Dans ce cas, l'adsorption met en jeu des interactions de nature chimique entre les atomes superficiels du solide et les molécules d'adsorbat. Il s'agit d'un transfert de charges et d'une distribution de celles-ci entre l'espèce adsorbée et l'adsorbant. Ceci aboutit à la formation de liaisons fortes à caractère covalent ou ionique. Dans ce cas, l'énergie est plus grande et la distance entre la surface et les molécules adsorbées est plus courte que dans le cas de la physisorption. L'adsorption chimique a lieu sur certains groupes fonctionnels ou sites particuliers à la surface du substrat. Les énergies mises en jeu sont généralement comprises entre 20 et 100 kcal/mol et l'adsorption est irréversible [47].

## **D.3 Classification des isothermes d'adsorption**

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par Brunauer, Emmet et Teller en 1938 (d'où le nom de classification BET). La figure I.7 reproduit les principaux types d'isothermes d'adsorption recensés dans la classification BET. La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposée en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide.

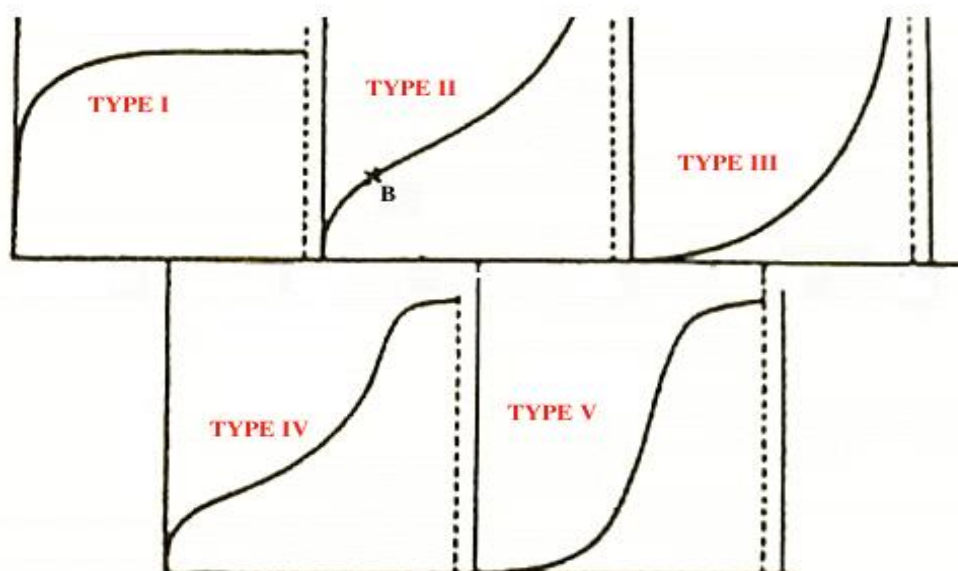


Figure I.8 : *classification des isothermes d'adsorption*

**TYPE I** : Isotherme dite « de Langmuir ». Le type d'isotherme le plus simple a été défini par Langmuir. La surface du solide adsorbant est assimilée à un nombre de sites d'adsorption définis. Les sites sont occupés au fur et à mesure par les composés adsorbables présents en solution jusqu'à la formation d'une monocouche de molécules occupant les sites disponibles du matériau adsorbant. Quand tous les sites d'adsorption du matériau sont occupés, l'augmentation de la concentration d'adsorbat en solution n'augmentera pas la quantité adsorbée ; la quantité maximale adsorbée est atteinte. Il y a apparition d'un plateau sur la courbe isotherme, indiquant la saturation de l'adsorbant.

**TYPE II** : Adsorption multicouche (ou multilayer), représente de nombreux cas. Le point B est considéré comme le point où la monocouche est atteinte. Contrairement à l'isotherme décrite par Langmuir, dans ce cas, une fois la monocouche atteinte, si la concentration d'adsorbat augmente il y a formation d'une nouvelle couche recouvrant la première couche adsorbée.

**TYPE III** : Cette isotherme est observée lors de l'adsorption de certains gaz sur des solides. Elle traduit une énergie d'adsorption égale ou plus petite que l'énergie de liquéfaction du gaz (ex : azote adsorbé sur de la glace).

**TYPE IV et V** : Ces isothermes sont, comme celles du type III, observées lors de l'adsorption de gaz sur des solides. Ces deux types d'isothermes traduisent des phénomènes de condensation capillaire induisant un retard ou une précocité de l'atteinte du plateau de saturation. Lors de la désorption, l'isotherme peut être différente de l'isotherme d'adsorption, toujours à cause de ces phénomènes de retard/précocité dus à la condensation de gaz dans les pores de l'adsorbant (effet d'hystérésis).

#### **D.4 Facteurs influençant l'adsorption :**

##### **D.4.1 Concentration :**

Pour de faibles concentrations de produit dissous, on observe en général, que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich. Cette loi ne s'applique plus à des concentrations élevées et on observe alors que fréquemment qu'avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum, puis décroît pour devenir négative.

##### **D.4.2 Vitesse d'adsorption :**

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption, et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité on accroît la vitesse.

##### **D.4.3 Nature de l'adsorbant :**

L'adsorption en phase liquide a lieu le plus souvent par le mélange, l'adsorbant étant introduit dans la solution à l'état pulvérulent. Il est ensuite séparé par filtration. Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée suivant la polarité de la surface externe, car cette dernière a une affinité avec l'eau ou l'alcool. Les adsorbants polaires sont « hydrophiles », d'autre part les adsorbants non polaires sont en général dits « hydrophobes ». Les adsorbants polymériques, et les adsorbants carbonés sont des exemples d'adsorbants non polaires qui ont moins d'affinité pour l'eau [48, 49].

#### D.4.4 La nature de l'adsorbat :

Suivant la polarité d'adsorbants et d'adsorbat, le taux d'adsorption est différent. Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire. La réduction de la concentration de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant entraîne l'enlèvement d'une plus grande quantité d'adsorbat à partir de la solution. Les isothermes d'adsorption sont établies en fonction de la concentration à l'équilibre entre le liquide et le solide englobant les effets cumulés de l'adsorption à la surface totale du solide (externe et interne).

#### D.5 Expressions mathématiques de quelques isothermes :

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire les courbes isothermes d'adsorption en milieux aqueux ou gazeux. Les équations de Langmuir (2) et Freundlich (3) ont l'avantage d'être simples et souvent appropriées à la modélisation de cinétiques d'adsorption en milieu aqueux, que nous citons ci-dessous.

##### D.5.1 Modèle de Langmuir :

L'équation (1) est connue sous le nom de l'équation de Langmuir, qui la proposa en 1915 [41] et la confirma en 1916 [50]. Elle décrit les isothermes de type I. Une fois les valeurs de  $Q_e$  et  $C_e$  déterminées expérimentalement, cette équation permet l'accès aux valeurs de  $K_L$  et  $b$ , paramètres caractéristiques du modèle de Langmuir. L'équation de Langmuir représente des adsorptions monocouche sans interaction entre les molécules adsorbées, sur une surface ayant un nombre de sites d'adsorption fini, possédant la même énergie.

$$Q_e = \frac{K_L b C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Èq. 1})$$

Avec :

- $Q_e$  : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » (mg/g) ;
- $C_e$  : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg/L) ;
- $b$  : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide) ;
- $K_L$  : la constante correspondant à l'énergie d'adsorption (L/mg).

### D.5.2 Modèle de Freundlich

Contrairement au modèle de Langmuir, l'équation de Freundlich (éq. 2) est souvent adaptée pour modéliser des isothermes d'adsorption de toutes sortes type I, II ou III, elle a été proposée mathématiquement pour modéliser une allure de courbe isotherme quelconque. Son expression est la suivante :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Éq. 2})$$

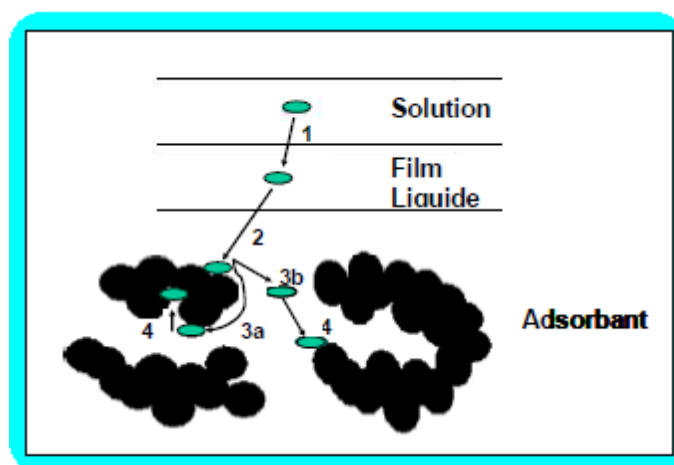
- $Q_e$  et  $C_e$  étant la capacité d'adsorption en  $\text{mg.g}^{-1}$  et la concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre ( $\text{L}^{-1}.\text{mg}$ ) respectivement.
- $K_F$  et  $n$ , constantes de Freundlich, sont indicatifs de l'intensité et de la capacité d'adsorption. Des valeurs de  $n$  supérieures à 1, généralement comprises entre 2 et 10, indiquent une adsorption favorables ; des valeurs de  $n < 1$  révèlent une faible adsorption.

### D.6 La Cinétique d'adsorption :

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support.

La détermination des paramètres cinétique doit en plus être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes. Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la figure (I.8), fait intervenir les étapes suivantes [51]:

- **1ère étape** : transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite du film liquide liée à la particule solide (par convection ou diffusion). Etape très rapide.
- **2ème étape** : Transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant. Etape rapide.
- **3ème étape** : Diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant selon deux voies, sous l'influence du gradient de concentration. Etape lente.
  - 3a** : Sous l'état adsorbé, par diffusion de surface.
  - 3b** : A l'état libre, par diffusion de pore.
- **4ème étape** : adsorption dans un micropore. Etape très rapide.



**Figure I.9 :** Les étapes de la cinétique d'adsorption.

Le transfert, lors de l'adsorption ou de la désorption, est principalement dû à une différence de concentration. On peut donc faire varier le taux d'adsorption en faisant varier la concentration de l'adsorbant ou de l'adsorbat. Si le taux de charbon est augmenté dans la matrice, il va adsorber une plus grande quantité de pesticides et de matière organique.

De plus, ce phénomène est influencé par de nombreux facteurs, relatifs aux propriétés physico-chimiques du charbon, de l'adsorbat et des conditions extérieures. Les phénomènes d'adsorption et de désorption sont instantanés [52].

Divers modèles de la cinétique d'adsorption sont utilisés afin d'étudier le mécanisme du processus d'adsorption tel que la réaction chimique, la diffusion et le transfert de masse [53-54].

Deux modèles cinétiques couramment souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux.

#### **D.6.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre**

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante [55] :

$$\frac{dQ}{dt} = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (\text{Éq.3}).$$

Après intégration de l'équation entre les instants 0 et t on obtient :

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k}{2.303} t \quad (\text{Éq.4})$$

Avec :

$k_1$  : Constante de vitesse du pseudo premier ordre ( $heure^{-1}$ ).

$t$  : Temps de contact ( $heure$ ).

$Q_e$  : Capacité d'adsorption ( $mg/g$ ) du matériau en mono couche (équilibre expérimental).

$Q_t$  : Quantité adsorbée ( $mg/g$ ) par unité de masse du sorbant à l'instant t.

Dans le cas d'une cinétique apparente du premier ordre, le tracé de  $\log(Q_e - Q_t)$  en fonction du temps  $t$  donne une droite de pente égale à  $k_1/2.303$  et une ordonnée à l'origine égale à  $\log Q_e$ .

#### D.6.2 Modèle cinétique du pseudo second ordre :

La cinétique du pseudo second ordre de HO et Mc Kay [48,49] est le suivant :

$$\frac{dQ}{dt} = k_2 (Q_{e2} - Q_t)^2 \quad (\text{Éq.5})$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_{e2}^2} + \frac{1}{Q_{e2}} t \quad (\text{Éq.6})$$

Avec :  $k_2$  : Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre

$Q_{e2}$  : Capacité d'adsorption du matériau à la saturation ( $mg/g$ )

$Q_t$  : Quantité de colorant adsorbée ( $mg/g$ ) par le matériau à l'instant t.

$h$  : qui correspond à  $k_2 Q_e^2$ , est la vitesse initiale d'adsorption ( $mg/g.min$ )

Le tracé de  $t/Q_t$  en fonction du temps  $t$  donnera une droite de pente égale à  $1/Q_{e2}$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $1/k_2 Q_{e2}^2$ .

Ces valeurs obtenues permettent la détermination de la constante de vitesse apparente  $K_2$  et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation ( $Q_{e2}$ ).  $k_2$  et  $Q_{e2}$  sont déduits de la droite  $\frac{t}{Q_t} = f(t)$

### D.6.3 Diffusion intraparticule :

La vitesse de diffusion intraparticule est déterminée en utilisant l'équation suivante [56] :

$$Qt = k_{int}t^{1/2} + C \quad (\text{Éq.7})$$

Avec :  $k_{int}$  : constante de la vitesse de diffusion ( $\text{mg/g} \cdot \text{min}^{-1/2}$ )

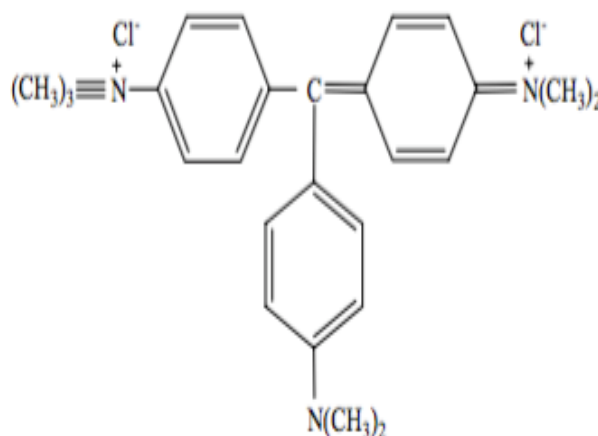
## E. Les colorants synthétiques :

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700000 tonnes/ an, dont 140000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection.

Ces rejets, composés de surfactants, composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage, colorants et métaux traces, sont toxiques pour la plupart des organismes l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles

### E.1 Vert de Méthyle :

- Solubilité élevée dans l'eau.
- Modèle de structure : cationique.
- tension de vapeur : faible.
- Masse Molaire 458.47 g/mol.
- Absorption maximale : 632 nm.



## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

1. [1] L. B. McCusker; F. Liebau ; G. Engelhardt; —Microporous and Mesoporous Materials. Pure Appl. Chem. 2001, 73, 381-394.
- [2] F. Lebiau, “Adsorption, Surface Area and Porosity”, Micopor. Mesopor. Mater, 2003, 58, 15-72
- [3] Xiu S. Zhao ; G.Q. (Max) Lu ; and Graeme J. Millar ; “Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM- 41”. Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 35, N°7, 1996
- [4] Beck, J.S. ; Vartuli, J.C. ; Roth, W.J. ; Leonowicz, M.E. ; Kresge, C.T. ; Schmitt, K.D. ; Chu, C.T.W. ; Olsen, D. H. ; Sheppard, E.W. ; McCullen, S.B. ; Higgins, J. B. ; Schlenker, J. L. J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 10834-10834.
- [5] R. Bleta; Thèse: “Systèmes fluores pour la conception de matériaux poreux . Matrices pour la physisorption de biomolécules ”, Université Henri Poincaré, Nancy, 2007, 36-37.
- [6] Q. S. Huo; D. I. Margolese; U. Ciesla; P. Y. Feng; T. E. Gier; P. Sieger; R. Leon; P. M. Petroff; F. Schuth; G. D. Stucky; —Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials. Nature 1994, 368, 317-321.
- [7] Q. S. Huo; R. Leon; P. M. Petroff; G. D. Stucky; “Mesostructure Design with Gemini Surfactants: Supercage formation in a three-dimensional Hexagonal array”. Science, 1995, 268, 1324-1327.
- [8] D. Y. Zhao; Q. S. Huo; J. L. Feng; B. F. Chmelka; G. D. Stucky; “Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures”. J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 6024-6036.
- [9] S. Inagaki; S. Grun; Y. Fukushima; O. Terasaki; —Novel Mesoporous Materials with a Uniform Distribution of Organic Groups and Inorganic Oxides in their Framework. J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 9611-9614.
- [10] S.A. Babgshaw; E. Prouzet. T. J. Pinnavia; —Templating Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Sufactants. Science, 1995, 269, 1242-1244.
- [11] R. Ryoo; J. M. Kim ; C. H. Ko; C. H. Shin; —Disordered Molecular Sieves with Branched Mesoporous Channel Network. J. Phys. Chem., 1996, 100, 17718-17721.
- [12] W. Zhang; T. R. Pauly; T. J. Pinnavia; “Tailoring the Framework and Textural

Mesoporous of HMS Molecular Sieves through and Electrically Neutral (S0I0) Assembly Pathway, *Chem. Mater.*, 1997, 9, 2491- 2498.

[13] S. Inagaki; Y. Fukushima; K. Kuroda; “Ordered Mesoporous Materials from Layered Polysilicate” *Journal of the Chemical Society, Chemical Communication*, 1993, 680-682.

[14] W. W. Lukens; P. S. Winkel; D. Zhao; J. L. Feng; G. D. Stucky; “Evaluating Pore Sizes in Mesoporous Materials: A Simplified Standard Adsorption Metal and a Simplified Broekhoff-De Boer Methodology”. *Langmuir*. 1999, 15, 5403-5409.

[15] C.T.Kresge ;M.E. Leonowicz ;W.J.Roth, J.C.Vartuli ;J.S.Beck ;*Nature*.1992,359,710-712 .

[16] G.S.Attard ;J.C.Glyde ;C.G.Goltner ;*Nature*.1995, 378,366.

[17] A.Monnier ;F.Schuth ;Q.Huo ;D.Kumar ;D.Margolese ;R.S.Maxwell ;G.D.Stucky ;M.Krishnamurty ;P. Petroff ;A.Firouzi ;M.Janicke ;B.F.Chmelka .*Science*,1993,261,1299.

[18] J.S.Beck;J.C.Vartuli;G.J.Kennedy;C.T.Kresge;W. J. Roth; S.E. Schramm. *Chem . Mater.*, 1994,6,1816

[19] C.Y.Chen ;S.Q.Xiao ;M.E.Davis.*Microporous Materials*.1995,4,1.

[20] MACKIE E.B., GALVAN D.H., ADEM E, TALAPATRA S., YANG G, A. MIGONE D., *Adv. Mater.*, 2000, 12, 495.

[21] J. M. Kisler; M. L. Gee; G. W. Stevens; A. J. O'Connor; —Comparative study of silylation methods to improve the stability of silicate MCM-41 in aqueous solutions. *Chem. Mater.* 2003, 15, 619-624.

[22] S. Namba; A. Mochizuki; M. Kito; “Preparation of Highly Ordered MCM-41 with Docosyltrimethylammonium Chloride C22-TMACl as a Template and Fine Control of Its Pore Size”. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1998, 117, 257.

[23] K. K. Kang; H. K. Rhee; —Synthesis and characterization of novel mesoporous silica with large wormhole-like pores: Use of TBOS as silicon source. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2005, 84, 34–40.

[24] A. Sayari; Y. Yang; —Highly Ordered MCM-41 Silica Prepared in the Presence of Decyltrimethylammonium Bromide. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 4835-4839.

[25] J. S. Beck; —Method for Synthesizing Mesoporous Material. U.S. Patent 5,057,296, 1991.

[26]B. Lefevre; A. Galarneau; J. Iapichella; C. Petitto; F. Di Renzo; and F. Fajula; —Synthesis of Large-Pore Mesoporous Silicas as Discrete Spheres. *Chem. Mater.* 2005, 17, 601- 607.

[27]I. Park; T. J. Pinnavaia; —Large-pore mesoporous silica with three-dimensional wormhole framework structures. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2009, 118, 239–244.

[28]A. Corm; Q. Kan; M. Navarro; J. Perez-Pariente; F. Rey; —Synthesis of MCM-41 with Different Pore Diameters without Addition of Auxiliary Organics. *Chem. Mater.* 1997, 9, 2123-2126.

[29]D. Khushalani; A. Kuperman; G. A. Ozin; K. Tanaka; J. Garces; M. M. Olken; N. Coombs; —Metamorphic Materials Restructuring Siliceous Mesoporous Materials. *Adv. Mater.* 1995, 7, 842-846.

[30]A. Sayari; P. Liu; M. Kruk; M. Jaroniec; —Characterization of Large-Pore MCM-41 Molecular Sieves via Hydrothermal Restructuring. *Chem. Mater.* 1997, 9, 2499-2506

[31]Q. Huo; D. I. Margolese; G. D. Stucky; —Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials. *Chem. Mater.* 1996, 8, 1147-1160.

[32] D. Khushalani; A. Kuperman; G. A. Ozin; N. Coombs; —Mixed surfactant assemblies in the synthesis of mesoporous silicas. *Chem. Mater.* 1996, 8, 2188-2193.

[33]C. F. Cheng; W. Zhou; D. H. Park; J. Klinowski; M. Hargreaves; L. F. Gladden; —Controlling the Channel Diameter of the Mesoporous Molecular Sieve MCM-41. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1997, 93, 359-363.

[34]A. Sayari; M. Kruk; M. Jaroniec; I. L. Moudrakovski; —New Approaches to Pore Size Engineering of Mesoporous Silicates. *Adv. Mater.* 1998, 10, 1376-1379.

[35]A. Sayari; S. Hamoudi; —Periodic Mesoporous Silica-Based Organic-Inorganic Nanocomposite Materials. *Chem. Mater.* 2001, 13, 3151-3168.

[36]Q. Huo; D. I. Margolese; U. Ciesla; P. Feng; T. E. Gier; P. Sieger; R. Leon; P. M. Petroff; F. Schuth; G. D. Stucky; — Generalized Synthesis of Periodic Surfactant/Inorganic Composite Materials. *Nature* 1994, 368, 317-321.

[37]A. Wang; T. Kabe; —Fine-Tuning of the Pore Size of MCM- 41 by Adjusting the Initial pH of the Synthesis Mixture. *Chem. Commun.* 1999, 2067-2068.

[38] C. F. Cheng; W. Zhou; J. Klinowski; —Directing the Pore Dimensions in the Mesoporous Molecular Sieve MCM-41. *Chem. Phys. Lett.* 1996, 263, 247-252.

[39] S. Namba; A. Mochizuki; —Effect of Auxiliary Chemicals Preparation of Silica MCM-41. *Res. Chem. Int.* 1998, 24, 561-570.

[40] D. Zhao; J. Feng; Q. Huo; N. Melosh; G. H. Fredrickson; B. F. Chmelka; G. D. Stucky; —Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Å Pores. *Science* 1998, 279, 548-552.

[41] H. P. Lin; Y. R. Cheng; S. B. Liu; C. Y. Mou; —The Effect of Alkan-1-ols Addition on the Structural Ordering and Morphology of Mesoporous Silicate MCM-41. *J. Mater. Chem.* 1999, 9, 1197-1201.

[42] M. T. Anderson; J. E. Martin; J. Odinek; P. Newcomer; —Effect of Methanol Concentration on CTAB Micellization and on the Formation of Surfactant-Templated Silica (STS). *J. Chem. Mater.* 1998, 10, 1490-1500.

[43] P. Yang; D. Zhao; D. I. Margolese; B. F. Chmelka; G. D. Stucky; —Block Copolymer Templating Syntheses of Mesoporous Metal Oxides with Large Ordering Lengths and Semicrystalline Framework. *J. Chem. Mater.* 1999, 11, 2813-2826.

[44] Jankowska, H.; Swiatkowski, A. and Choma, J. "Active carbon" Ellis Harwood (1991)

[36] Devong, G. J., U. S. Patent 3, 886, 088, May 27, (1975)

[45] Katori, K., Nagai, H. and Shiki, Z., U. S. Patent 4, 045, 368, Aug. 30, (1977)

[38]. Nadjet HADJ SALAH, « Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe ». l'Université de Grenoble 2012

[46]. Aksas Hamouche, Etude Cinétique et Thermodynamique de L'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, thèse de doctorat, université Mohamed bougarabou merdes, Alger, 2012-2013.

[40] Noll, K. E., Gouranis, V., Hou, W., "Adsorption Technology for Air and water Pollution Control" LEWIS Publishers Ed., INC, USA (1992)

[47] D.M. Young, D. Maridassoug, Cinétique des réactions hétérogènes, Ed Masson, (1982).

[42] Slejko, F.L. (1985). Adsorption Technology, Marcel Dekker, New York.

[48] Kifuni K.M., Mukana W.M., Ndelo D.P., Nsuadi F. et Mubo S. Caractérisation des charbons de Bagasse, Ntola et Lifaki obtenus après imprégnation des sciures végétales dans l'acide phosphorique et activation thermique. *Rev. Cong. Sci. Nuc.* 18, ½, 135 – 144. (2002).

[49] Avom J., Mbadcam J. Ketcha, Matip M.R.L et Gertmain P. Adsorption

---

isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale. *African Journal of Science and Technology*, 2, 2, 1 – 7. (2001).

[50] Hicham El Bakouri. Development de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la réduction leur impact sur les eaux par utilisation des substances organiques naturelles (S.O.N). Thèse de doctorat. Université Abdelmalek Essaadi., Tanger (Maroc), 2006.

[51] Whittaker, M.PM and Grindstaff, L.I. 1974. Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder. US Patent 3,822,218.

[52] Y.S.HO, G. Mc Kay, Chem. Eng.J.70 (1998) 115-124.

[53] Y.S.HO, G. Mc Kay, Process Biochem.34 (1999) 451-465.

[54] W. J. Weber Jr, J. C. Morris, J. Saint, Eng Div. Am Soc Civil Eng (1963).

[55] Acemioglu, J. Colloid Interface Sce.274 (2004) 371-379.

[56] S. Brunauer, « The adsorption of gases and vapours ». Oxford University Press. (1944).

**CHAPITRE II :**  
**PARTIE EXPERIMENTALE**  
**METHODES ET MATERIELS**

## Introduction :

L'objet de ce mémoire est de concevoir puis de synthétiser des adsorbants à base d'un matériau mésoporeux (Al-MCM-41) qu'on a modifié en post-synthèse par un amine à longue chaîne. Ces matériaux font l'objet d'une attention particulière en raison, parmi d'autres, de leurs applications potentielles comme adsorbants. Les matériaux ont ainsi été synthétisés et caractérisés par des techniques spécifiques. Et pour cela un colorant cationique (vert de méthyle) est choisi pour être étudiés.

Le chapitre est répartie en deux sections, la première interprète explique le protocole suivi pour synthétiser le AL-MCM-41 puis les différentes analyses réaliser sur notre support, la deuxième partie est conçu pour déterminé les conditions au quelle le AL-MCM-41 adsorbe le maximum.

## Patrie I :

### 1. Préparation des échantillons.

#### 1.1 Les sources de réactifs.

Les principaux réactifs utilisés dans ce travail sont rassemblés dans le (tableau II.I.) ce dernier regroupe les sources d'éléments constitutifs de la charpente (Si, Al), celles d'agent minéralisateur utilisé pour synthèse en milieu basique ainsi que les divers tensioactifs employés.

Les différentes solutions qui ont permis d'ajuster le pH de synthèse. Ont été préparées à partir :

- D'acide chlorhydrique (36 % dans H<sub>2</sub>O, prolabo) ;
- D'une solution hydroxyde de sodium NaOH SOLIDE, préparer une solution de (0,1 N, 1 N)

Dans tous les cas, solvants employés sont de l'eau distillée et déminéralisée.

Source	réactifs	spécifications	origine
Eau déminéralisée	Eau déminéralisée	/////	USINE FERTIAL
silice	Silice pure	99,8%	ADWANE CHEMICAL
	Silice 30%	30%SiO <sub>2</sub> , 70% H <sub>2</sub> O	Aldrich chemistry
		50%SiO <sub>2</sub> , 50% H <sub>2</sub> O	Aldrich chemistry
aluminium	Aluminate de sodium NaAlO <sub>2</sub>	56 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 37 % Na <sub>2</sub> O, 7 % H <sub>2</sub> O	Biochem chemopharma
Agent structurant	Hexadecyltrimethyl ammonium hydroxyde solution	C <sub>19</sub> H <sub>43</sub> NO M= 301,56	Aldrich
Agent gonflant	Tetrapropyla ammonium bromide	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> NBr	Fluka

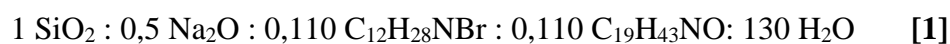
**Tableau II.1** réactifs utilisées dans la synthèse

### 1.2. Mise en œuvre de la synthèse :

Les synthèses sont réalisées à température ambiante, en récipient ouvert. Les béchers utilisés sont en polypropylène. Toutes les synthèses se font sous agitation (600 tr /min). Les solides obtenus sont filtrés et séché à l'étuve à 60°C pendant 16 heures.

### 1.3 Mode opératoire :

Le mélange réactionnel est préparé selon la procédure de synthèse par voie humide avec la composition est suivante :

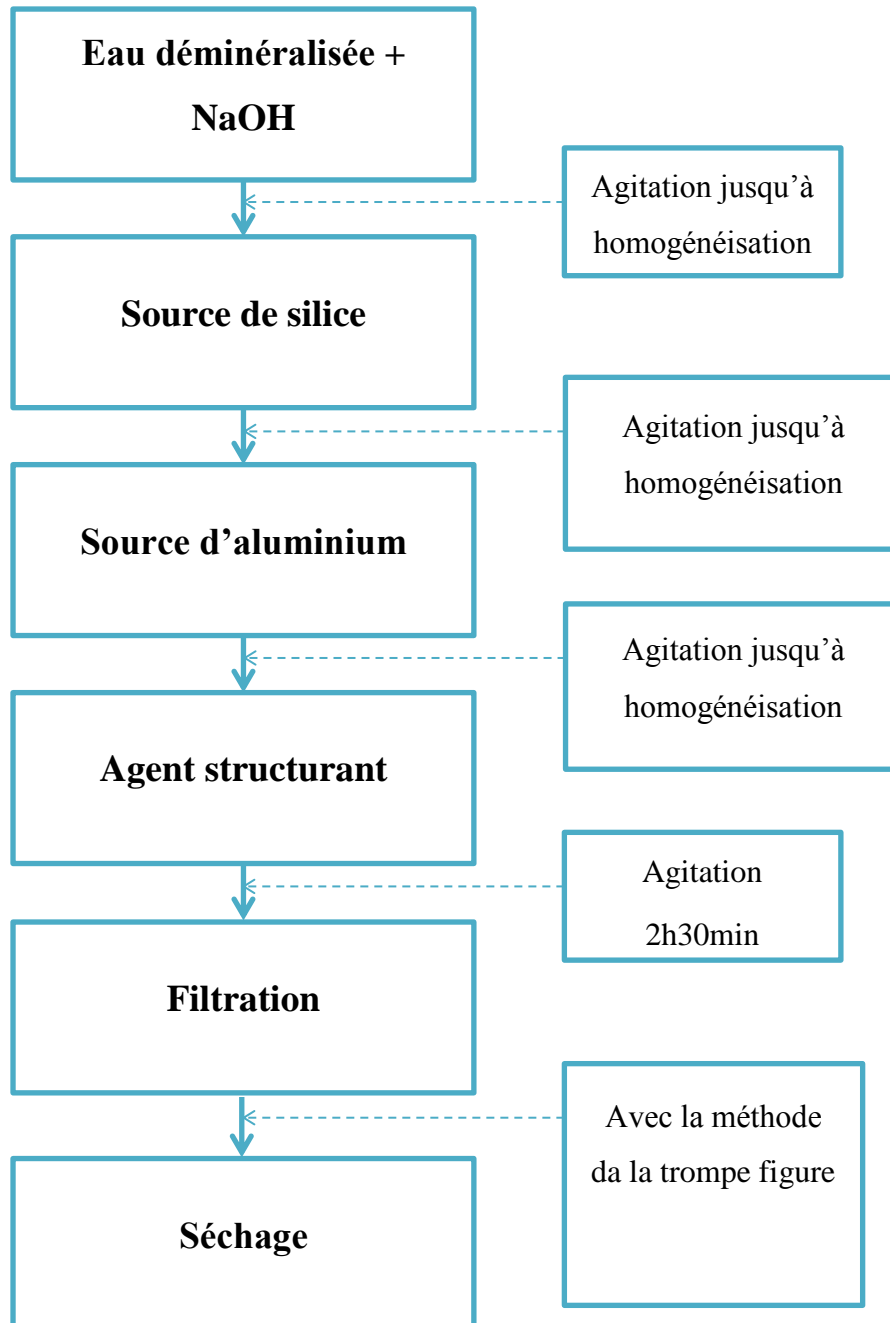


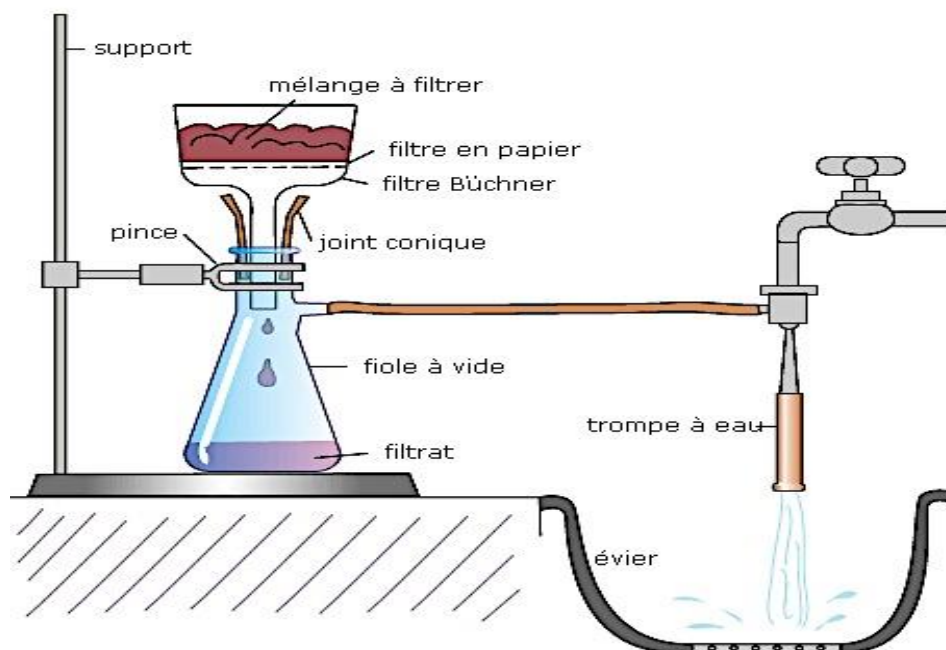
L'ajout de la source d'aluminium et des agents tensioactifs se fait au cour de l'agitation, on a choisi rapport Si/Al =20 et le rapport Na/Al=10, le (tableau II.II)

Nous avons pu synthétiser différents support en jouant sur la dose et le choix d'agent structurant/ gonflant.

		SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	NaAlO <sub>2</sub>	NaOH	A. Structurant	A. Gonflant
Echantillon 1	Quantité (g)	7,24	138,52	0,4968	2,4	2	2
	Caractéristique	30%	E.D			C <sub>19</sub> H <sub>43</sub> NO	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> NBr
Echantillon 2	Quantité (g)	3,62	69,26	0,2484	1,2	2	
	Caractéristique	50%	E.D			C <sub>19</sub> H <sub>43</sub> NO	
Echantillon 3	Quantité (g)	40,05	762	8,2	13,33		16
	Caractéristique	50%	E.D				C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> NBr

**Tableau II.2** quantité des produits utilisée dans la synthèse.

**2. Synthèse Al-MCM-41 :**



**Figure II.1** : méthode de la trompe (sous vide)

Après la synthèse des différents échantillons, on a choisi l'échantillon N°=1, on a caractérisé ce dernier par différentes analyses qui sont cités ci-dessus

### 3. Techniques de caractérisation :

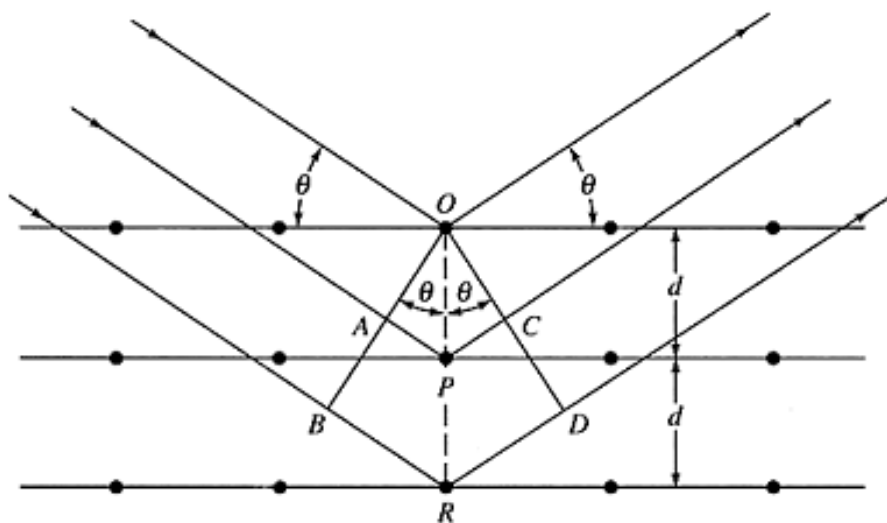
Cette caractérisation physico-chimique vise plus particulièrement l'étude des propriétés texturales, structurales et superficielles, ainsi que les propriétés électrochimiques de la surface, dont une meilleure compréhension pourrait permettre une exploitation de ces matériaux en vue d'applications spécifiques.

#### 3.1.1 Diffraction des rayons X (DRX) :

Le choix de l'utilisation de silice mésoporeuse de type MCM-41 ordonnée à longue distance en canaux hexagonaux est motivé par la possibilité de caractériser le matériau par une technique supplémentaire: la diffraction des rayons X.

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse de l'organisation de la matière à grande distance. Elle est non destructive pour l'échantillon et basée sur la diffraction d'un faisceau monochromatique de rayon X par les plans réticulaires d'un solide ordonné **figure II.2**. La loi de Bragg établit que l'on peut relier une distance du faisceau, selon l'équation suivante :

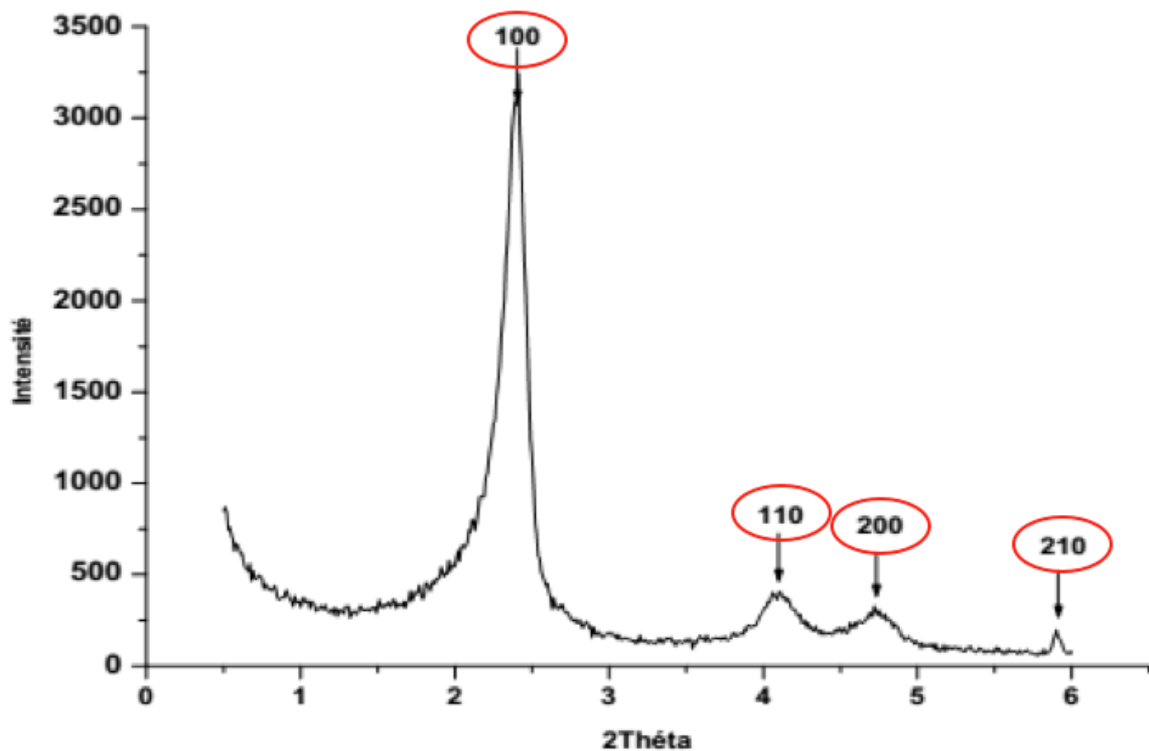
$2d\sin\theta = n\lambda$  Ou  $d$  représente la distance entre deux plans réticulaires indexés dans le système de Miller (hkl),  $n$  l'ordre de diffraction,  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau de rayon X et  $\theta$  le demi-angle de déviation.



**Figure II.2 :** Diffraction des rayons X sur deux plans réticulaires.

Dans ce travail, les données ont été collectées sur un diffractomètre Bruker AXS D-8, en utilisant la raie  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda=1,54178$  nm). Les échantillons ont été broyés puis déposés en couche mince (1mm) sur un support PVC et recouverts d'une lame de verre. Le balayage est effectué entre 1 et  $10^\circ$  en  $2\theta$  pour le matériau Al-MCM-41, avec un pas de  $0,020^\circ$  et un temps d'acquisition à chaque pas de 10 seconds.

Dans le matériau étudié ici, les murs sont constitués de silice amorphe, il n'y a donc pas de diffractions aux angles supérieurs à  $10^\circ$  ( $2\theta$ ). La diffraction aux angles permet de vérifier l'arrangement 2D hexagonal des pores. Le diagramme de diffraction de silice mésoporeux de type MCM-41 présente typiquement entre trois et quatre pics à des valeurs  $2\theta$  compris entre 1 et  $6^\circ$ . **La figure II.3** présente un diagramme de diffraction obtenu pour le matériau brut Al-MCM-41.



**Figure II.3 :** Diagramme de diffraction de Al-MCM-41. [1]

A partir de la formule de Bragg et des critères géométriques de la maille cristalline, on peut calculer le paramètre de maille  $L$ , qui correspond ici à la distance entre deux centres de pores voisins.

Dans le cas d'une maille hexagonale bidimensionnelle, les distances réticulaires peuvent être mises en relation avec le paramètre de maille  $a_0$  selon, la formule :

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk)}}$$

A partir de la distance  $d_{100}$ , le paramètre de maille peut être calculé par la formule :

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$$

Le paramètre de maille ( $a_0$ ) représente la somme du diamètre interne d'un pore et de l'épaisseur de la paroi silicatée. En lui soustrayant le diamètre des pores mesuré par la technique d'adsorption-désorption d'azote BET (ci-après) [3].

### 3.1.2 Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote (BET):

Les caractéristiques qui définissent la texture poreuse des solides sont la surface spécifique, la distribution des pores et leur volume. Il existe plusieurs méthodes pour obtenir ces informations. Une d'entre elles est la méthode de Brunauer, Emmet de Teller (BET). Elle est établie en supposant que la première couche s'adsorbe sur des sites ayant tous la même énergie et que l'adsorption des couches suivantes est assimilée à une liquéfaction [4].

Notons qu'avant d'effectuer l'analyse, le dégazage des échantillons est nécessaire afin d'éliminer toute trace d'eau, et de tensioactif restant sur le matériau [5].

Pour calculer la surface spécifique, il faut traiter sur un plan analytique l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement qui permet de définir la quantité de gaz adsorbé sur la monocouche complète, puis calculer l'aire de la couche et donc la surface spécifique du solide[4].

On parle d'aires spécifiques BET strictement dans le cas où la loi BET s'applique de 0,05 à 0,35 en  $P/P_0$ . Si le domaine de pression où s'applique la loi doit être restreint, on utilise alors les termes de surfaces et volumes spécifiques BET équivalents. Cette terminologie est employée pour signifier que ces valeurs ont été calculées en admettant que la sorption de gaz est identique dans des pores et sur une surface [6].

Les isothermes d'adsorption de  $N_2$  sur Al-MCM-41 sont de type IV selon la classification IUPAC, alors qu'on n'observe pas d'hystérésis entre les branches d'adsorption-désorption [2].

Dans ce travail, les mesures sont effectuées sur un appareil Micrometrics ASAP 2000. Avant analyse, les échantillons sont dégazés sous vide ( $3 \cdot 10^{-6}$ ) pendant un minimum de 6 heures à une température de  $200^\circ\text{C}$ . Les mesures sont effectuées sur environ 50mg de chaque solide.

L'équation de Brunauer, Emmet et Teller (BET) est vérifiée pour les solides mésoporeux, elle est extrapolée aux solides microporeux [6] et s'écrit :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \left( \frac{C-1}{CV_m} \right) \frac{P}{P_0}$$

Avec :

$V$ : volume adsorbé à la pression  $P$  ;  $V_m$ : volume du film monomoléculaire ;

$P_0$  : pression de vapeur saturante de l'adsorbat ;

$C$  : paramètre caractéristique de l'interaction qui existe entre l'azote et la surface. La surface spécifique et le paramètre  $C$  peuvent se déduire des isothermes d'adsorption en traçant:

$$\left( \frac{P/P_0}{V_{\text{ads}} (1 - P/P_0)} \right) = f(P/P_0)$$

La surface spécifique ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) se calcule à partir du volume de la monocouche par

$$S_{\text{BET}} = V_m \cdot A_m \cdot N_A / V_{N_2}$$

l'équation :

Ou :

$V_{N_2}$  : le volume molaire d'azote ;

$N_A$  : est le nombre d'Avogadro ;

$A_m$  : est la surface recouverte par une molécule d'azote (16,27 nm).

Le paramètre C permet quant à lui de quantifier l'interaction qui existe entre l'azote et la surface puisqu'il dépend de l'énergie d'adsorption d'azote. Ainsi, une valeur de 100 à 150 représentera une surface hydrophile, tandis qu'une valeur basse de 10 à 30 reflétera plutôt une surface hydrophobe.

Pour déterminer la distribution de taille des pores, on utilise la méthode de Barret, Joyner et Halenda (BJH). Elle est basée sur l'équation de Kelvin qui relie à l'abaissement de la tension de vapeur un mécanisme de rayon  $r_p$ . Cependant, la transposition de cette équation au cas d'un gaz sur un matériau poreux n'est pas immédiate, car dû à un phénomène de condensation capillaire qui se produit lors de l'adsorption, le rayon du pore n'est pas le même [7].

Les parois des pores sont recouvertes d'une couche de gaz d'épaisseur  $t$ . L'équation de Kelvin devient alors :

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2\gamma \times V_m}{(r_p - t) \times R \times T}$$

Avec :

$\gamma$ : Tension superficielle;

$V_m$  : volume molaire du liquide ;  $R$  : constante des gaz parfaits ;  $T$  : température absolue ;

$t$  : épaisseur de la couche adsorbée

---

## 3.2. Application à l'adsorption :

### 3.2.1 Choix du polluant organique :

De nombreuses industries (textile, papeterie, plastique, agroalimentaire...) sont de gros consommateurs d'eau et utilisent des colorants organiques (solubles ou pigmentaires) pour colorer leurs produits. Ces colorants synthétiques sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux [8,9], en effet il est connu que certains colorants se fixent plus ou moins efficacement malgré l'emploi d'agent fixant. Il en résulte alors des eaux de rejet colorées qu'il n'est nécessaire de traiter avant leurs rejets [10].

Nous avons étudié l'adsorption sur une matrice d'un polluant organique susceptible de polluer les eaux. Le choix de ces molécules a été motivé d'une part, par leur caractère nocif pour l'environnement et d'autre part, par la facilité de leur dosage dans l'eau [11]. Les colorants se caractérisent par leur capacité à adsorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380-750nm) [12].

### 3.2.2 Méthode de dosage :

#### 3.2.2.1 Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode d'analyse qui utilise un rayonnement dont les gammes ultraviolet, visible et proche infrarouge du spectre électromagnétique (de 180 à 1000nm). Cette méthode permet d'identifier les transitions électroniques de molécules organiques et inorganiques. Le rayonnement incident, d'énergie  $E=h\nu$ , est absorbé par le système par passage d'un électron de valence dans un niveau excité. Lorsque l'échantillon est en phase liquide, cette transition s'illustre généralement par de larges bandes d'absorption peu nombreuses. Ainsi, un spectre d'absorption correspond au tracé de l'absorbance  $A$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ .

D'un point de vue expérimental, on utilise des cuves en quartz, transparentes dans le domaine de longueur d'onde étudié. Le spectrophotomètre utilisé est un modèle Shimadzu IR -prestige [13].

L'absorbance  $A$  de la solution est ensuite calculée à partir de l'équation :

$$A = -\ln_{10} \frac{I_0}{I}$$

$I_0$  l'intensité du faisceau de référence et  $I$  l'intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon.

La concentration en colorant est déduite de l'absorbance à l'aide de la loi de Beer-Lambert.

$$A = \frac{\log I_0}{I} = \xi \times C \times l$$

$A$ : densité optique;  $I_0$ : intensité de la radiation incidente,  $I$ : intensité de la radiation transmise,  $\xi$ : coefficient d'extinction molaire,  $C$ : concentration et  $l$ : longueur de la cellule d'absorption. La densité optique étant proportionnelle à l'élément à doser. [12]

### 3.2.3 Etalonnage des solutions :

Nous avons utilisé la méthode qui consiste à préparer d'abord une solution-mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentration bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV.

### 3.2.4 Protocoles expérimentaux :

L'analyse quantitative des données expérimentales est réalisée en ajustant les données expérimentales par des modèles, c'est-à-dire des équations mathématiques établies à partir de mécanismes théoriques. Un bon accord entre les prédictions d'un modèle et les données expérimentales indique que le phénomène observé se déroule selon le mécanisme décrit par le modèle utilisé. De plus, le meilleur ajustement des données expérimentales permet de quantifier les paramètres caractéristiques de ce mécanisme. Il est alors possible de comparer facilement les résultats à ceux d'autre système employant le même et de faire des prévisions de comportement.

### 3.2.5 Effet de pH :

Le pH est un facteur important des mécanismes d'adsorption car il conditionne à la fois la charge superficielle de l'adsorbant et éventuellement la structure de l'adsorbat. Cette grandeur caractérise les eaux et sa valeur dépendra de l'origine de l'effluent. La technique de traitement à adopter dépendra fortement de la valeur du pH. C'est la raison pour laquelle, dans toute étude relative à l'adsorption l'optimisation de la capacité d'adsorption en fonction du pH est indisponible.

L'étude a été réalisée sur des solutions aqueuses des colorants avec les données suivantes :

$$C_0 = 100 \text{mg/L (}$$

$$V_{\text{agitation}} = 600 \text{tr/mn (}$$

$$t = 24 \text{heures (}$$

$$\text{pH} = 2-11$$

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

[1]**A. Belhakem ;Thèse** : « Synthèse et alumination de solides mésoporeux de type MCM-41 par voie sèche, application à l'isomérisation du n-heptane et au craquage du Cunene », Université d'Oran, 2007,43.

[2] **A. Benhamou : Thèse** « Utilisation des matériaux mésoporeux fonctionnalisés dans le traitement des eaux », Université des Sciences et de Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, 2010,56,58.

[3]**S.Brunauer ;P.H.Emmet ;E.Teller** ; adsorption of gases in multimolecular layersl.Journal of the American Chemical Society ,**1938**,60, 309-319

[4]**N.J.Krou**, « Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluant organique ». Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France, **2010**

[5]**R. Belta** ; Thèse : « Systèmes fluorés pour la conception de matériaux poreux. Matrices pour la physisorption de biomolécules », Université de Lyon, Ecole Normale Supérieure de Lyon, 2007,63.

[6]**L.Lecren** ; « Organisations d'aimants moléculaires au sein de réseaux inorganiques et de coordination : Synthèse, structure et propriétés ».Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux1, France, 2006.

[7]**K.Zimny** ; «Cristaux liquides, empreinte pour la réparation de matériaux mésoporeux organisés : application à la synthèse d'oxyde de titane nanocristallin ». Thèse de doctorat, Université d'Henri Poincaré, France, 2010.

[8] **T.Rana ;S.Gupta ;D.Kumar ;S.Shamar ;M .Rana ;V.S.Rathore ;B.M.J.Pereira** ; pharmacol.18.2004.1. Environ polluées ». toxical Press

[9]**M.Ali** ;T.R.Sreekrishnan ;Adv environn press. 5.2001.175. [10]**G.Crini ;P.M.Badot** ; « Traitement et épuration des eaux usées universitaire de Franche Comté ; Université de Franche Comté,2007.

[11]**O.Bouras** ;Thèse : « propriétés adsorbantes d'argiles pontées caractérisation ». Université de limoges,2003,55,63-64. industrielles

[12]**A. Benhamou :Thèse**« Utilisation des matériaux mésoporeux fonctionnalisés dans le traitement des eaux »,Université des sciences et de Technologie d'Oran Mouhamed Boudiaf, 2010,80,83

## **Chapitre III : Résultats et discussion**

### **Et l'étude de l'adsorption**

## Introduction :

L'objet de ce mémoire est de concevoir puis de synthétiser des adsorbants à base d'un matériau mésoporeux (Al-MCM-41) qu'on a modifié en post-synthèse par des amines à longue chaîne. Ces matériaux font l'objet d'une attention particulière en raison, parmi d'autres, de leurs applications potentielles comme adsorbants. Les différents matériaux ont ainsi été synthétisés et caractérisés par des techniques précises notées dans le chapitre précédent. Ces propriétés adsorbantes sont comparées, et pour cela un colorant cationique (vert de Méthyle) est choisi pour être étudié en détail.

Le chapitre est donc divisé en deux sections, la première concerne les différentes caractérisations du matériau, ensuite, nous allons nous intéresser à l'adsorption du colorant.

## A. Résultats des caractérisations :

### A.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons-X aux bas angles est utilisée pour mettre en évidence l'arrangement des canaux créés par les micelles de tensioactifs.

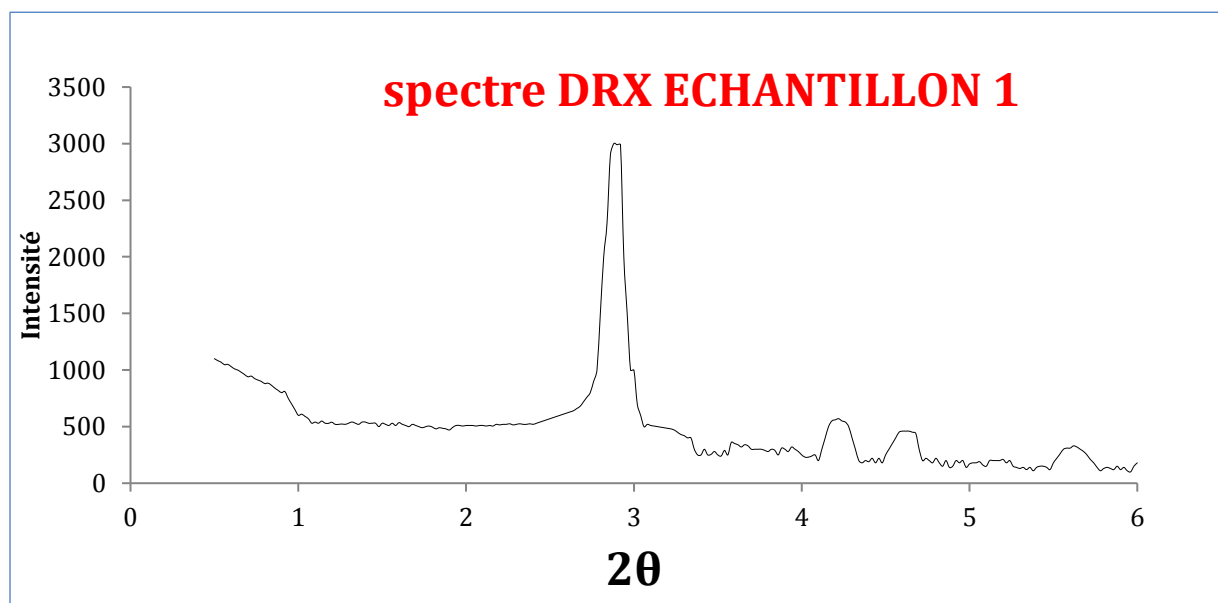


Figure III.1 : Diffractogrammes de rayons X du matériau Al-MCM-41

La figure III.1 représente les diffractogrammes, mesurés entre 0,5 et 6 degrés ( $2\theta$ )

Il y a un pic principal situé vers  $2,8^\circ$  suivi de trois pics moins intenses entre  $3,2$  et  $5,3^\circ$ . Cette figure peut être indexée dans un système cristallographique et il est possible d'attribuer les pics à des diffractions sur des plans réticulaires indexés par des indices de Miller  $hkl$ . Le matériau Al-MCM-41 présente un arrangement 2D hexagonal ( $p6mm$ ) des pores et nous pouvons attribuer les quatre pics aux diffractions sur les plans (100), (110), (200) et (210) tel que montré sur la figure III.1. Notons que la position du pic de diffraction du plan 100 du matériau est décalée vers la droite. Cela se traduit par une distance inter-réticulaire plus petite, comme montré dans le tableau III.1.

Les mêmes remarques ont été déjà reportées [1-2].

Le tableau III.1 : récapitule les données structurales déduites des diffractogrammes pour l'ensemble des matériaux préparés à partir du Al-MCM-41.

	$2\theta$	$d_{100}$ (nm)	$a_0$ (nm)
Al-MCM-41	2,79	3,21	3,71

$$\text{Avec } d_{100} = \lambda / 2 \sin \theta \quad ; \quad a_0 = 2d_{100} / \sqrt{3} \quad ; \quad \lambda = 0,154184 \text{ nm.}$$

La diffraction des rayons X permet donc l'obtention du paramètre de maille  $a_0$ . Toute fois pour une caractérisation complète, le diamètre des pores doit être évalué en utilisant des techniques d'adsorption de gaz.

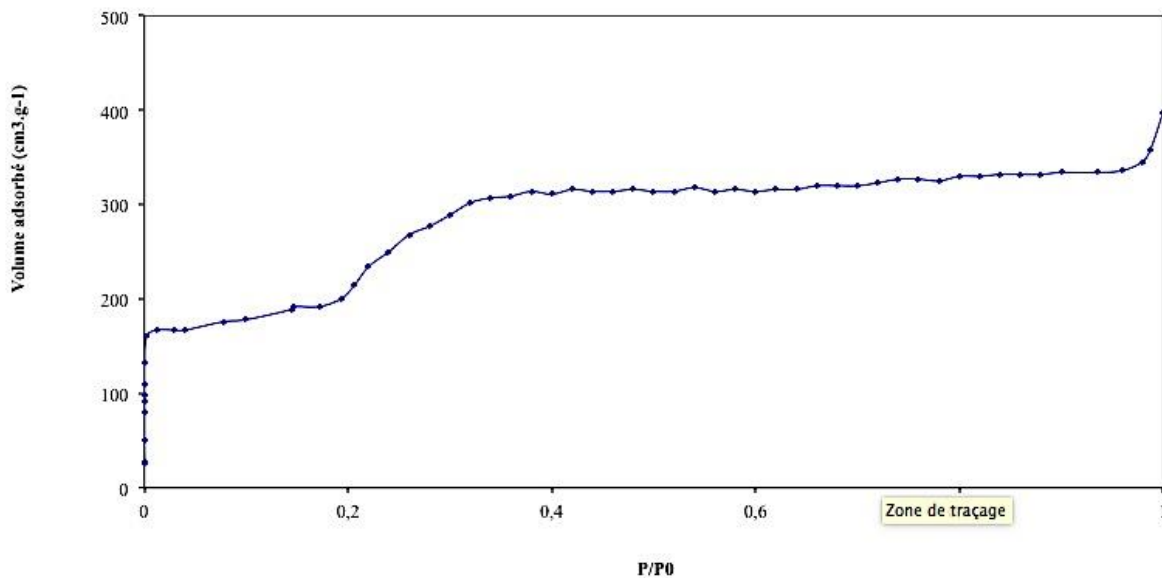
## A.2 Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote (analyse BET) :

L'isotherme d'adsorption- désorption de Al-MCM-41 est présentée sur **la figure III.2**, les mesures sont effectuées sur un appareil du Laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement. Faculté des Sciences Exactes. Université Mentouri de Constantine, Chaabat Errassas.

Le graph présente une isotherme de type IV, selon la nomenclature de l'IUPAC et sont donc caractéristiques des matériaux à pores mésostructurés, [3, 4-5].

On observe une pente croissante pour des faibles pressions relatives ( $P/P_0$ ) compris entre 0 et 0,3 correspondant à un remplissage en monocouche de la surface [6], suivie par une forte pente de la courbe pour les pressions relatives entre 0,3 et 0,4 ; due à la condensation capillaire de l'azote à l'intérieur des mésopores et donc au remplissage volumique des pores.

Les matériaux aminés possèdent une faible déclivité entre 0 et 0,6 et pas de pente forte.



**Figure III.2** : Isotherme d'adsorption-désorption de Al--MCM-41.

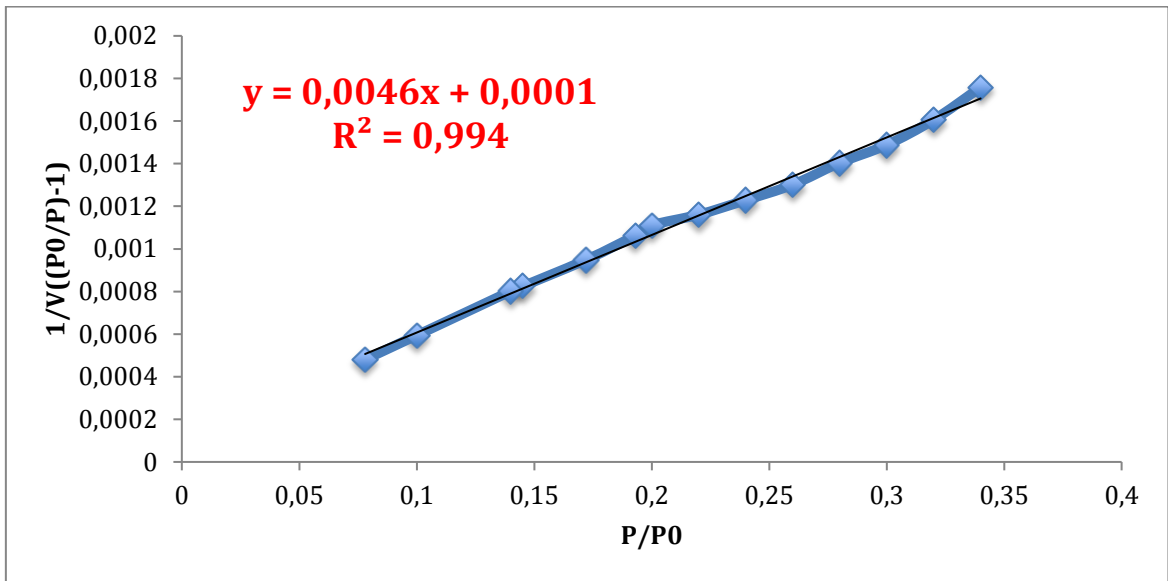
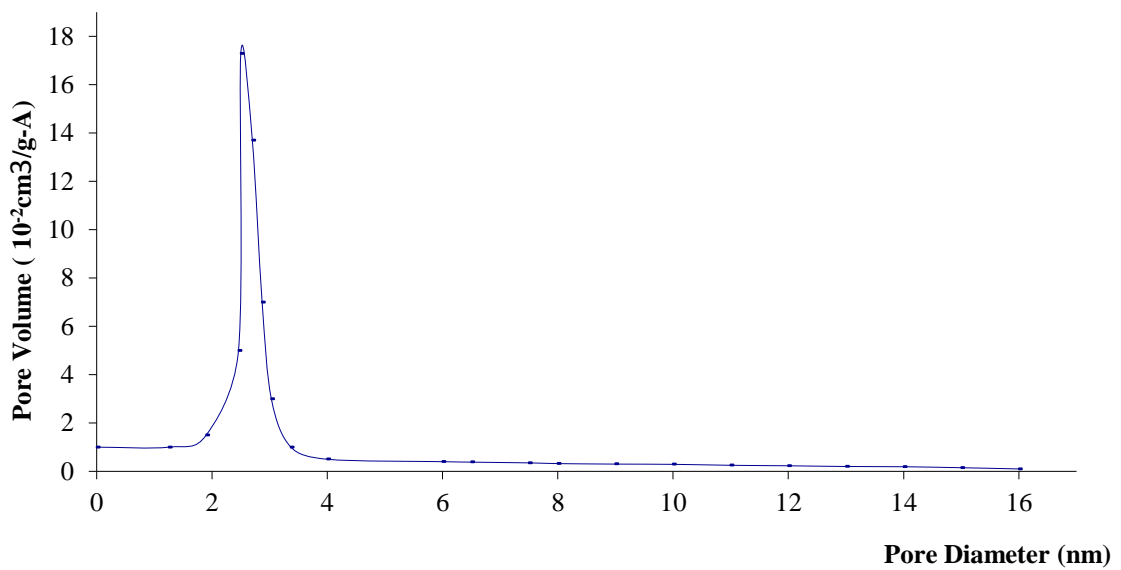


Figure III.3 : courbe

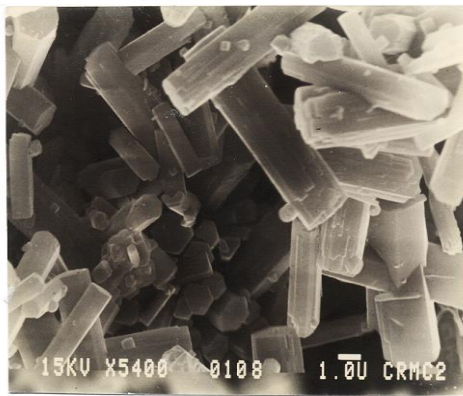
a	Vm (cm <sup>3</sup> /g)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
0,0046	212,7659574	<b>927,1914894</b>



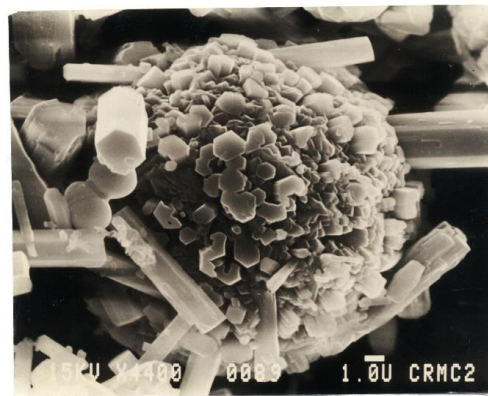
**Figure III.4 :** tracer BJH distribution de taille des diamètres pores.

### A.3 Microscopie électronique à balayage et transmission

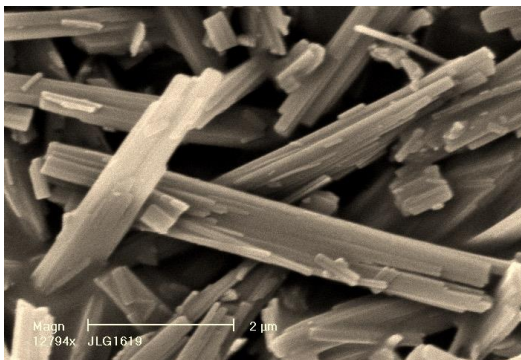
L'effet de l'alumination sur les MCM-41, a été également observé par microscopie électronique à balayage et transmission. Les deux techniques montrent bien une légère perte du degré d'organisation. Sur le cliché du matériau après alumination, on peut distinguer nettement la formation d'un amas (phase amorphe) qui est dû à une perte du degré d'organisation. En comparant les deux clichés A.3.1, et A.3.2, on constate clairement que la structure est globalement préservée.



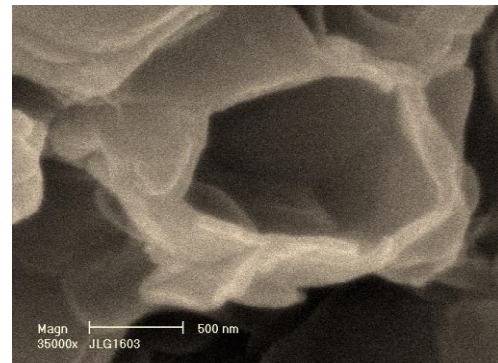
A.3.1 : MEB MCM-41 [1]



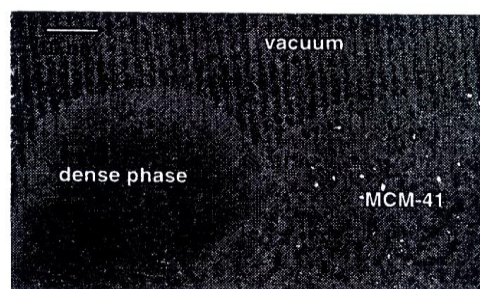
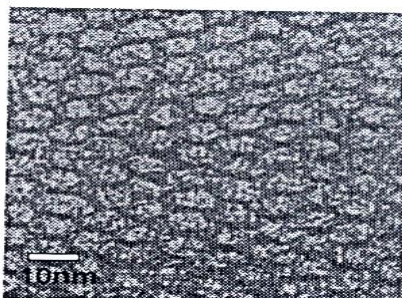
A.3.2 : MEB Al-MCM-41



A.3.3 : MEB Al-MCM-41



A.3.4 : MEB Al-MCM-41



A.3.5 : MET MCM-41 [1]

A.3.6 : MET Al-MCM-41

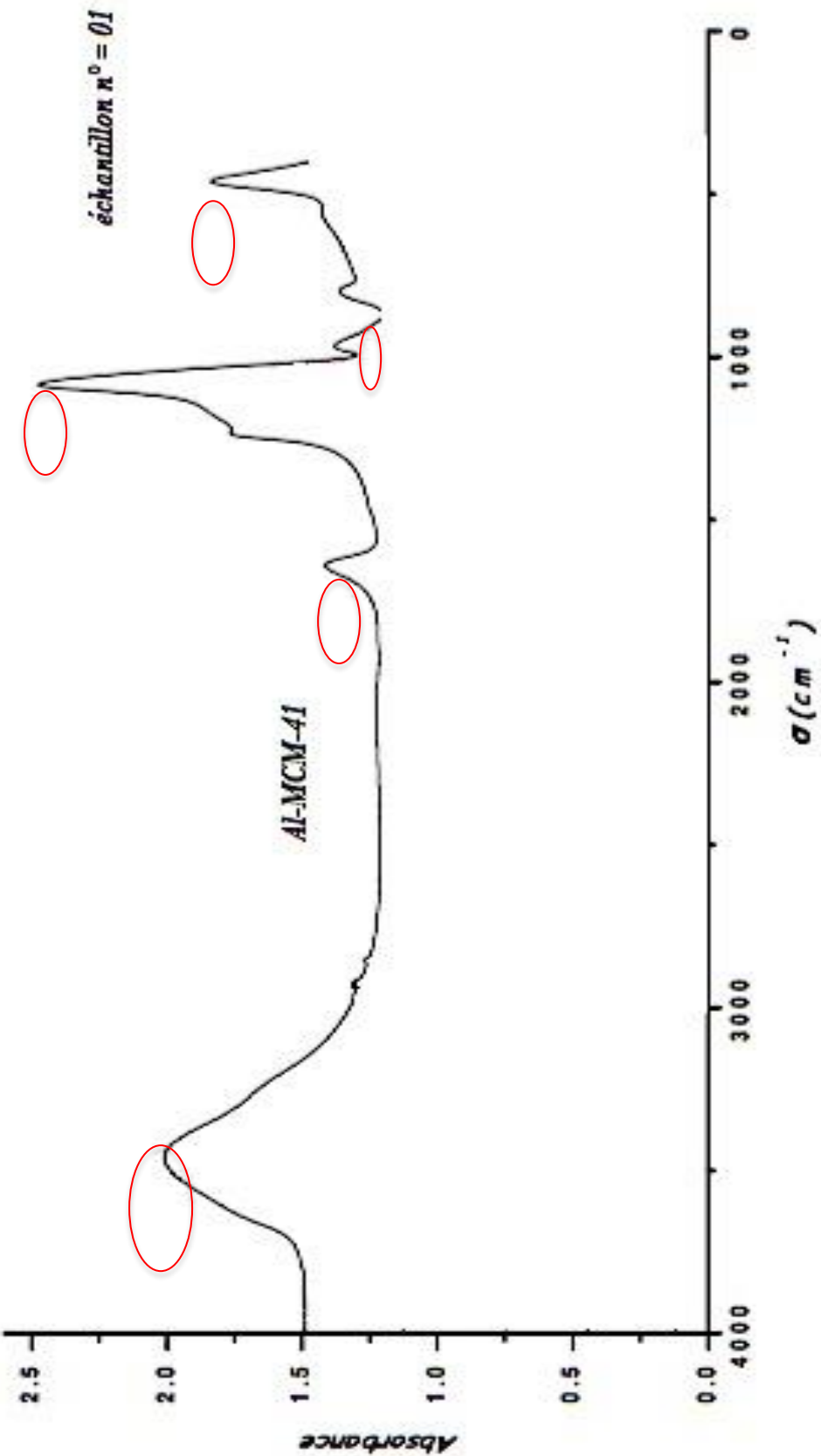
Les clichés A.3.5 et A.3.6 de la microscopie électronique à transmission (M.E.T) confirment les résultats précédents. L'examen du cliché A.3.6 révèle l'existence d'une zone noire montrant ainsi la formation d'une phase dense qui correspond à l'amas constaté lors de l'analyse MEB et qui explique l'affaissement structural qui se produit lors de l'alumination. Ce phénomène n'est pas observé sur le cliché A.3.5 qui correspond au matériau avant alumination.

#### A.4 Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier :

La spectroscopie IRTF est une des méthodes très utilisée, pour les propriétés de surface des composés siliciques, en particulier les vibrations d'élongations des silanols de surface qui sont très informatives [7]. Les spectres IRTF des matériaux Al-MCM-41 sont représentés sur la figure III.4.

Sur les spectres on retrouve que certaines bandes de vibration se trouvent dans les matériaux ; alors elles sont similaires à celle de la silice amorphe, comme la large bande entre  $3450\text{cm}^{-1}$ , caractéristique de l'élongation de la liaison (O-H), de l'eau et des groupes silanols de la surface, bande de vibration (O-H) à  $1650\text{cm}^{-1}$  témoignant de l'eau présente dans les matériaux. Ainsi, à  $1100\text{cm}^{-1}$ , on voit une bande d'élongation asymétrique (O-Si-O) des entités tétraédriques  $\text{SiO}_4$ , alors qu'environ  $950\text{cm}^{-1}$  s'installe une bande caractéristique de l'élongation asymétrique de la liaison (Si-O) de ces mêmes entités, présente aussi aux alentours de  $750\text{cm}^{-1}$ , et enfin on note la présence d'une bande caractérisant la déformation de l'angle (O-Si-O) des entités tétraédriques  $\text{SiO}_4$ [3], et cela vers  $450\text{cm}^{-1}$ .

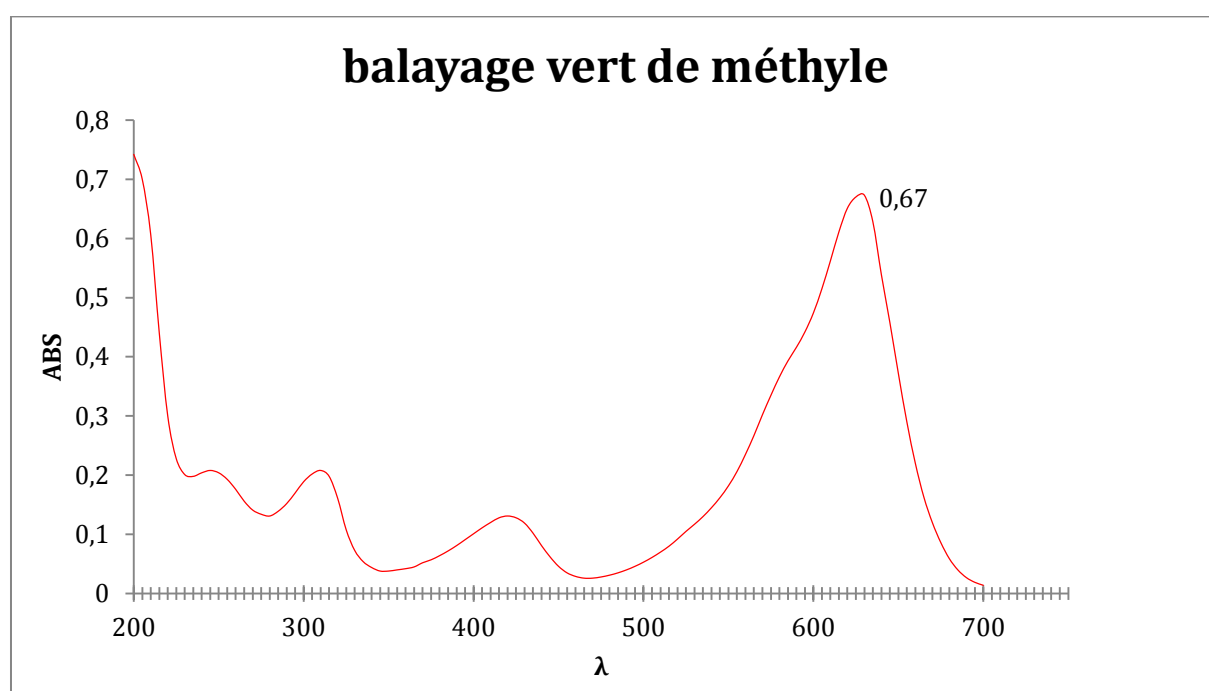
En plus de ces bandes, le matériau aminé enregistre deux nouvelles bandes caractéristiques des groupements amine [3], la première se situe à  $2900\text{cm}^{-1}$  et est caractéristique des vibrations (C-N), alors que la seconde et observée à  $1480\text{cm}^{-1}$  résulte de la vibration de déformation des liaisons (N-H).



## FIGURE III.4 spectre IR

**B. Etude de l'adsorption:****B.1 Colorant :****B.1.1 balayage vert de méthyle :**

La figure III.4 représente le balayage effectué avec un spectrophotomètre UV-Visible à une solution de 10mg/L du vert de méthyle.



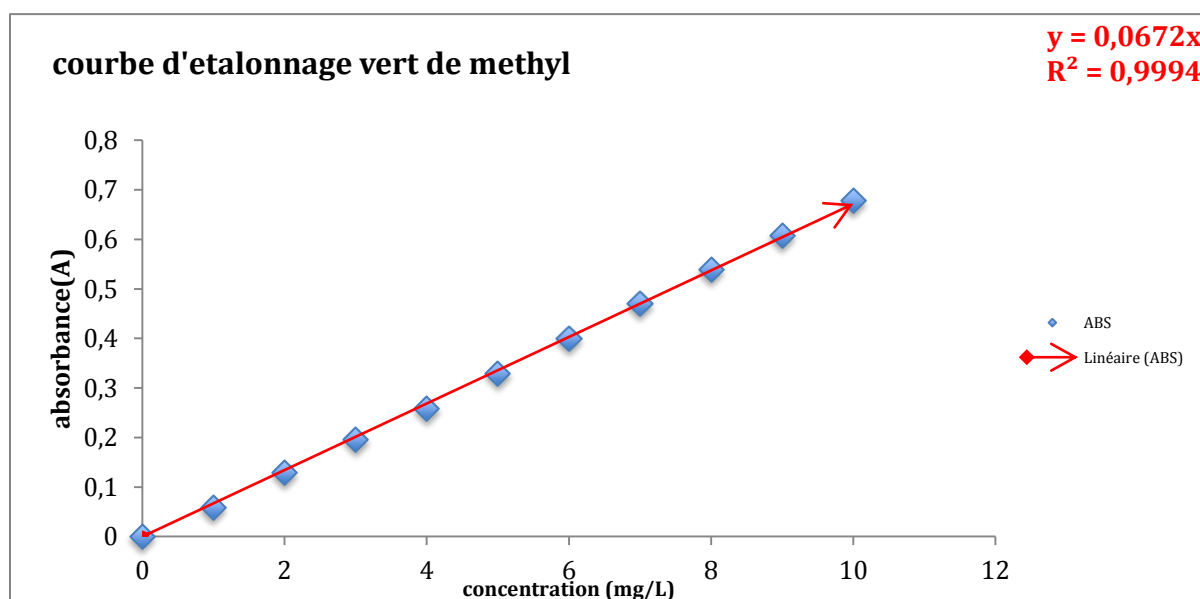
**Figure III.5 :** graph balayage vert de méthyle

De ce graph on a pu extraire la valeur de absorbance maximale du colorant qui est de : 0,67 d'où on a déduit la valeur de  $\lambda_{\text{MAX}} = 630$  nm. Cette valeur est utilisée dans les différents calculs à suivre.

**B.1.2 courbe d'étalonnage :**

C (mg/L)	ABS
0	0
1	0,059
2	0,129
3	0,197
4	0,259
5	0,33
6	0,4
7	0,47
8	0,54
9	0,608
10	0,678

**Tableau III.1 :** valeurs de concentrations present pour traçage de la courbe d'étalonnage



**Figure III.6 :** Courbe d'étalonnage vert de méthyle.

## B.2 temps de contact :

L'adsorption du VM en fonction du temps permet de déterminer le temps de contact adsorbant-adsorbat nécessaire pour établir un équilibre d'adsorption. Les essais d'adsorption ont été réalisés en système discontinu. Cette étude a été menée dans le but de déterminer le taux d'élimination du VM depuis leur mise en contact jusqu'à 180 min d'agitation.

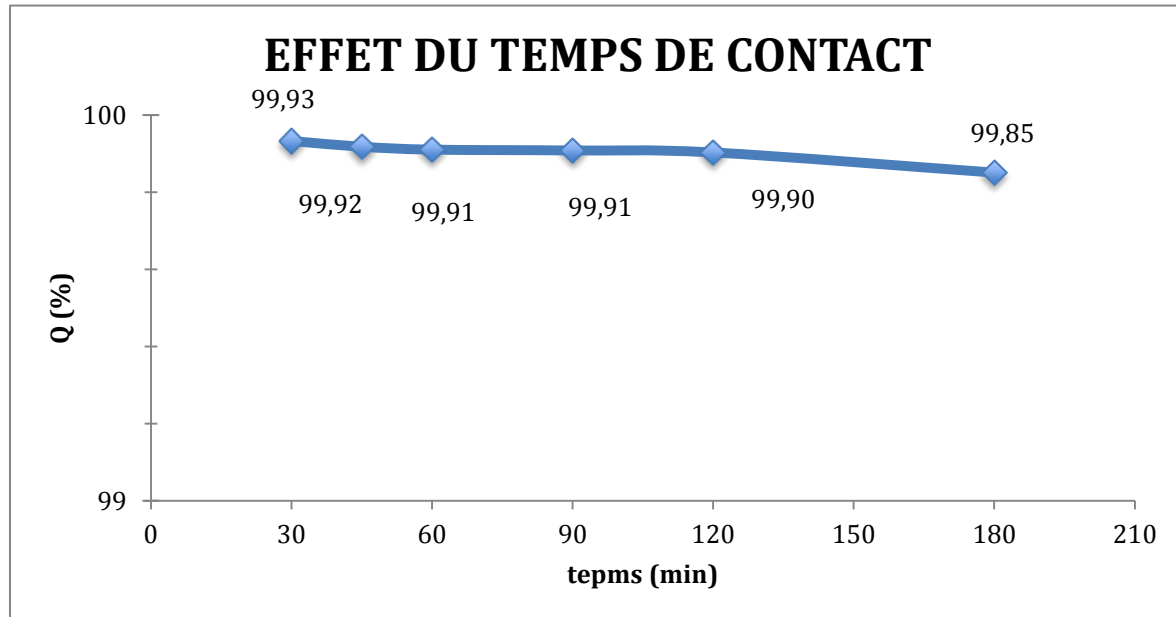
Dans le but de déterminer les temps d'équilibre d'adsorption, des volumes de 25mL prélevés de la solution du VM de concentration choisie arbitrairement (200 mg/L)

Les solutions sont mises en contact successivement avec **0.1g** du Al-MCM-41. Les solutions ont été analysées au bout de 15min jusqu'à 180 min. La centrifugation en vue de la séparation du support et de l'adsorbat a été effectuée à 3200 tr/min pendant 15 minutes dans une centrifugeuse. Les concentrations résiduelles des centrifugeât sont déterminées par l'analyse spectrophotométrie UV-Visible.

T (min)	abs	C <sub>éq</sub> (mg/L)	Q taux d'élimination %
30	0,009	0,133928571	99,93303571
45	0,011	0,163690476	99,91815476
60	0,012	0,178571429	99,91071429
90	0,0123	0,183035714	99,90848214
120	0,013	0,193452381	99,90327381

180	0,02	0,297619048	99,85119048
-----	------	-------------	-------------

**Tableau III.2 :** Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du vert de méthyle.



**Figure III.7 :** taux d'élimination vert de méthyle temps.

La figure III.6 montre les résultats obtenus d'adsorption du vert de Méthyle par le Al-MCM-41. Le pourcentage d'élimination de ces substances augmente avec le temps de contact jusqu'à atteindre une valeur constante, caractéristique de l'état d'équilibre entre le support et la substance présente dans la solution aqueuse.

Ces résultats montrent que l'équilibre est atteint assez rapidement, un temps supposé amplement suffisant pour atteindre l'équilibre est de **30 min** pour le vert de Méthyle.

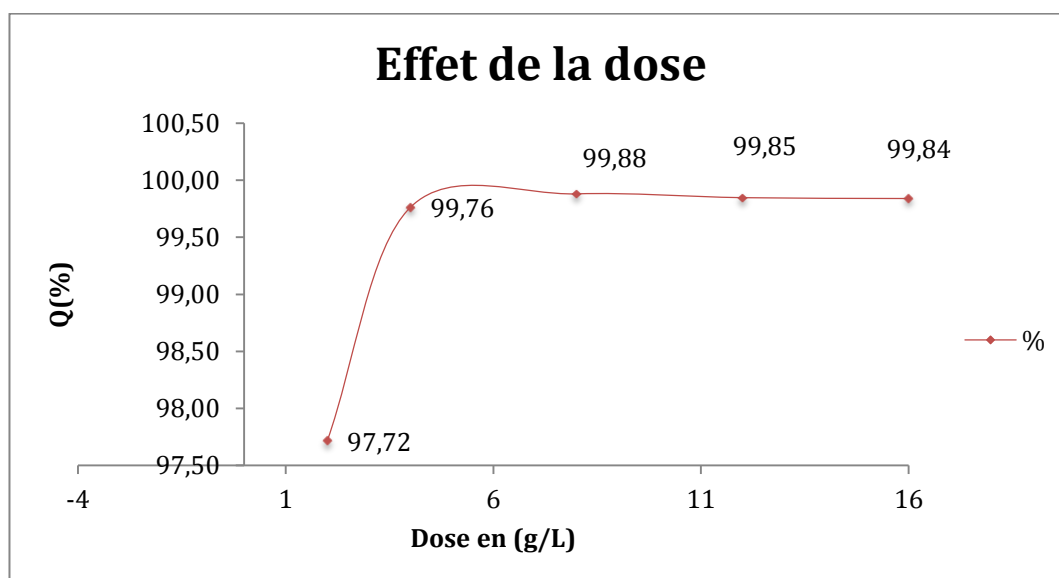
### B.3 Effet de la dose :

Parmi les facteurs influençant les propriétés de l'adsorption, la dose du Al-MCM-41 parce qu'elle détermine le degré de l'adsorption et peut être utilisée pour prédire le coût par unité de solution traitée. Un volume de 25mL de solution et de concentration connue a été

mélangé et agité (600 tr/min) avec des doses d'adsorbant comprises entre 2 et 16 g/L pendant un temps déterminé préalablement (30min) . Après filtration, la solution a été analysée afin de déterminer sa concentration qui permettra la détermination du taux d'élimination du VM.

dose du SUPPORT		C=400mg/L		
m (g)	dose (g/L)	ABS	C <sub>éq</sub> (mg/L)	Taux d'élimination %
0,05	2	0,614	9,14	97,72
0,1	4	0,064	0,95	99,76
0,2	8	0,032	0,48	99,88
0,3	12	0,041	0,61	99,85
0,4	16	0,043	0,64	99,84

**Tableau III.3** Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du VM.



**Figure III.8 :** taux d'élimination vert de méthyle en fonction de la dose.

La figure III.7 montre que le pourcentage d'élimination augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant employée, le pourcentage d'élimination le plus élevé est de **8g/L** pour le VM.

#### B.4 Effet du pH :

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption. Beaucoup d'études ont montré que le pH est un facteur important pour la détermination du potentiel d'adsorption des composés organiques cationiques et anioniques.

En général, les espèces acides s'adsorbent mieux à pH faibles tandis que les espèces basiques le font mieux à pH plus élevé.

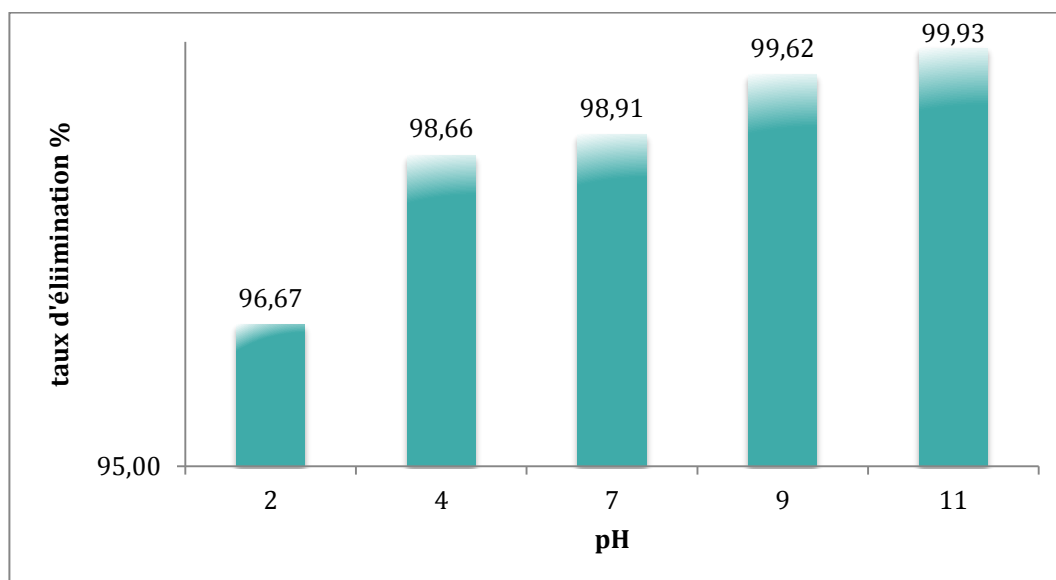
Dans une série de béchers, nous avons introduit 25 ml de solution connue de VM, la gamme de pH a été choisit afin d'examiner l'évolution de l'adsorption de ce polluant, le pH est ajusté dans le cas échéant avec l'hydroxyde de sodium et de l'acide chlorhydrique concentrés auxquelles on ajoute une masse de poudre du Al-MCM-41.

Le mélange est agité pendant un temps déterminé précédemment, puis filtré et analysé par spectrophotomètre.

Nous avons étudiés trois gammes de pH pour l'adsorption du VM, une gamme de pH acide de 2 et 4 et qui sont le pH de la solution du VM, une gamme de pH basique de 9, 11 et finalement le pH neutre.

Les résultats de la variation du taux d'adsorption du VM en fonction du pH sont rassemblés dans le tableau III.4 et représentés graphiquement dans la figure III.8.

C=800mg/L			
pH	abs	C <sub>éq</sub> (mg/L)	Taux d'élimination %
2	1,791	23,68	96,67
4	0,718	10,68	98,66
7	0,587	8,74	98,91
9	0,206	3,07	99,62
11	0,039	0,58	99,93

**Tableau III.4** : influence du pH sur l'adsorption du VM.**Figure III.9** : taux d'élimination VM en fonction du pH.**B.5 : Effet de la température :**

La figure III.9 montre que le taux d'élimination du colorant on remarque que le pourcentage d'élimination le plus élevé correspond à la température de 25°C. Par conséquent, on peut déduire que l'excitation thermique de la réaction d'adsorption n'a pas amélioré les capacités d'adsorption pour le VM.

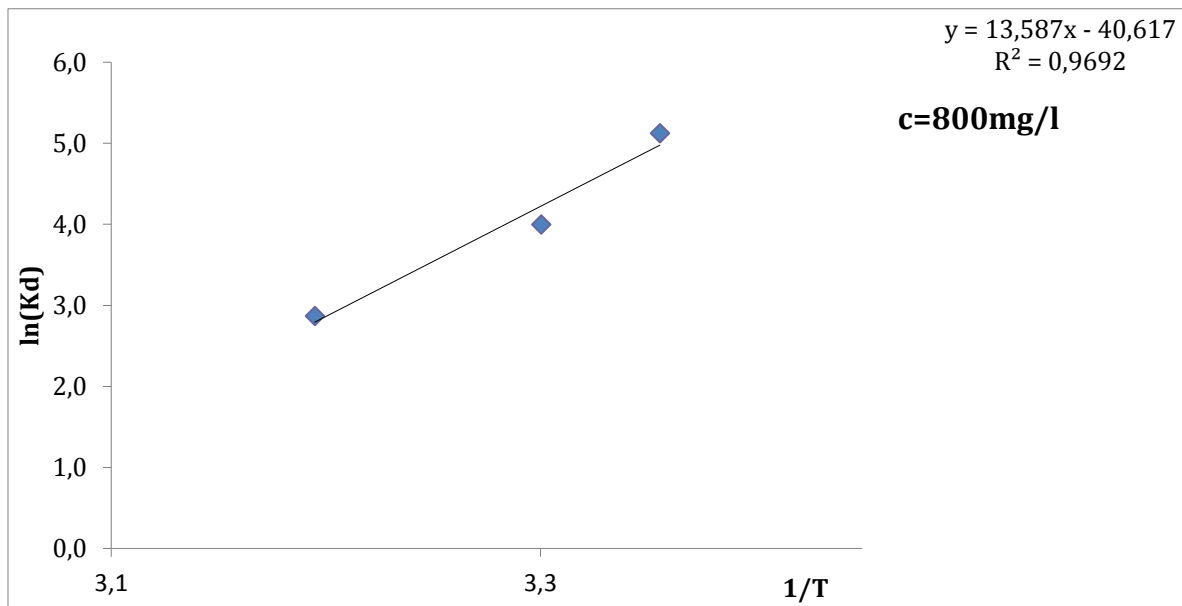
on calculera les paramètres thermodynamiques ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$ ) liées au processus d'adsorption et le coefficient de distribution  $K_d$ .

Adsorbant	Concentration (mg/L)	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)			$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (KJ/mol.K $^\circ$ )
		298K $^\circ$	303K $^\circ$	313K $^\circ$		
VM	800	-12,693	-10,072	-7,463	-112,962	-337,689

**Tableau III.5** : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du VM.

Ces résultats montrent que le processus d'adsorption sur le charbon actif, se fait avec des réactions spontanées et favorables ( $\Delta G^\circ < 0$ ). Les valeurs de  $\Delta H$  négative, ce qui implique que c'est un processus exothermique.

Les valeurs de la chaleur d'adsorption obtenues confirment que les interactions avec les colorants sont de nature physique et donc une adsorption chimique ( $\Delta H < 50 \text{ KJ/mol}$ ).

**Figure III.10** : Graph de l'étude de l'influence de la T sur l'adsorption du VM.

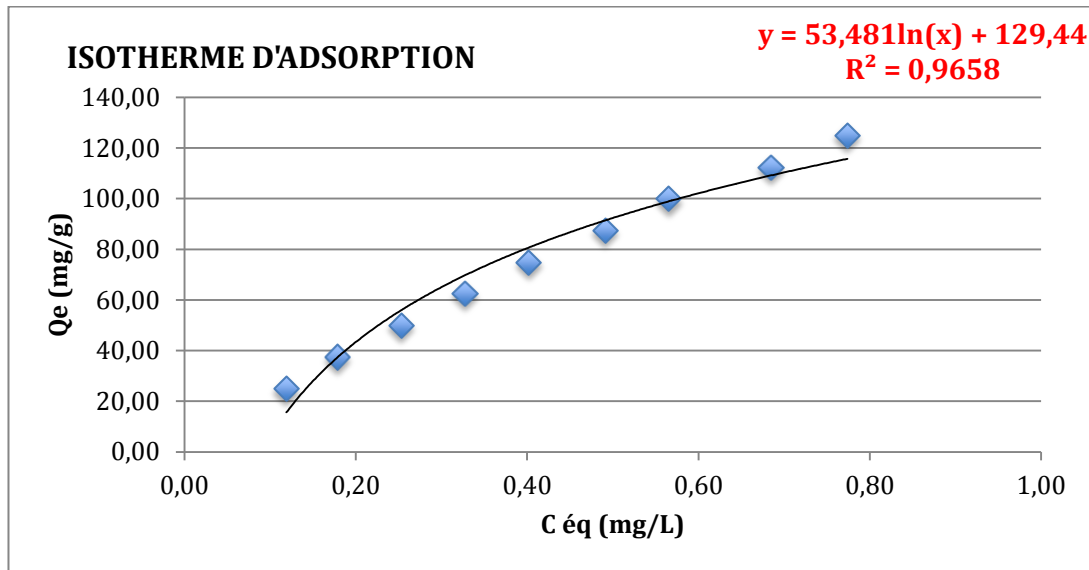
### B.5 Isotherme d'adsorption Vert de Méthyle :

Le temps, la dose, et le pH, ces paramètres ont été choisis arbitrairement pour établir l'isotherme d'adsorption du vert de méthyle sur le Al-MCM-41, 25mL des solutions de concentrations initiales allant de 200 à 1000 mg/L (VM), ont été mélangé avec une dose optimale du support 8 g/L, l'ensemble est agité pendant un temps déterminé préalablement.

Les résultats d'adsorption du sont représentés dans le tableau et représentés graphiquement sur les figures III.6.

C0(mg/l)	abs	Céq(mg/l)	x/m (mg/g)	Céq/(x/m)	logCéq	Log (x/m)
200	0,008	0,12	24,99	0,0048	-0,9243	1,3977
300	0,012	0,18	37,48	0,0048	-0,7482	1,6938
400	0,017	0,25	49,97	0,0051	-0,5969	1,6987
500	0,022	0,33	62,46	0,0052	-0,4849	1,7956
600	0,027	0,40	74,95	0,0054	-0,3960	1,8217
700	0,033	0,49	87,44	0,0056	-0,3089	1,9838
800	0,038	0,57	99,93	0,0057	-0,2476	1,9997
900	0,046	0,68	112,41	0,0061	-0,1646	2,1004
1000	0,052	0,77	124,90	0,0062	-0,1114	2,0966

**Tableau III.6 :** Résultats Isotherme d'adsorption



**Figure III.12 :** Isotherme d'adsorption VM.

On remarque que :

- Un premier domaine, pour les plus faibles concentrations en solution, dans lequel la quantité adsorbée du VM augmente en fonction de la concentration à l'équilibre,
- Ensuite, un palier pour lequel la quantité adsorbée est constante quelle que soit la concentration dans le liquide,
- La présence d'un palier montrant la capacité limite d'adsorption du Al-MCM-41. Les figures montrent que cette capacité d'adsorption fortement de la nature du support utilisé.

Selon la classification de l'IUPAC, ces isothermes sont de type I. Ce type d'isotherme est généralement obtenu dans le cas d'adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption.

L'adaptation du modèle de Langmuir et de Freundlich est représentée sur les figures III.12 et III.13 respectivement. Les résultats d'adsorption ont été traités à l'aide de la relation de Langmuir linéaire avec ces constantes  $K_L$  (L/mg) et  $b$  (mg/g) obtenues à partir des pentes et ordonnées à l'origine sur les figures ainsi que pour la relation linéaire de Freundlich avec ces constantes  $K_F$  et  $n$ .

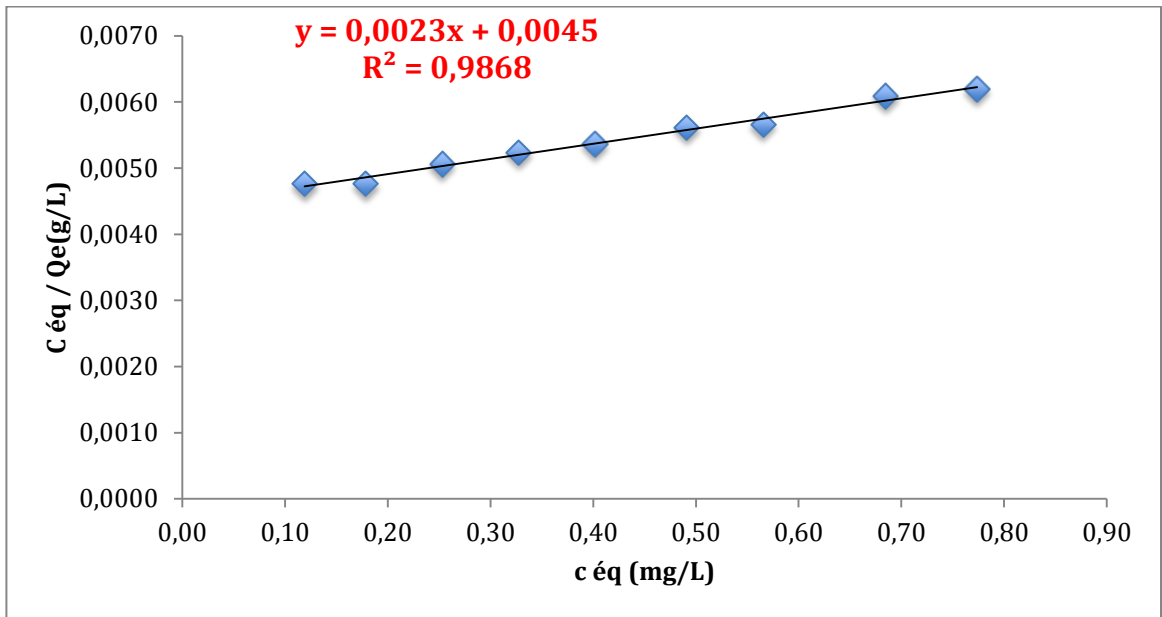


Figure III.13 : isotherme de Langmuir.

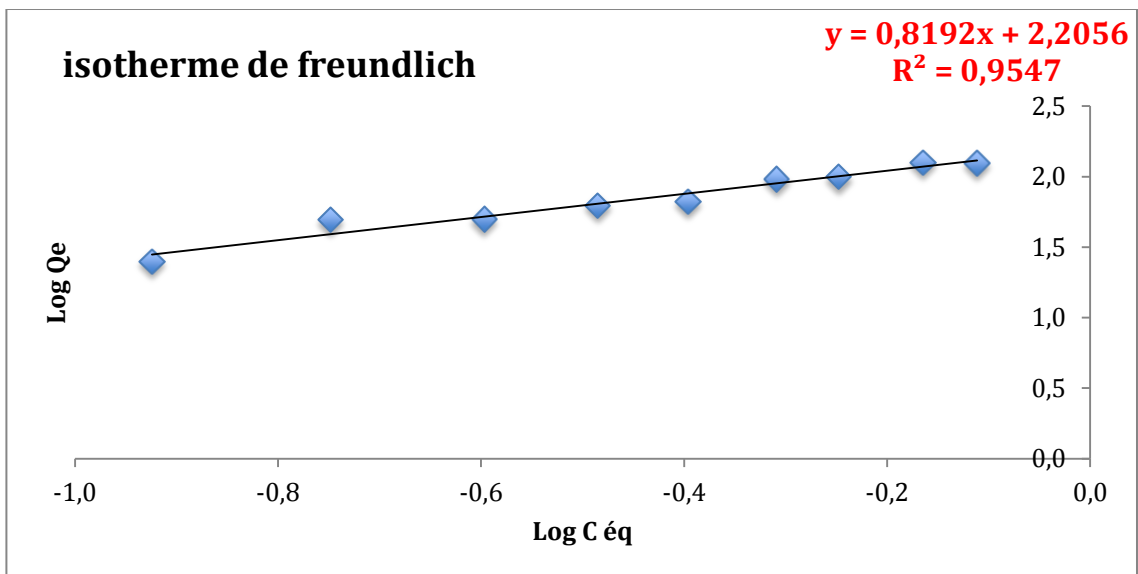


Figure III.14 : isotherme de Freundlich.

Eq de Langmuir	Eq de Freundlich
----------------	------------------

$Y = 0,0023x + 0,0045$		$Y = 0,8192x + 2,2056$	
b (mg/g)	434,78	n	1,22
$K_L$ (L/mg)	0,51	$K_f$	160,54
$R^2$	0,986	$R^2$	0,954

**Tableau III.7 :** Constantes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption VM.

Donc, notre support produit au laboratoire présente une excellente affinité pour le colorant. Cette grande capacité vis-à-vis de la surface complexe du support peut être expliquée aussi par une sorte d'échange ionique entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Les équations des droites obtenues pour le modèle de Freundlich avec des coefficients de corrélations bas indiquent que ce dernier n'est pas tout à fait l'isotherme qui traduirait le type d'adsorption du colorant. La valeur de n qui est plus grande que l'unité indique que le VM est favorablement adsorbé par le Al-MCM-41.

Si on se réfère au modèle de Langmuir, l'adsorption semble être de type monomoléculaire, la surface étant saturée lors du remplissage de la monocouche. Il y aurait donc de faibles interactions à la surface du support car le nombre de couches adsorbées ne peut croître librement. Ces résultats sont en concordance avec les résultats de l'étude thermodynamique. Cependant, cette dernière n'est pas suffisante pour l'étude de l'adsorption, il serait donc impératif d'étudier l'aspect cinétique de cette réaction.

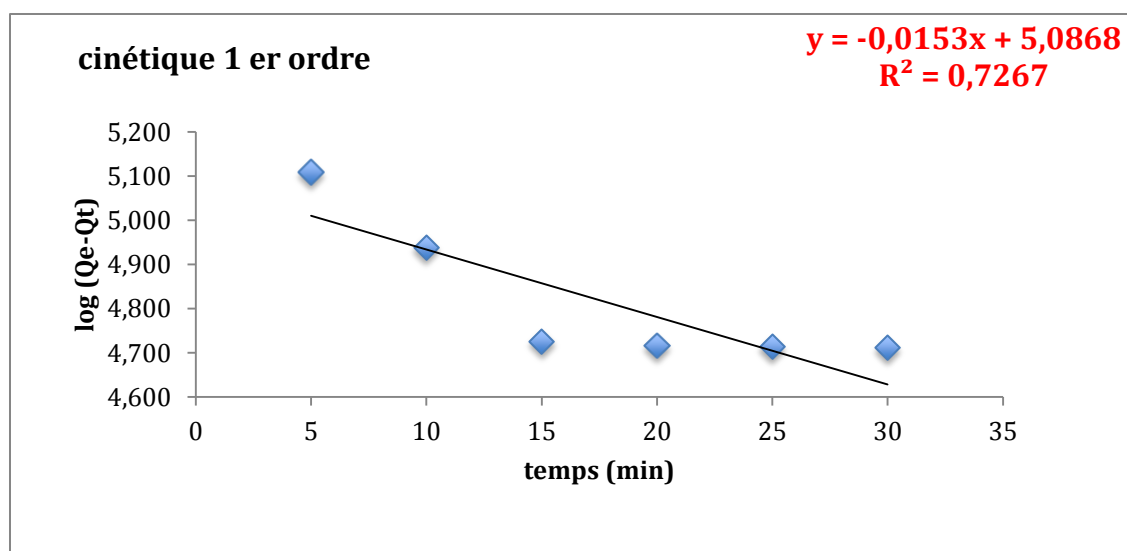
### B.6 Etude cinétique :

La démarche précédente a été suivie pour la détermination de l'ordre de la réaction d'adsorption du Vert de Méthyle avec Al-MCM-41.

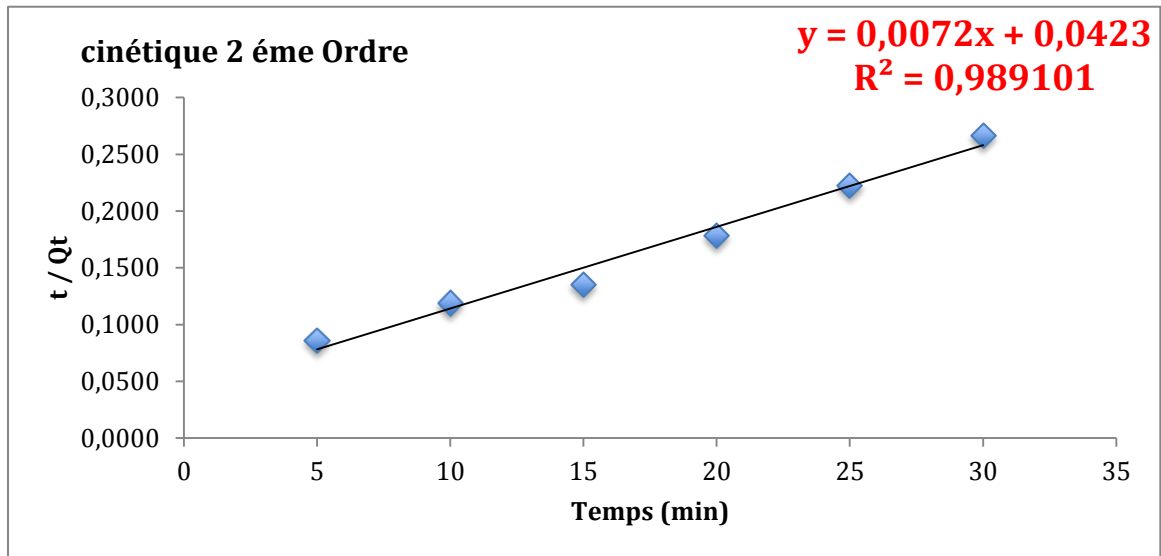
Nous présentons à titre d'exemple la représentation graphique de deux modèles de cinétique pour l'élimination du VM par le Al-MCM-41 et les résultats de cinétique de tous les systèmes étudiés, sont regroupés sous forme tabulaire.

t (min)	abs	Céq	Qe (mg/g)	ln(Qe-Qt)	t/Qt	t(0,5)
5	2,927	435,57	58,05	5,109	0,0861	2,236
10	1,533	228,13	83,98	4,939	0,1191	3,162
15	0,932	13,87	110,77	4,726	0,1354	3,873
20	0,312	4,64	111,92	4,716	0,1787	4,472
25	0,195	2,90	112,14	4,714	0,2229	5,000
30	0,065	0,97	112,38	4,712	0,2670	5,477

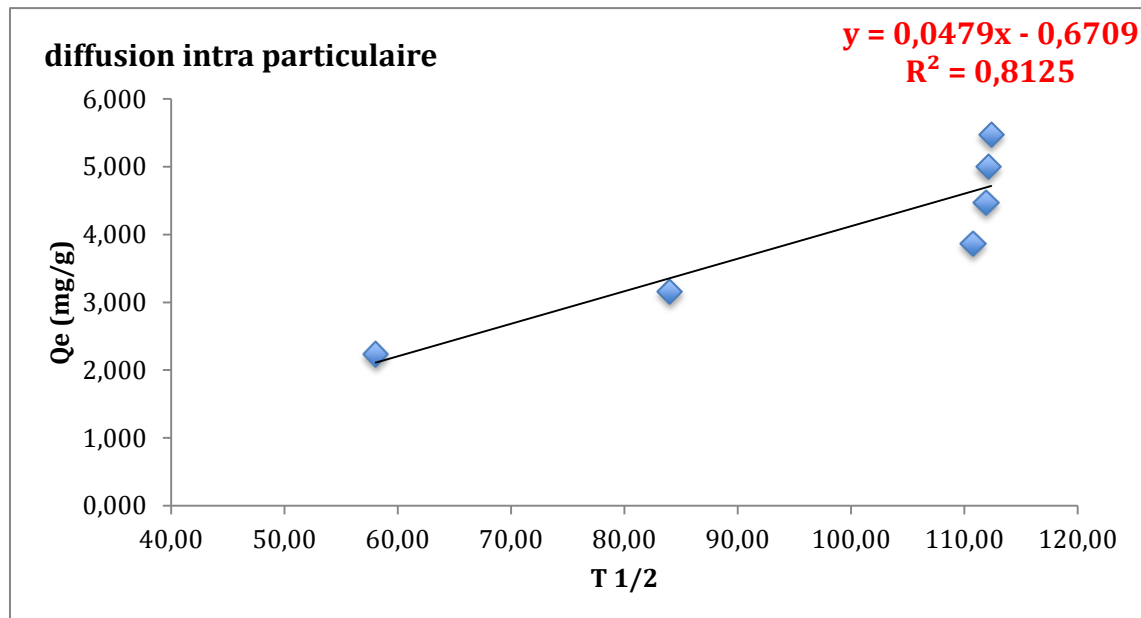
**Tableau III.8** : calcul Isotherme d'adsorption



**Figure III.15** : Courbe cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination VM par le Al-MCM-41



**Figure III.16 :** Courbe cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination VM par le Al-MCM-41.



**Figure III.17 :** Courbe cinétique de diffusion intra particulaire pour l'élimination VM par le Al-MCM-41.

<b>Co (mg/L)</b>		<b>900</b>
<b>q<sub>EXP</sub> (mg/g)</b>		<b>112,23</b>
<b>Pseudo 1<sup>er</sup> ordre</b>	<b>q<sub>e</sub> (calc) (mg / g)</b>	<b>122123,713</b>
	<b>K<sub>1</sub></b>	<b>0,035</b>
	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0,726</b>
<b>Pseudo 2<sup>ème</sup> ordre</b>	<b>q<sub>e</sub> (calc) (mg / g)</b>	<b>138,88</b>
	<b>K<sub>2</sub> (mg/g.min)</b>	<b>23,64</b>
	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0,989</b>
<b>Diffusion Intra particulaire</b>	<b>K<sub>2</sub> (mg/g.min<sup>1/2</sup>)</b>	<b>0,0479</b>
	<b>C</b>	<b>0,6709</b>
	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0,812</b>

**Tableau III.9** : calculs d'étude de cinétique d'adsorption

L'ajustement linéaire de  $\log(q_e - q_t)$  ne convient pas au vu des coefficients de corrélation bas et aux valeurs très différentes de  $q_e$ ,  $calc$  et  $q_e$ ,  $exp$ . Par contre le tracé de  $t/q_t$  en fonction de  $t$  donne une bonne droite avec un coefficient de régression  $R^2 > 0,98$ , confirmant l'adaptation de cette équation sur la cinétique du VM. Les valeurs de  $q_e$  calculées avec l'équation de pseudo-premier ordre sont aussi largement différentes de celles obtenues expérimentalement, ce qui confirme que le modèle de premier ordre n'obéit pas cette cinétique. Au contraire, des valeurs de  $q_e$  calculées selon l'équation de pseudo-deuxième ordre sont assez proches des résultats expérimentaux.

L'équation de diffusion intra particulaire a été aussi appliquée aux résultats expérimentaux. Nous avons tracé  $q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$  pour la concentration de deux colorant. Nous avons observé qu'il y a trois étapes. Au début de l'adsorption il y a une région linéaire qui représente le recouvrement rapide de la surface, suit une deuxième étape linéaire qui représente la diffusion dans les pores, et finalement une région linéaire horizontale qui représente l'équilibre d'adsorption. Les paramètres  $K_{int}$  et  $C$  sont déterminés à partir de la deuxième étape linéaire. Le paramètre  $C$  est proportionnel à l'épaisseur de la couche limite.



---

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] **A. Belhakem** ;Thèse : « Synthèse et alumination de solides mésoporeux de type MCM-41 par voie sèche, application à l'isomérisation du n-heptane et au craquage du Cunene », Université d'Oran, 2007,43.

[2] **A. M. Showkat; Y. P. Zhang; M. S. Kim; A. Iyengar; G. Kakarla; Ra. Reddy; K. P. Lee;**

—Analysis of Heavy MetalToxic Ions by Adsorption onto Amino-functionalizedOrderedMesoporousSilical. Bull. Kor. Chem. Soc. **2007**, 28, 1985-1992. [3]**A. Benhamou, M. Baudu, Z. Derriche, D .P. Basley, J. Hazard. Mater. 171 (2009) (1001-1008) .**

[4]**Q. S. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Y. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schuth, G. D. Stucky,** —Organization of OrganicMoleculeswithInorganicMolecularSpeciesintoNanocompositeBiphaseArrays|| *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1176-1191.

[5] **C. T. Kresge; M. E. Leonowicz; W. J. Roth; J. C. Vartuli; J. S. Beck;** —Orderedmesoporousmolecularsievessynthesized by a liquid-crystaltemplatemechanism||

---

*Nature* **1992**, 359,710-712.

[6] **A.Sayari; S. Hamoudi; Y. Yang**; “Applications of Pore-Expanded Mesoporous Silica. 1. Removal of Heavy Metal Cations and Organic Pollutants from Wastewater”. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 212-216.

[7]**A.Zioueche** ; « Préparation de matériaux nanostructures : Application en catalyse d’oxydation ». Mémoire de magister, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université AboubakrBelkaid de Tlemcen, Algérie.

[8] **A. Benhamou** ; **Thèse** : « Utilisation des matériaux mésoporeux fonctionnalisés dans le traitement des eaux », Université des Sciences et de Technologie D’Oran Mohamed Boudiaf, 2010, 104, 108.

## Conclusion générale :

Cette étude avait pour but de synthétiser un matériau mésoporeux hexagonal (Al-MCM-41) par le mécanisme de « voie humide » à partir d'une source de silice, d'aluminium et d'un agent structurant. Dans un deuxième temps, on l'a modifié par l'incorporation en post-synthèse d'une série d'amines à longue chaîne carbonée.

Les résultats de caractérisation par diffraction des rayons X des différentes matrices montrent que la structure du matériau n'est pas altérée après l'addition en post-synthèse de l'émulsion de l'amine. L'analyse par BET du matériau, a révélé une augmentation des diamètres des pores et une diminution des volumes poreux du matériaux modifié, surface spécifique montre que le matériau a une forte capacité d'adsorption, le matériau présentent des isothermes de type IV, selon la nomenclature de l'IUPAC et sont donc caractéristiques des matériaux à pores mésostructurés.. Les spectres infrarouges mettent en évidence l'incorporation des groupements  $\text{NH}_2$ .

L'adsorption du colorant cationique (Vert de Méthyle) a été effectuée en tenant compte de plusieurs paramètres. L'équilibre est atteint au bout de 30 minutes. L'étude cinétique a été réalisée en appliquant trois modèles : pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intra-particulaire. Les résultats montrent que la cinétique suit le modèle pseudo-second ordre qui suggère que la fixation est due à l'interaction adsorbat-adsorbant. L'adsorption est, par ailleurs, influencée par la diffusion intra-particulaire. Les valeurs élevées de  $t$  révèlent une prédominance de la couche limite sur la limitation de la cinétique. Ceci implique que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'unique facteur responsable de la vitesse d'adsorption, d'autres mécanismes pourraient intervenir à l'instar de la diffusion dans la couche limite, ceci peut être confirmé ou infirmé par le modèle de Boyd.

Les isothermes d'adsorption sont de type I d'après la classification de Giles et al.

La modélisation des isothermes a été menée en utilisant deux modèles ; Langmuir et Freundlich. L'ajustement des données expérimentales suit convenablement le modèle de Langmuir. L'adsorption du colorant par le matériau est un processus favorable car les valeurs de  $R_L$  sont inférieures à 1. Cette adsorption est encore plus favorable pour les faibles concentrations car les valeurs de  $n$  sont toujours supérieures à 1.

## Conclusion générale :

Cette étude avait pour but de synthétiser un matériau mésoporeux hexagonal (Al-MCM-41) par le mécanisme de « voie humide » à partir d'une source de silice, d'aluminium et d'un agent structurant. Dans un deuxième temps, on l'a modifié par l'incorporation en post-synthèse d'une série d'amines à longue chaîne carbonée.

Les résultats de caractérisation par diffraction des rayons X des différentes matrices montrent que la structure du matériau n'est pas altérée après l'addition en post-synthèse de l'émulsion de l'amine. L'analyse par BET du matériau, a révélé une augmentation des diamètres des pores et une diminution des volumes poreux du matériaux modifié c, le matériau présentent des isothermes de type IV, selon la nomenclature de l'IUPAC et sont donc caractéristiques des matériaux à pores mésostructurés.. Les spectres infrarouges mettent en évidence l'incorporation des groupements  $\text{NH}_2$ .

L'adsorption du colorant cationique (Vert de Méthyle) a été effectuée en tenant compte de plusieurs paramètres. L'équilibre est atteint au bout de 30 minutes. L'étude cinétique a été réalisée en appliquant trois modèles : pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intra-particulaire. Les résultats montrent que la cinétique suit le modèle pseudo-second ordre qui suggère que la fixation est due à l'interaction adsorbat-adsorbant. L'adsorption est, par ailleurs, influencée par la diffusion intra-particulaire. Les valeurs élevées de  $l$  révèlent une prédominance de la couche limite sur la limitation de la cinétique. Ceci implique que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'unique facteur responsable de la vitesse d'adsorption, d'autres mécanismes pourraient intervenir à l'instar de la diffusion dans la couche limite, ceci peut être confirmé ou infirmé par le modèle de Boyd.

Les isothermes d'adsorption sont de type I d'après la classification de Giles et al.

La modélisation des isothermes a été menée en utilisant deux modèles ; Langmuir et Freundlich. L'ajustement des données expérimentales suit convenablement le modèle de Langmuir. L'adsorption du colorant par le matériau est un processus favorable car les valeurs de  $R_L$  sont inférieures à 1. Cette adsorption est encore plus favorable pour les faibles concentrations car les valeurs de  $n$  sont toujours supérieures à 1.