

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université: D^r. Tahar Moulay SAIDA

Faculté : Technologie

Département : Génie des Procédés



جامعة د الطاهر مولاي سعيدة

كلية التكنولوجيا

قسم هندسة الطرائق

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'obtention du diplôme Master
Génie des Procédés

Option: Génie des Procédés des Matériaux

Présenté par

M^{lle} BENTAHAR Naama

&

M^r MOKEDDES Toufik

THEME

**VALORISATION D'UN DECHET INDUSTRIEL DANS LA SYNTHESE
D'UN MATERIAU POREUX**

Soutenu le 24/06//2018

Devant le jury :

M ^r M.ADJDIR	Maître de Conférences A	Université de Saida	Président
M ^r S. DAOUDI	Maître Assistant A	Université de Saida	Examineur
M ^r S. MERAH	Maître Assistant A	Université de Saida	Examineur
M ^r M. BOUDINAR	Maître Assistant A	Université de Saida	Rapporteur

Année Universitaire : 2017-2018

Remerciement

Ce travail a été réalisé au sein de laboratoire des technologies à l'université Dr. Moulay Tahar de Saïda il a été dirigé par monsieur M.Boudinar maître-assistant-A-à l'université de Saïda à qui, nous adresse notre profonde reconnaissance pour son aide et son soutien, qu'il nous a apporté en vue de concrétiser ce travail.

Je tiens à écrire un « Merci » aux Mr S. Daoudi, pour avoir permis de réaliser les spectres infrarouges

Nos sincères remerciements s'adressent à Monsieur B.Madjahed maîtreconférences-B- à l'université de Saïda, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour avoir honoré de présider le jury de cette thèse.

Ma gratitude va à Monsieur M.Daoudi maître-assistant-A- à l'université de Saïda pour avoir accepté de participer à ce jury.

Que Monsieur S.Mrah, maître conférences-A-à l'université de Saïda, qui nous a honorée de participer à ce jury.

Nous remercions, tous les enseignants, pour les sympathies qu'ils nous ont témoignées pendant ces cinq années d'études.



dédicace

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

Je dédie ce modeste travail à

A mes chers parents qui m'ont soutenu et encouragé tout au long de mes formations scolaire et universitaire. Car ils ont fait en sorte que je ne manque de rien durant toute ma vie. Leur amour et leur sacrifice n'ont pas d'égal.

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

*A mes très chères sœurs ET Frères et a mes petits Saïf EL-Islem,
Oussama, Ibrahim et Safia et Ahmed
Anfel Et Salsabil*

*A ma grande famille chaque'un avec son nom, et a toute personne
qui port le nom BENTAHAR*

*A Monsieur : M.Khelil qui nous a été d'une grande aide dans
notre travaille*

*A mes amis : Fatna. Fatima, Assia ,Zahia , Nouria , Alia,
et atout mes proche amie.*

NAAMA



dédicace

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

Je dédie ce modeste travail à

*A mes chers parents qui m'ont soutenu et encouragé tout au long de
mes formations scolaire et universitaire. Car ils ont fait en sorte
que je ne manque de rien durant toute ma vie. Leur amour et leur
sacrifice n'ont pas d'égal.*

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

A mes amis : LAKHACHE , SAHMI, NOURIA ,

SPECIALE MRC POUR NAAMA

TOUFIK

UIPAC :Union International de Chimie Pure et Appliquée

MCM :Mobil Composition of Matter

Fig : Figure

Tab: tableau

CTAB :CetylTrimethyl Ammonium Bromid

H₂DZ : La dithizone (diphénil-thiocarbazone)

R :Rendement

% : Pourcentage

nm : Nanomètre

pH : Potentielhydrogène

SAA : Spectroscopie d'absorption atomique

DRX : *diffractogramme de rayons X*

IR : Infra Rouge

XRF :Fluorescence des rayons X

ATG : Analyse thermographémitrique

ICP : Spectrophotométrie de plasma à couplage inductif

S.m : Solution mère

ppm : Partie par million

CCM : Chromatographie sur couche maince

ZSM : Zéolithes

M41S: Famille des MCM

HMS: Hexagonal Mesoporous Silica.

SBA: Santa Barbara Amorphous.

FWHM :Full width at half maximum

λ : Longueur d'onde

Figure	Titre	page
I-1	Distributions des pores des trois classes de matériaux selon l'IUPAC	4
I-2	Principaux membres des silicates mésoporeux de la famille M41S et symétries correspondantes	6
I-3	Diagramme de phase de CTAB-EAU	8
I-4	Représentation schématique de MCM-41	9
I-5	Schématisation du mécanisme de formation	13
I-6	Différents groupements en surface de la silice	15
I-7	Modification de la surface de la silice par greffage à partir d'alkoxysilanes	16
I-8	Quelques exemples sur la fonctionnalisation des matériaux mésoporeux par des groupements organiques	17
I-9	distribution des aires hydrophobe hydrophile dans la MCM-41	18
II-1	Principe de la loi de Wulff-Bragg	25
II-2	Représentation schématique de l'arrangement hexagonal des canaux de MCM-41.	25
II-3	Représentation schématique de principe de XRF	26
II-4	Appareil d'analyse XRF	26
II-5	Appareil d'analyse IR.	27
II-6	Schéma d'un spectromètre d'absorption atomique	28
II-7	Spectrophotomètre d'absorption atomique	29
II-8	(a et b). Double visée (axiale et radiale) Kit d'introduction téflon pour l'analyse de solutions à base d'HF.	31
III-1	Briqueterie –Sidi Issa	33
III-2	Localization de briqueterie -Sidi Issa Saida Algérie	33
IV-1	Spectre DRX du nanomatériau MCM-41 non calciné.	43
IV-2	Spectre IR du nanomatériau MCM-41 calciné (C)	44
IV-3	Spectre IR du nanomatériau MCM-41 non calciné (NC)	45
IV-4	Spectre IR du nanomatériau MCM-41-H2DZ non calciné (NC)	46
IV-5	Spectre ATG du nanomatériau MCM-41-H2DZ non calciné (NC) 1/6	47
V-1	Effet du pH sur le rendement de l'adsorption de zinc sur MCM-41-H2DZ à 25C°	50

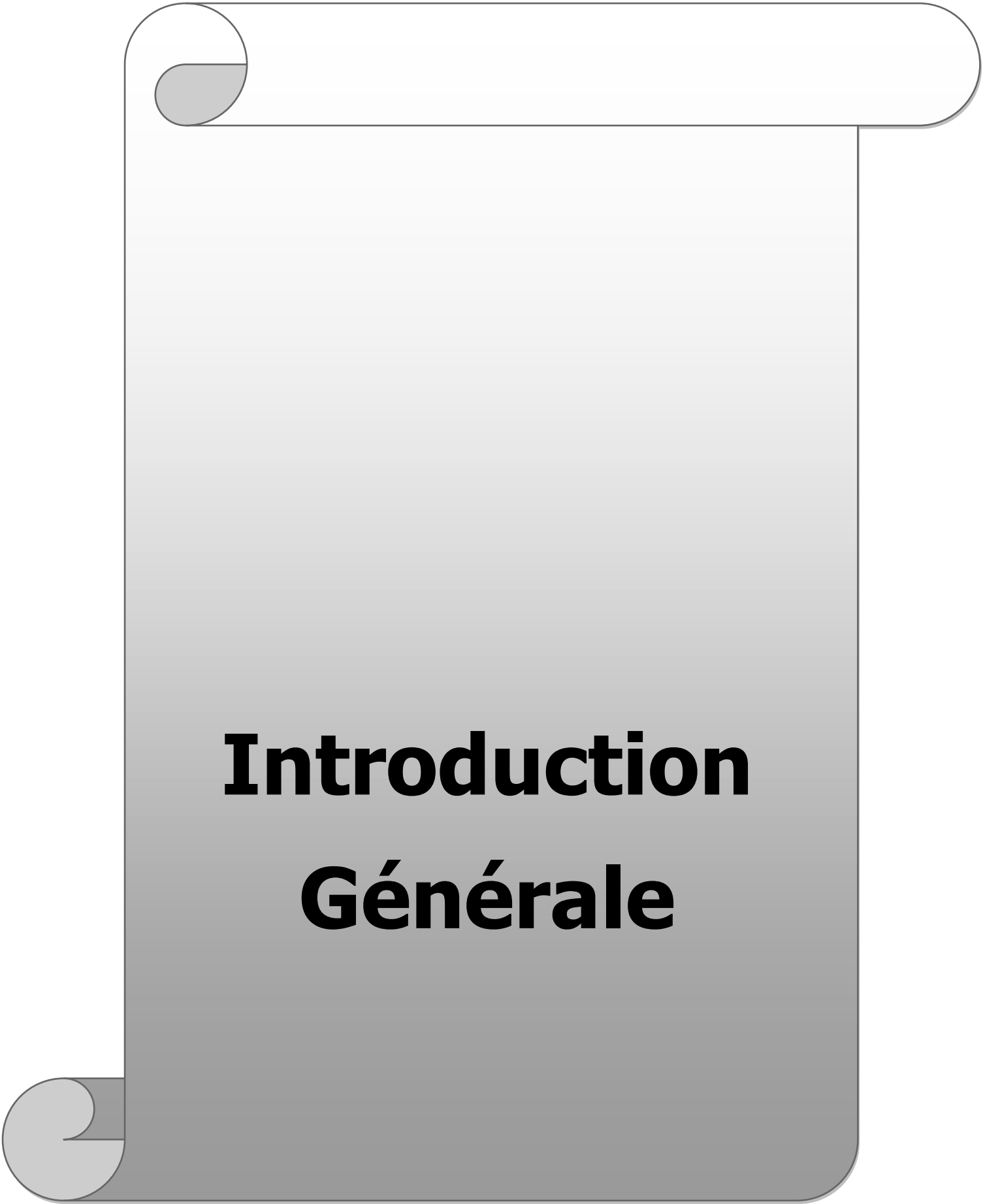
V-2	Effet du temps sur le rendement de l'adsorption de zinc sur MCM-41-H2DZ à 25C°	52
V-3	Effet du temps d'agitation sur le rendement de l'adsorption de zinc sur MCM-41-H2DZ à 25C°	54

Liste des Tableaux

Tableau	Titre	page
I-1	Principaux matériaux mésoporeux	7
I-2	Influence de la longueur de chaîne alkyle sur les paramètres physico- Chimiques	13
III-1	Pourcentage massique de la boue de Ghazaouet.	39
IV-1	composition chimique des déchets de brique usée par XRF	42
IV-2	Composition chimique de surnageant de déchet de brique utilisé.	42
V-1	Quantité de [Zn 2+] adsorbé par les différents matériaux en fonction du pH	49
V-2	Effet du pH sur le rendement de l'adsorption de zinc sur MCM-41-H2DZ à 25°C°	50
V-3	Effet de temps d'agi à 25°C	51
V-4	rendement de la quantité de zinc adsorbée à 25°C	51
V-5	conditions opératoires du processus d'adsorption	53
V-6	L'effet de la masse de l'adsorbant sur la rétention du l'ion de zinc (C)	53
V-7	L'effet de la masse de l'adsorbant sur la rétention du l'ion de zinc (NC)	53

Introduction Générale	01
Chapitre I : Etude bibliographique	
I-1 Introduction.....	04
I-2 Les matériaux poreux	04
I-3 Les matériaux mésoporeux	04
I-4 Les différents types des matériaux mésoporeux.....	06
I-5 Mésophases	07
I-6 Généralité sur MCM – 41	09
I-6-1 Définition.....	09
I-6-2 Les différentes méthodes de MCM-41	09
I-6-3 Synthèse conventionnelle	10
I-6-3 Synthèse non conventionnelle	10
a) La source naturelle	11
b) La source synthétique.....	12
I-6-5 Mécanisme déformation	12
I-6-6 Effet de la longueur de la chaîne alkyle d'agent structurant	13
I-6-7 Effet de l'ajout d'agent co-structurant.....	14
I-7 Chimie de surface	14
I-8 Groupements chimiques présents en surface.....	15
I-9 Fonctionnalisation	15
I-10 Propriétés et activités	17
I-10-1 Caractère hydrophobe / hydrophile de la surface.....	17
I-10-2 Taille des pores	18
I-10-3 Epaisseur de parois.....	19
I-10-4 Stabilité hygrothermique	19
I-11 Applications	20
I-11-1 Adsorption et séparation.....	20
I-11-2 Catalyseurs acides	20
I-11-3 Catalyseurs basiques	22
I-11-4 Catalyseurs redox	22
I-11-5 Comme support catalytique.....	22
Chapitre II : Technique d'analyse	
II-1 Caractérisation des échantillons	24
II-2 Diffraction des rayons-X.....	24
II-3 Dispersif fluorescence X (XRF).....	26
II-4 La spectroscopie Infrarouge (IR).....	27
II-5 Adsorption atomique (AAS).....	28
II-5-1 Appareillage.....	28
II-6 Spectrophotométrie de plasma à couplage inductif (ICP).....	30
Chapitre III : Etude expérimentale	
III-1 Introduction	33
III-2 Extraction de silice	34
III-3 Synthèse de MCM-41	34
III-4 Fonctionnalisation de nanomatériaux par un groupement organique	35
III-4-1 Introduction	35
III-4-2 fonctionnalisation post-synthèses.....	35
III-4-3 Fonctionnalisation par co-condensation.....	35
III-4-4 La Dithizone.....	36
III-4-5 Mode opératoire du griffage.....	37

III-5 Application sur la boue de GHAZAOUET	37
III-5-1 Introduction	37
III-5-2 préparation de la phase liquide (boue).....	38
III-5-3 Echantillonnage.....	39
III-5-4 Analyse qualitative de l'échantillon.....	39
III-5-5 Mise en solution.....	39
III-6 Paramètres de l'extraction du Zinc	40
III-6-1 - Effet de pH.....	40
III-6-2-Effet de temps d'agitation.....	40
III-6-3- Effet de la masse de nanomatériaux.....	40
Chapitre 4 :Résultats et discussions	
IV-1 Introduction.....	
IV-2 Résultats de rayons (X).....	
IV-3 Composition chimique de surnageant de déchets de brique usé.....	42
IV-4 Diffraction des rayons X des nanomatériaux issus de déchet de brique usé	43
IV-5 Spectroscopie Infrarouge par transformée de Fourier (IRTF).....	44
IV-6 L'analyse Thermogravimétrique (ATG).....	46
Chapitre 5 : application sur la boue de GHAZAOUET	
V-1-Optimisation des conditions d'adsorption du zinc.....	
V-1-1 Préparation de la Solution mère de zinc.....	
V-1-2 Effet pH.....	49
V-1-3 Effet de temps d'agitation.....	51
V-1-4 Effet de la masse.....	52
V-2 Les conditions opératoires du processus d'adsorption.....	53
V-3 Choix de la température.....	54
Conclusion Générale	56
Référence bibliographique	59
Annexe	



Introduction Générale

Introduction Générale

Dans le cadre de la protection de l'environnement, la fin de ce siècle a été marquée sur le plan politique par l'apparition de mouvements écologiques dans tous les pays industriels. L'influence grandissante de ces mouvements a poussé les gouvernements à se préoccuper de l'environnement en mettant des lois et des décrets qui obligent les industries à traiter leurs déchets. Par ailleurs, le traitement des déchets peut être couplé parfois à un problème de récupération de certains composés tels que les métaux lourds, qui peuvent faire l'objet d'une revalorisation afin de les obtenir à des degrés de pureté élevée, vu que la richesse des sols tend à s'appauvrir.

Les métaux lourds sont, en effet, des espèces hautement toxiques au-delà d'une certaine concentration. Ils possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer totalement les ions des métaux lourds présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes.

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

Divers chercheurs ont montré que avec des déchets industrielles avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en métaux lourds et en composés organiques à partir des solutions.

Parmi ces déchets industriels, les plus utilisés dans la construction sont les briques qui sont caractérisées par leur capacité de rétention de polluants qui font d'eux des objectifs de plusieurs études.

Durant ces deux dernière décennies, des nouvelles classes de matériaux solides poreux ont vu naissance. Parmi ces matériaux, la famille des M41S qui a été découvert dans le début des années 1990 par des chercheurs de Mobil [5]. Cette famille est composé de trois matériaux MCM-41, MCM-48 et MCM-50 (Mobil Composition de la Matière).

L'objectif de ce travail est de résoudre ce problème de l'environnement par la synthèse d'un matériaux mésoporeux basé sur notre déchet industrielle qui est le brique. Cette dernière peut être utilisée comme source à faible coût de silice et d'aluminium en adoptant un procédé de fusion alcaline pour extraire à la fois de la silice et de l'aluminium (1 kg de silice et d'aluminium de volclay et de bentonite algérienne coûtent environ 1Da). Alors que la même quantité de silice provenant de ludox et d'aluminium provenant d'aluminates de sodium coûte environ 3.580,00 Da selon sigma-Aldrich. et de l'utiliser comme piège des métaux lourds.

Notre étude est répartie en cinq volets principaux:

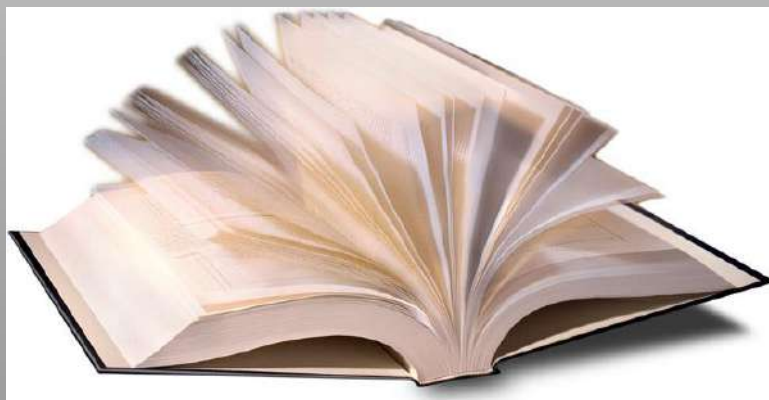
La première partie (chapitre 1) est une synthèse bibliographique qui englobe une approche de connaissances sur les matériaux poreux et leurs domaines application

La deuxième partie (chapitre 2) sur les différentes méthodes d'analyse appropriées pour caractérisées nos échantillons.

- Le troisième volet est consacrée pour l'expérimental, et engendre :
 - 1-L'exploitation de brique dans la synthèse des nanomatériaux.
 - 2-L'activation des nanomatériaux synthétisée par imprégnation par une molécule organique qui est la dithizone.
- Le quatrième volet est destiné pour la discussion des résultats qui permettront de dégager des perspectives de prolongement du travail.
- Le cinquième volet est destinées pour l'application des matériaux mésoporeux griffée par la dithizone H2DZ sur une solution de boue prévenant de l'usine électrolyse AL-ZINC de Ghazaouet. Afin de optimisée les meilleurs paramètres de l'adsorption.
- Enfin, une conclusion générale sera donnée ou tous les résultats significatifs seront présentés.

Chapitre I

Etude bibliographiques



I-1 Introduction :

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

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

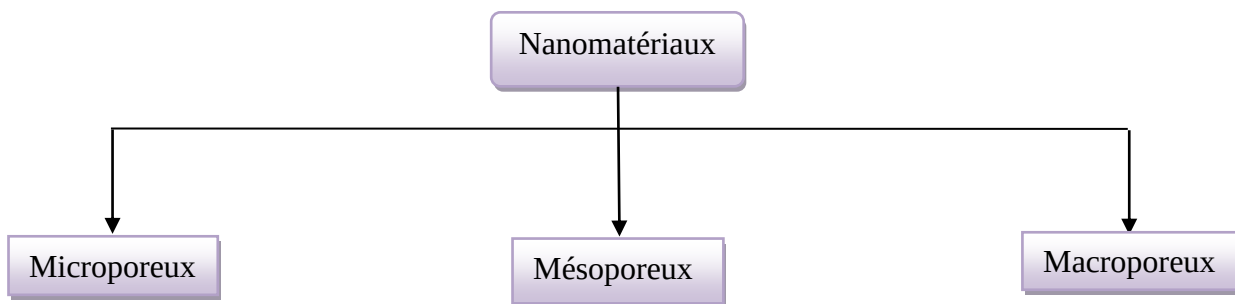


Fig I-1 Distributions des pores des trois classes de matériaux selon l'IUPAC.

I-2 Les matériaux poreux :

Les matériaux microporeux (les zéolithes) sont à base de silice et d'aluminium, ou d'alumino-phosphates. À l'opposé, les matériaux macroporeux ont des diamètres de pore supérieurs à 50 nm. Cette classe inclue notamment des silices poreuses, des verres, des gels,...etc. Entre ces deux classes, les matériaux mésoporeux qui ont des diamètres de pores situés entre 2 et 50 nm. Il existe des matériaux mésoporeux à base d'oxydes métalliques, des métaux nobles, des alumines, des carbones, des polymères, et bien entendu, des silices amorphes. La classe des matériaux mésoporeux nécessitent un grand intérêt, dû à leur propriétés structurales et texturales, dans divers domaines tel que la catalyse [2] , l'adsorption [3] , la chromatographie [4]....ect.

I-3 Les matériaux mésoporeux :

En 1992 les chercheurs de Mobil Corporation ont rapporté la synthèse directe d'une nouvelle famille de matériaux silicatés mésoporeux (M41S) basée sur la méthode du cristal liquide structurant (LCT : liquid cristal templating) [5] . Le plus connu de cette famille des matériaux est la MCM-41. L'approche du LCT est d'orienter la synthèse des aluminosilicates ou d'autres hétéroatomes vers des structure bien définis avec des pores bien ajustés allant

jusqu'à 40 nm dépassant largement les tailles des pores des zéolites (<1.5 nm). La surface spécifique extrêmement élevée ($> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) et l'uniformité des tailles de pore sont parmi les propriétés importantes de ces matériaux.

L'approche LCT pour la synthèse des matériaux de type M41S utilise l'agrégation de molécules d'agent tensioactif comme structurant. Ces molécules d'agent tensioactif sont constituées de deux parties différentes : une tête polaire et une chaîne non polaire. Les affinités des deux parties rendent les molécules d'agent tensioactif amphiphiles, à savoir capable d'agir l'un sur l'autre avec des parties polaires et non polaires. Ces tensioactifs forment des micelles dans l'eau autour desquelles les espèces inorganiques polymérisent pour former le réseau plein continu encapsulant les micelles. Le squelette inorganique est localement amorphe et la porosité est créée par le déplacement des micelles organiques d'agent tensioactif par extraction ou calcination.

Plusieurs structures à porosité contrôlée correspondant aux phases liquides cristallines de divers agents tensioactifs ont été synthétisées. La structure la plus commune est celle de symétrie hexagonale bidimensionnel (de groupe d'espace $P6mm$) se composant de rangées hexagonales fermées entourant les micelles cylindriques d'agents tensioactifs.

Des phases lamellaires ont également été obtenues. Celles-ci ne sont généralement pas stables après l'élimination de l'agent tensioactif.

Diverses phases cubiques ont été également rapportées. La phase cubique bicontinue de symétrie ($Ia3d$) est obtenue par synthèse en milieu alcalin. Une autre phase cubique est la $Pm3n$ composée de micelles sphériques dans un arrangement cubique.

Les principaux matériaux rapportés dans le travail des chercheurs de Mobil sont désignés sous le nom de MCM-41 (phase hexagonale de $P6mm$ 2D), de MCM-48 (phase cubique $Ia3d$) et de MCM-50 (phase lamellaire) comme illustré sur la figure 1.2. La structure uniforme des pores et la surface élevée de ces mésophases les identifient en tant que solides poreux exceptionnels. La MCM-41 a attiré une attention considérable axée sur l'opportunité de son application industrielle potentielle ainsi que sur les conditions de synthèses (type de précurseur, rapports molaires, température, pH, etc.).

Plusieurs groupes ont rapporté des méthodes alternatives de synthèse basées sur le mécanisme de LCT pour la préparation des matériaux mésoporeux avec des symétries semblables à celle de MCM et des propriétés de parois améliorées.

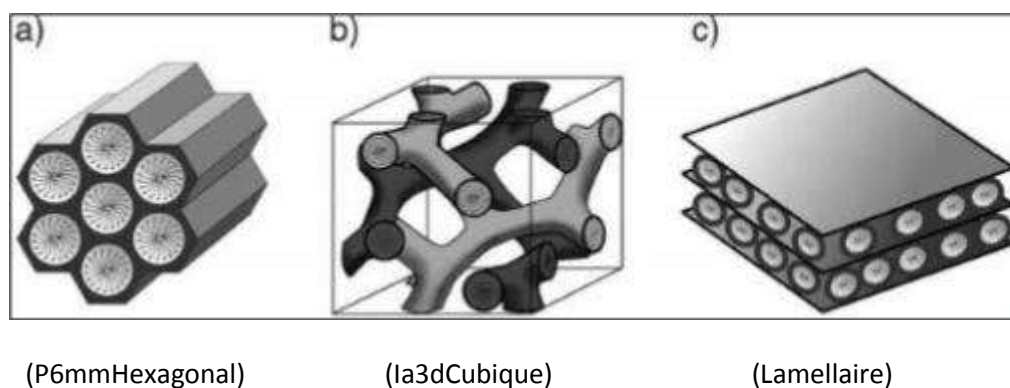


Fig I-2 Principaux membres des silicates mésoporeux de la famille M41S et symétries correspondantes

Plusieurs systèmes d'agent tensioactif ont été employés pour changer la taille de pore et les propriétés des produits mésoporeux. La dimension des pores est liée à la longueur de la chaîne hydrophobe de l'agent tensioactif. Les agents tensioactifs utilisés dans la préparation des matériaux mésoporeux peuvent être anioniques comme dodecylsulphate de sodium [6] , cationiques tel que les halogénures d'ammonium d'alkyltrimethy) [5] ou neutres par exemple les amines, les oxydes de polyéthylène (EOx) [7] , alkyl (oxyde de polyéthylène) [8] . Des copolymères hydrosolubles de triblock ont été également employés pour créer des matériaux avec des tailles beaucoup plus grandes de pore entre 5- 30 nm selon le polymère comparées aux micelles conventionnelles de plus petites molécules d'agent tensio-actif (<10 nm) [8] .

I-4 Les différents types de matériaux mésoporeux :

Les matériaux de type M41S ont été à l'origine préparés dans des conditions basiques, mais des méthodes ont été plus tard étendues aux conditions acides et ont mené à des matériaux mésoporeux de diverses symétries et de propriétés de paroi différentes, tels que la famille de matériaux de type SBA-n (n = 1-3, 8, 11, 12, 14,15, 16) Santa Barbara Amorphous des symétries hexagonales et cubiques variables [9] .

Des conditions neutres ont été utilisées pour préparer des matériaux mésoporeux en utilisant les amines primaires non ioniques pour la synthèse de type hexagonal désordonné, par exemple des MSU (Michigan State University) [7] . et HMS (Hollow Mésoporeux Silica) [10] .

Les silicates mésoporeux principaux et les symétries correspondantes sont récapitulés dans le tableau 1.1.

Tableau I-1 Les principaux matériaux mésoporeux [11].

Code	Dimensionnalité, ordre de Groupe dissymétrie	type de surfactant	Milieu	taille moyenne pore(nm)	Référence
MCM-41	2Dhexagonal($P6mm$)	cationique	basique	3.70	(Beck,1992)
MCM-41	Cubique($Ia3d$)	cationique	basique	3.49	
MCM-41	2Dhexagonal($P6mm$)	cationique	basique	2.80	(Inagaki,1993)
SBA-1	Cubique($Pm3n$)	cat/anionique	acide	2.00	(Huo, 1994)
SBA-2	3Dhexagonal($P6_3/mmc$)	Gemini	acide	2.22	(Huo, 1995)
SBA-3	2D hexagonal ($P6mm$)	cationique/anionique	acide	2.77	(Huo, 1994)
SBA-8	2DRectangulaire(cmm)	bolaform	acide	1.87	(Zhao, 1999)
SBA-	Cubique($Pm3m$)	neutre	acide	2.50	(Zhao, 1998b)
SBA-	3D hexagonal($P6_3/mmc$)	neutre	acide	3.10	(Zhao, 1998b)
SBA-	Cubique($Pm3n$)	neutre	acide	2.40	(Zhao, 1998b)
SBA-	2Dhexagonal($P6mm$)	neutre	acide	7.80	(Lukens,1999)
SBA-	Cubique($Im3m$)	neutre	acide	5.40	(Zhao,1998b)
HMM	3D hexagonal($P6_3/mmc$)	neutre	basique	2.70	(Inagaki,1999)
MSU	Hexagonal(désordonné)	neutre	neutre	3.10-5.80	(Bagshaw,199
MSU-	Lamellaire	cationique	neutre	3.20	(Ryoo, 1996)
HMS	Hexagonal(désordonné)	neutre	neutre	2.80	(Zhang, 1997)
KIT-1	Hexagonal(désordonné)	neutre	basique	3.52	(Mokaya,1996)

I-5 Mésophases :

Les interactions entre les micelles dépendent de la concentration de l'agent tensioactif et ont une influence importante sur la géométrie des micelles. On peut observer cet effet dans les diagrammes de phase agent tensioactif-eau. Comme exemple, le diagramme de phase du bromure de cétyltriméthylammonium dans l'eau est donné dans la figure I.3. Les micelles ne sont pas formées au-dessous de la concentration micellaire critique, C.M.C = 0.9 mmol/L.

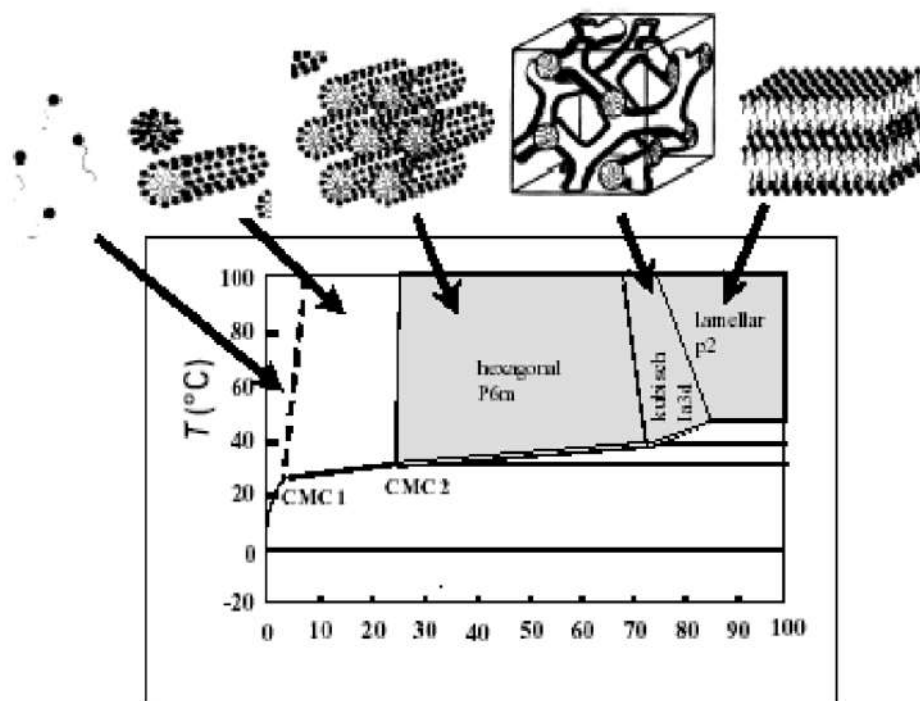


Fig I-3 Le diagramme de phase de CTAB-EAU [75].

Au-dessus de la concentration micellaire critique (CMC) ou CMC1, l'agent tensio-actif est présent aussi bien comme micelles que comme monomères. La quantité de micelles augmente avec la fraction de masse de l'agent tensioactif. La plus basse température à laquelle les micelles peuvent se former s'appelle la température de Krafft et notée T_k , elle dépend de la solubilité de l'agent tensio-actif [12]. Au-dessous de la température de Krafft, l'agent tensio-actif se présente sous forme de cristaux hydratés.

Quand la fraction de masse de l'agent tensio-actif augmente, les micelles s'approchent de plus en plus étroitement et s'organisent dans une rangée ordonnée, une mésophase [12]. Quand la limite de stabilité des micelles sphériques est atteinte CMC2, des micelles cylindriques sont formées. Au-delà de la CMC2, les agrégats peuvent avoir plusieurs formes autres que l'hexagonale comme la forme cubique ou lamellaire, selon la nature du tensioactif et du contre ion, la température et la force ionique de la solution.

I-6 Généralité sur le MCM-41 :

I-6-1 Définition :

Le MCM est un système idéal pour étudier les fluides confinés, et est ainsi largement utilisé pour des études fondamentales [5] ; [13] Un des membres de cette série et qui est le plus étudié, est le MCM-41. Cet énorme intérêt pour le MCM-41 est basé sur sa structure simple, régulière et modulable. Ce silicate présente un arrangement unidirectionnel hexagonal de pores cylindriques. Le diamètre des pores cylindriques peut être ajusté dans une gamme de 2 à 10 nm. Ce matériau mésoporeux est en effet obtenu par condensation de silice amorphe (SiO_2) dans l'eau assistée par l'auto assemblage de micelles d'un tensioactif [14].

La géométrie de la porosité obtenue résulte alors de l'empreinte de la phase hexagonale cristal-liquide du surfactant qui joue le rôle de structurant.

Les MCM-41 qui présentent un réseau hexagonal régulier de pores avec une taille de pores bien définie et une surface spécifique très élevée excèdent souvent $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ et une haute stabilité chimique et thermique, ont été les plus étudiés et utilisées.

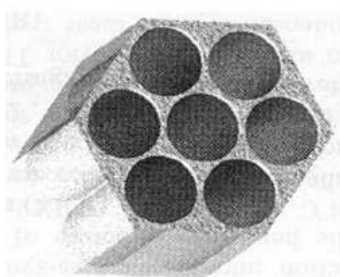


Fig I-4 Représentation schématique de MCM-41

I-6-2 Les différentes méthodes de la synthèse MCM-41 :

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 méthodes conventionnelles (basé sur l'utilisation des produits chimiques dans la synthèse des MCM41) et une méthode non conventionnelle (basé

sur l'utilisation des sources naturelles comme l'argile, les déchets ...etc. dans la synthèse de notre matériau).

I-6-3 Synthèse conventionnelle :

En 1971, [15]. décrivaient dans un brevet la synthèse de silice à faible densité réalisé par hydrolyse et condensation du tetraethylorthosilicate (TEOS) en présence d'un tensioactif cationique [16]. Ils ont établi en 1997 que ce travail constituait la première synthèse d'un matériau silicique mésoporeux.

Les silices mésoporeuses de type MCM-41 sont très bien structurées avec un réseau hexagonal de mésopores et présentent un volume poreux important. Cependant le contrôle de la taille des grains et de la polydispersité à l'échelle nanométrique n'est pas aisé. Il aura fallu attendre les premiers travaux de [17] pour obtenir MSN monodisperses de type MCM-41. Ces nanoparticules ont été préparées par neutralisation rapide au niveau de sol, de l'hydrolyse-polycondensation du TEOS effectuée en milieu basique NaOH, en présence du tensioactif CTAB.

Dans la synthèse des MCM-41 il existe quatre éléments nécessaires qui sont utilisées : [5]

1. Une molécule tensioactive (agent structurant) anionique, cationique, non-ionique ou neutre pour diriger la structure finale du matériau (hexagonale, cubique, lamellaire).
2. Une source de silice (silice fumée, silicate de sodium, TEOS, TMOS...).
3. Un solvant (eau, éthanol...).
4. Un catalyseur acide, basique ou neutre selon la synthèse désirée.

I-6-4 Synthèse non conventionnelle :

La silice est un matériau naturellement présent dans les minéraux, tels que le quartz et le silex, dans les plantes telles que le bambou, le riz et l'orge. Cependant, la plupart des silices utilisées dans les applications chimiques sont d'origine synthétique. La silice en tant que matériau est utilisée dans de nombreuses applications en raison de la large gamme de ses structures et de ses propriétés physico-chimiques qui dépendent fortement des procédés de synthèse.

La silice (dioxyde de silicium) est le nom donné à un groupe de minéraux composés de silicium et d'oxygène, les deux éléments les plus abondants de l'écorce terrestre ; en effet, la silice représente plus de 60 % en masse de l'écorce terrestre.

Dans la nature, elle se présente sous des formes variées : roches sédimentaires, roches métamorphiques et roches magmatiques. La silice occupe, parmi les oxydes, une place exceptionnelle en raison notamment de ses propriétés cristallographiques, de ses modes de genèse et de par là son importance pétrographique.

Généralement, on la trouve sous forme cristalline mais on peut également la trouver à l'état amorphe (non cristallisé). La silice cristalline est dure, chimiquement inerte et présente un point de fusion élevé. Ce sont des qualités recherchées pour diverses applications industrielles.

Il existe deux sources de silice :

a)-La source naturelle :

La silice existe à l'état libre sous forme cristalline ou amorphe et à l'état combiné sous forme de silicates. Dans la quasi-totalité de ses formes, elle apparaît comme le modèle le plus simple des tectosilicates: une charpente tridimensionnelle faite de tétraèdres SiO_4 liés les uns aux autres par leurs sommets, chaque atome d'oxygène étant commun à deux tétraèdres, d'où la formule globale SiO_2 .

On peut obtenir les silices naturelles à partir beaucoup de sources naturelles comme les argiles qui sont des produits de décomposition des roches siliceuses et contiennent des phyllosilicates (silicates en feuillets), une argile naît majoritairement par altération des roches, puis subit une perpétuelle évolution sur des temps à l'échelle géologique en passant d'un minéral argileux à une autre et en changeant ses propriétés initiales par l'environnement. De façon générale les particules d'argile résultent de la désintégration physique ou mécanique des roches, suivie d'une transformation chimique.

L'argile brute contient des particules élémentaires très petites qui représentent les individus cristallins (phase minérale pure), appelés les minéraux argileux responsables de ses propriétés telles que le gonflement, et les propriétés d'absorptions [18] . Lorsque l'argile est en contact avec l'eau ; elle devient collante, et plastique (malléable).

b)-La source synthétique :

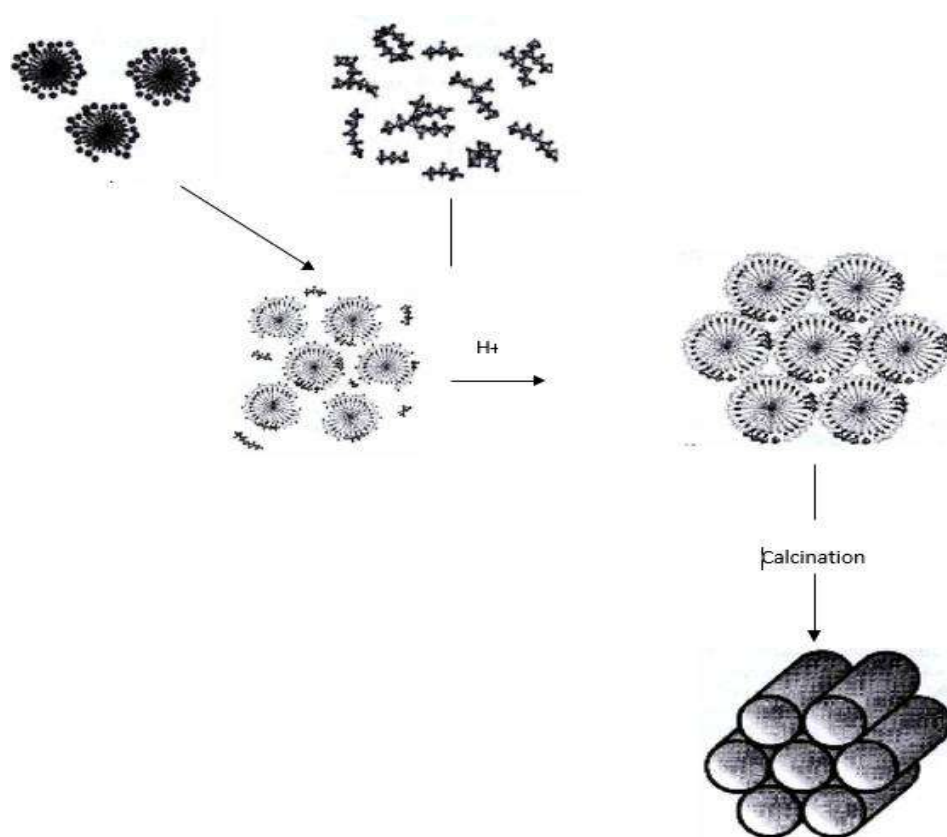
Les silices amorphes sont généralement d'origine synthétique, à l'exception de la terre de diatomée. Cette forme de silice est la plus désordonnée et également la plus réactive. Le modèle le plus courant pour décrire la silice amorphe est le suivant : elle est formée d'anneaux d'atomes de silicium reliés entre eux par des atomes d'oxygène pontant. Malgré la non-périodicité de son réseau, la silice amorphe conserve l'environnement tétraédrique des atomes de silicium. On la retrouve en tant que matériaux de structure pour améliorer les propriétés mécaniques, en tant que support de catalyseurs [19], comme agent de séparation en chromatographie ou encore comme matériau fonctionnalisé lorsque les silanols de surface réagissent avec une molécule donnée, en particulier pour des applications biologiques [20].

I-6-5 Mécanisme déformation :

La grande ressemblance des structures finales avec les phases cristallines observées dans les solutions des tensioactifs pures donne la formulation du mécanisme (LCT) où la silice polymérisée sur la surface des phases liquides cristallines formées par l'agrégation du tensioactif [10].

Cependant, les chercheurs n'ont toujours pas pu expliquer le fait que la synthèse des matériaux mésoporeux soit réalisée avec des concentrations faibles pour la formation des cristaux liquides [21].

Cependant, un mécanisme alternatif a été proposé sous différents modèles, il suggère que l'interaction entre les silicates et les tensioactifs agit comme une force qui conduit à la formation de structures qui déterminent la nature finale des matériaux mésoporeux.



FigI-5 Schématisation du mécanisme de formation selon [22] .

I-6-6 Effet de la longueur de la chaîne alkyle de l'agent structurant :

La longueur de la chaîne alkyle de l'agent structurant influe fortement sur les paramètres physico-chimiques des matériaux mésoporeux tels que la MCM41. (tableau I.2) résume tous les résultats [23] .

Tableau I-2 Influence de la longueur de chaîne alkyle sur les paramètres physico- Chimiques. [11].

Matériaux	a_0 (nm)	S_{BET} (m ² /g)	V_{Pore} (cm ³ /g)	D (Å)	C (Å)
C ₁₂ -MCM-41	3.51	1035	0.51	25.5	14.5
C ₁₄ -MCM-41	3.82	1100	0.61	28.9	17.0
C ₁₆ -MCM-41	4.16	1130	0.78	33.1	17.0
C ₁₈ -MCM-41	4.80	995	0.79	38.3	19.0

a_0 : paramètre de la maille hexagonale, D : diamètre des pores, C : épaisseur des parois

La taille des pores est contrôlée par l'utilisation des tensioactifs avec des longueurs de chaînes variables :

- Une chaîne de 8 carbones donne des pores de 18 Å
- Une chaîne de 16 carbones donne des pores de 33 Å
- Une chaîne de 18 carbones donne des pores de 38 Å.

I-6-7 Effet de l'ajout d'agent co-structurant :

Lin. 1999a synthétisé la Si-MCM41 et la Al-MCM41 en utilisant des nouveaux agents co-structurants tels que méthylamine, diméthylamine, éthylamine, diéthylamine au lieu de NaOH et TMAOH. Ils sont réussis à :

1. Synthétiser des matériaux de bonne qualité en utilisant des bases faibles (les amines) ;
2. Facilite l'incorporation de l'Aluminium en absence des cations alcalin.

I-7 Chimie de surface :

La surface du solide SiO₂ est constituée de deux types d'atomes silicium les ponts siloxanes Si-O-Si et les groupements silanols Si-OH. Ce sont ces derniers qui pourront être à l'origine d'interactions et/ou de réactions chimiques (greffage) entre les particules de silice et des chaînes de polymères déjà formées, ou des composés possédant une fonction réactive vis-à-vis des silanols. Dans des conditions particulières, les ponts siloxanes peuvent être "activés", ce qui leur confère alors une certaine réactivité.

De plus, en contact avec l'atmosphère ambiante, la surface de silice se recouvre de plusieurs couches d'eau. Selon Tripp et Hair [24], la quantité d'eau adsorbée serait de 2.5 à 4 molécules d'eau/nm². Mais cette valeur varie en fonction du type de silice étudié, d'un prétraitement thermique éventuel et surtout de l'état d'hydroxylation de la surface.

Ces molécules d'eau sont liées entre elles par liaisons hydrogène et constituent un réseau sur la surface de silice. La déshydratation de la surface a lieu à partir de 120°C pour les molécules faiblement liées et à partir de 200°C pour la couche en interaction forte. Au-delà de 450°C, les groupements silanols se condensent pour former des liaisons siloxanes et aluxane en libérant une molécule d'eau c'est la dés hydroxylation. Cependant cette condensation est lente. En effet, il faut atteindre des températures proches de 1100°C pour que leur disparition soit totale [25].

I-8 Groupements chimiques présents en surface :

L'étude de la surface de la silice consiste essentiellement à déterminer la nature et la répartition des fonctions silanols, ainsi que la quantité d'eau physisorbée sur la surface. Pour une silice donnée, le nombre maximum de silanols superficiels dépendra non seulement du nombre d'atomes de silicium par unité de surface, mais également du nombre de groupements hydroxyles susceptibles d'être portés par un atome de silicium. Hormis les ponts siloxanes Si-O-Si, on distingue trois types de groupements silanols de surface (Figure I-6) qui posséderont des réactivités différentes [26], [27].

- ❖ les groupements silanols isolés ou libres, pour lesquels l'atome de silicium forme trois liaisons covalentes avec des atomes d'oxygène de cœur et une quatrième avec un hydroxyle de surface.
- ❖ les groupements silanols vicinaux ou pontant, où deux fonctions hydroxyles liées à des atomes de silicium différents sont suffisamment proches pour interagir par liaisons hydrogène.
- ❖ les groupements silanols géminés, où deux fonctions hydroxyles sont liées à un même atome de silicium. Ils sont alors trop proches pour établir entre eux une liaison hydrogène. Ces silanols sont minoritaires [28]

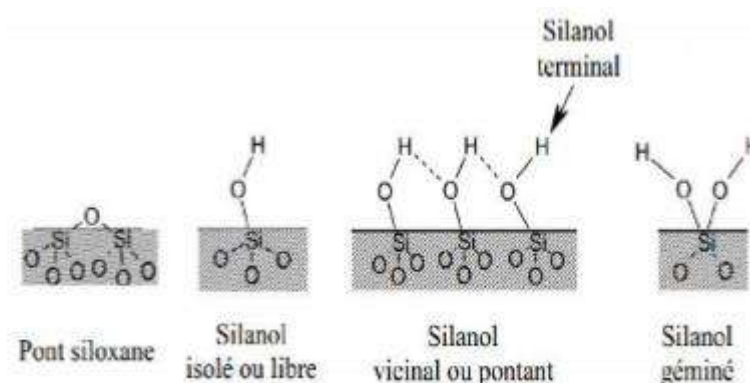


Fig I-6 Différents groupements en surface de la silice

I-9 Fonctionnalisation :

La fonctionnalisation d'une silice consiste en la modification de sa surface par l'introduction d'un groupement organique, afin de modifier de manière contrôlée ses propriétés chimique et physique.

La fonctionnalisation permet de générer de nouveaux matériaux aux propriétés choisies et constitue un enjeu majeur dans de nombreux domaines d'application, comme nous l'expliquerons plus tard.

La surface des silices est constituée de deux formes de silicium : les ponts de siloxane (**Si-O-Si**) et les groupements silanol (**Si-OH**). De par leur caractère hydrophobe et leur faible réactivité, les groupements siloxane sont très peu impliqués dans la réactivité de la silice. Ce sont les groupements silanol qui conditionnent la réactivité de la silice et interviennent dans les procédés de fonctionnalisation de la silice.

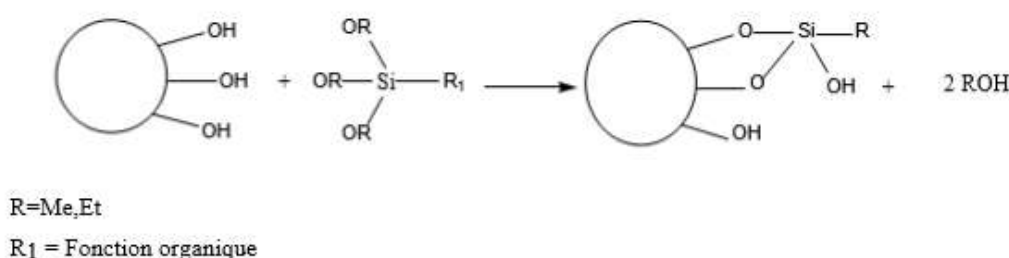


Fig I-7 Modification de la surface de la silice par greffage à partir d'alkoxysilanes

Grâce à cette réactivité et au choix du groupement organique que l'on veut lier à la surface de ces silices, on peut coupler les propriétés physiques de la matrice silicique aux propriétés chimiques spécifiques des molécules organiques choisies. Ainsi cette association permet d'obtenir des matériaux hybrides inorganiques-organiques possédant une certaine stabilité, rigidité, porosité et une réactivité spécifique à des applications recherchées

Cependant, pour répondre à certaines applications (l'adsorption ou la catalyse par exemple), ces matériaux doivent être modifiés (fonctionnalisés) en surface afin de contenir des sites spécifiques d'adsorption, acido-basique ou rédox.

Il existe plusieurs types de modification de surface tels que le greffage ou l'incorporation Al [29], B [30], Cu [31], Il existe aussi l'échange par les métaux de transitions pour effectuer les réactions d'oxydo-réduction [32], [33] ou bien la fonctionnalisation par des molécules organiques qui contiennent des sites acides ou des sites adsorbants(**Figure I-7**).

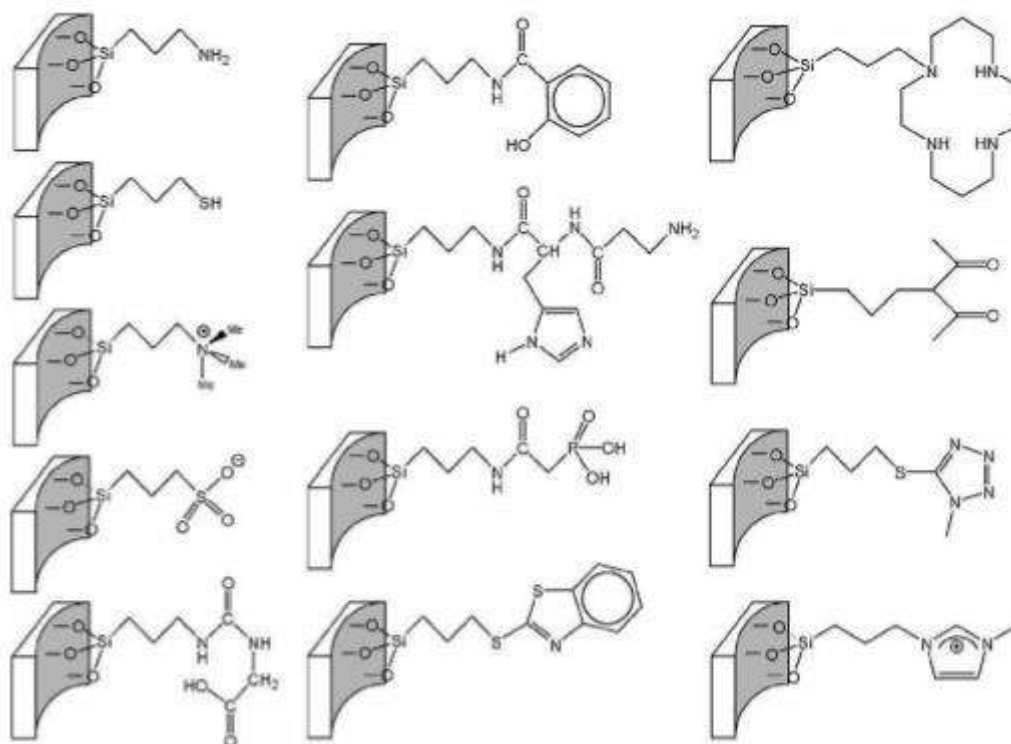


Fig I-8 Quelques exemples sur la fonctionnalisation des matériaux mésoporeux par des groupements organiques [34].

I-10 Propriétés et activités :

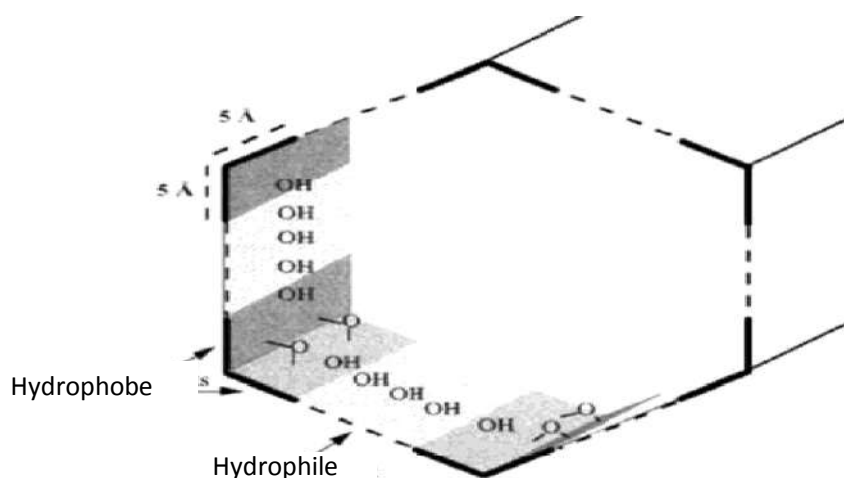
I-10-1 Caractère hydrophobe/hydrophile de la surface :

La surface de la MCM-41 est très différente de la surface des zéolites microporeux. Dans le cas de la MCM-41, la surface intérieure des pores correspond à la section d'un réseau de silice amorphe, et aussi riche en silanol que la surface d'un gel de silice normale.

L'étude de la distribution des groupements silanols et de l'adsorption de l'eau sur les matériaux calcinés a prouvé que l'isotherme d'adsorption de l'eau sur MCM-41 calciné était le type V, suggérant une interaction faible de l'eau avec la surface à basse pression de vapeur [35], et un certain caractère hydrophobe de la surface. Cependant, il a été montré que l'isotherme d'adsorption de l'eau est moyennement réversible à cause de chimisorption de l'eau [36].

La spectroscopie IR montre que des secteurs séparés des groupements silanols d'isolement (hydrophobes) et les groupements silanols adjacents (hydrophiles) sont présents sur la

surface (figure I.6), et que l'hydrolyse des ponts siloxane par l'eau adsorbée a augmenté la concentration des groupements silanols et le caractère hydrophile [37].



FigI-9 distribution des aires hydrophobes hydrophiles dans la MCM-41

I-10-2 Taille des pores :

Les matériaux mésoporeux sont caractérisés par une distribution régulière de leurs pores. La taille finale de ces pores est en relation directe avec la longueur de la chaîne alkyl de l'agent structurant. Depuis les premières communications sur la MCM-41, les plus grands pores peuvent être formés quand des produits organiques auxiliaires sont ajoutés à la préparation. Dans la pratique, l'addition d'huile permet la formation des micelles gonflées qui participent à la formation des mésophases avec une plus grande cellule d'unité. La nature d'huile affecte l'efficacité du gonflement de micelle. Les plus grands pores sont obtenus quand des produits organiques 1,3,5-triméthylbenzène (TMB) sont ajoutés à la préparation comme agent gonflant[5]. [38] ont rapporté qu'on peut obtenir le gonflement par les amines gras. Blin et al. 2000 ont réalisé une expansion remarquable de MCM-41 avec le décane en ajoutant l'huile à la solution d'agent tensioactif. Les copolymères PEO-PPO-PEO triblock laissent former les matériaux mésoporeux avec des pores plus grands que les pores formés par des agents tensio-actifs[39].

I-10-3 Epaisseur de parois :

Les matériaux mésoporeux de type MCM-41 possèdent une paroi amorphe de silice dite épaisseur, résultant d'une polymérisation et d'une polycondensation des espèces silicates en solution. Cette épaisseur qui détermine la stabilité thermique des matériaux mésoporeux peut varier entre 5 Å (1 à 2 tétraèdres de SiO_4 composent la paroi) à 20 Å (5 à 6 tétraèdres) en jouant sur un simple paramètre, l'alcalinité du milieu de synthèse[40].

I-10-4 Stabilité hygrothermique :

Les matériaux mésoporeux tels que la MCM-48 et la MCM-41 ont une faible stabilité hydrothermique dans les solutions aqueuses ou l'eau à des températures élevées. [41] . En se référant au diagramme de diffraction de rayons X de MCM-41 et de MCM-48 calcinés chauffés à 343 et à 373 K respectivement dans l'eau (dans un litre d'eau on met 1 g de solide), ont remarqué que tous les échantillons ont perdu une partie de leurs cristallinités à longue distance une fois chauffés dans l'eau à 343 K pendant 12 heures. Dans ce contexte, les travaux de suggèrent que les échantillons avec des murs épais sont plus résistants au traitement à l'eau.

La composition du réseau inorganique affecte la stabilité hydrothermique des matériaux mésoporeux. Ainsi, il a été montré que la présence de l'aluminium dans le réseau silicaté augmente la stabilité du matériau dans l'eau bouillante [42]. Toutefois, Mokaya et al 2000 ont remarqué que la stabilité du matériau n'augmente pas linéairement avec la concentration d'aluminium [43]. Il a aussi noté qu'un échantillon avec un rapport $\text{Si/Al} = 23$ présente une meilleure stabilité lors du traitement dans l'eau bouillante que des échantillons avec $\text{Si/Al} = 8.5$ ou 41. Cet effet a été attribué à un meilleur effet d'aluminium dans les emplacements extérieurs par comparaison à l'aluminium situé à l'intérieur des murs.

I-11 Applications :**I-11-1 Adsorption et séparation :**

La MCM-41 est l'un des matériaux mésoporeux qui occupe une place unique comme référence pour l'étude de l'adsorption dans les mésopores. La distribution homogène de la taille de pore permet des études plus précises de la physique des phases adsorbées [44]. Les propriétés d'adsorption sont critiques pour des applications dans la séparation. Le contrôle des propriétés du fluide dans le canal ordonné peut développer de nouvelles applications.

En effet, la taille uniforme des pores est un facteur important dans plusieurs méthodes de chromatographie et de séparation. Ainsi il a été proposé l'utilisation des matériaux mésoporeux structurés avec des tensioactifs pour colonne dans : la chromatographie d'exclusion, l'HPLC phase normal [45] la chromatographie en phase gazeuse et l'HPLC énantiosélective [46]. La maîtrise de la structure des matériaux et en particulier de sa morphologie sphérique sont des paramètres déterminants pour les applications réussies en chromatographie [47]. La sélectivité de la taille à l'échelle du nanomètre a pu ouvrir de nouvelles applications dans la séparation de molécules biologiques.

Dans le domaine de matériaux poreux, les MTS (**M**icelle-**T**emplated **S**ilica) devraient concurrencer les matériaux bien établis, comme les zéolites et les gels de silice. Leurs propriétés particulières peuvent ouvrir de nouveaux champs d'application, mais la question qui se pose est si l'amélioration des méthodes par contrôle de la porosité justifie le choix d'un nouveau matériel au lieu du conventionnel. Dans le domaine de stockage d'hydrogène, plusieurs travaux ont été réalisés dans ce domaine changeons les métaux de transitions incorporez pour avoir le meilleur taux d'adsorption [48].

I-11-2 Catalyseurs acides :

L'utilisation des solides mésoporeux comme catalyseur des réactions acide-base nécessite l'insertion d'aluminium dans la structure des MCM-41. Il a été montré que l'aluminium tétraédrique qui est responsable de l'activité catalytique, le reste de la structure permettant une circulation efficace des espèces chimiques transformées et une surface d'échange importante. Dans ce cadre, tous les efforts se sont tournés vers l'augmentation du rapport entre le nombre d'atomes de silicium et le nombre d'atomes d'aluminium dans les MCM. Les chercheurs sont arrivés à un rapport de 2. Le problème de la modification de la structure lors de la calcination a ensuite été abordé ; le nombre d'atomes d'aluminium tétra coordonnés diminuant après calcination.

Les matériaux mésoporeux ont été largement étudiés en ce qui concerne leur utilisation dans des réactions de craquage et d'hydrocraquage. Malheureusement, les inconvénients de la faible acidité et de la basse stabilité hydrothermique des catalyseurs MCM-41 réduisent les avantages de l'accessibilité des pores même pour les grosses molécules. Néanmoins, les catalyseurs MCM-41 montrent une activité substantielle pour les substances encombrantes telles que l'huile de palmier et l'asphaltène[49]. Les silices FSM-16 (**F**olded**S**heets **M**esoporous) sont actives dans la dégradation thermique du polyéthylène en fioul [50]. Pour de petites molécules, telles que 1-butène, n -hexane, n-heptane ou les hydrocarbures cycliques tels que la tétraline et la décaline, l'activité de MCM-41 est très inférieure à celle de la zéolite bêta, et comparable à celle des aluminosilicates amorphes [51]. L'Al-MCM-41 exhibe une meilleure activité dans les réactions de Diels-Alder pour les grosses molécules organiques comparées aux zéolites ZSM-5 et HY [52]. Dans la réaction du cyclopentadiène avec le crotonaldéhyde, MCM-41 greffé par l'isopropoxide d'aluminium montre l'activité la plus élevée comparée à Al-MCM-41 préparé par la méthode directe.

I-11-3 Catalyseurs basiques :

La condensation de Knoevenagel peut se faire par l'utilisation de la MCM-41 non calcinée [53]. La réaction de Michael [54] et de Claisen-Schmidt [55] sont catalysées soit par des amines ou par des solides tels que $\text{HDTMA}^+@\text{Si-MCM-41}$ et Al-MCM-41 après la neutralisation de la charge négative par Na^+ et Cs^+ .

I-11-4 Catalyseurs redox :

Il y a de nombreux rapports dans la littérature au sujet des réactions redox sur les matériaux mésoporeux modifiés. Dans beaucoup des cas, c'est très difficile d'évaluer la performance de tels matériaux, parce que les conditions de réaction ne sont souvent pas comparables.

Les Ti-zéolites, tels que TS-1, les TS-2 et le Ti- β , sont d'efficaces catalyseurs dans l'oxydation d'une variété de composés organiques [56], de tels matériaux sont connus depuis le début des années 80. Les matériaux mésoporeux contenant le titane aussi bien que ceux modifiés avec les métaux de transition tels que Zr, V, Cr, Mg, Fe et Cu sont des catalyseurs d'oxydation prometteurs. Ti-MCM-41 a été très tôt étudié en tant qu'un catalyseur d'oxydation sélective, de tels matériaux mésoporeux présentent l'avantage clair d'un grand système de pore permettant l'oxydation d'un plus grand nombre d'hydrocarbures.

Les catalyseurs Fe/SBA-15 calcinés dans lesquels seulement une faible quantité de Fe^{3+} octaédrique est détectée montrent une bonne sélectivité dans les réactions d'oxydation des alcanes, des alcènes et des arènes avec H_2O_2 comme oxydant [57]. Les Mn-MCM-41, préparés par la méthode d'échange ionique de tensioactif, montrent une activité élevée pour l'époxydation du stilbène [58].

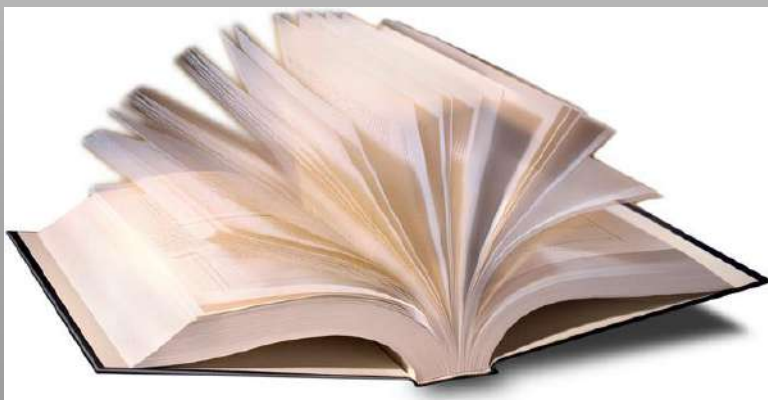
Co-MCM-41 et Ni-MCM-41 sont actifs dans l'oxydation du benzène ou l'oxydation du styrène en phase liquide pour donner le phénol ou l'aldéhyde benzoïque respectivement avec du H_2O_2 comme oxydant [59]. La déshydrogénation oxydante (ODH) des alcanes pour obtenir les alcènes par V-MCM-41 a été aussi rapportée [60].

I-11-5 Comme support catalytique :

L'idée ici est de fonctionnaliser la MCM-41 avec une molécule organique; ainsi, la mobilité des espèces chimiques est grandement facilitée, et la surface de réaction devient bien plus importante. Par exemple, les hétéropolyacides comme $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ qui ont des sites très acides mais une surface interne faible, peuvent être insérés dans MCM-41, ils se dispersent alors dans tout le matériau et il en résulte une très grande réactivité. Ainsi par exemple, les réactions d'alkylation des groupements phénols par des oléfines sont beaucoup plus rapides avec un tel matériau qu'avec le HPA pur, et même qu'avec H_2SO_4 . Un tel procédé permet aussi d'augmenter la sélectivité des réactions ainsi catalysées. MCM-41 est aussi exploité en tant que support catalytique pour différents types d'application en greffant des entités actives à partir des métaux nobles [61].

Chapitre II

Techniques d'analyse



II. 1. Caractérisation des échantillons

Il est bien évident de caractériser la structure et la texture des solides synthétisés par différents techniques tels que la diffraction des rayons X, dispersif fluorescence X (XRF), IR, et le microscope électronique à balayage ainsi d'autre technique d'analyse comme absorption atomique et ICP pour éclaircir les côtés sombres de ces matériaux tel que leur mécanisme de synthèse et de nous permettre de développer ces matériaux mésoporeux pour les applications.

II-2 Diffraction des rayons-X

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

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad \text{Eq (1)}$$

Tel que

1. $d_{hkl}(\text{\AA})$: représente la distance inter réticulaire d'un faisceau.
2. hkl : se rapportent aux indices de Miller du plan considéré et désignent la direction considérée dans le cristal.
3. θ : demi-angle de diffraction (moitié de l'angle faisceau incident – faisceau diffracté).
4. n : ordre de réflexion (nombre entier).
5. λ : longueur d'onde de la raie du cuivre (1,54 Å).

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

L'identification des phases cristallines par diffraction des rayons-X est rendu possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans

d'empilement ou plans réticulaires. Cette distance, entre les plans réticulaires est nommée distance inter réticulaire ou d_{hkl} . [31].

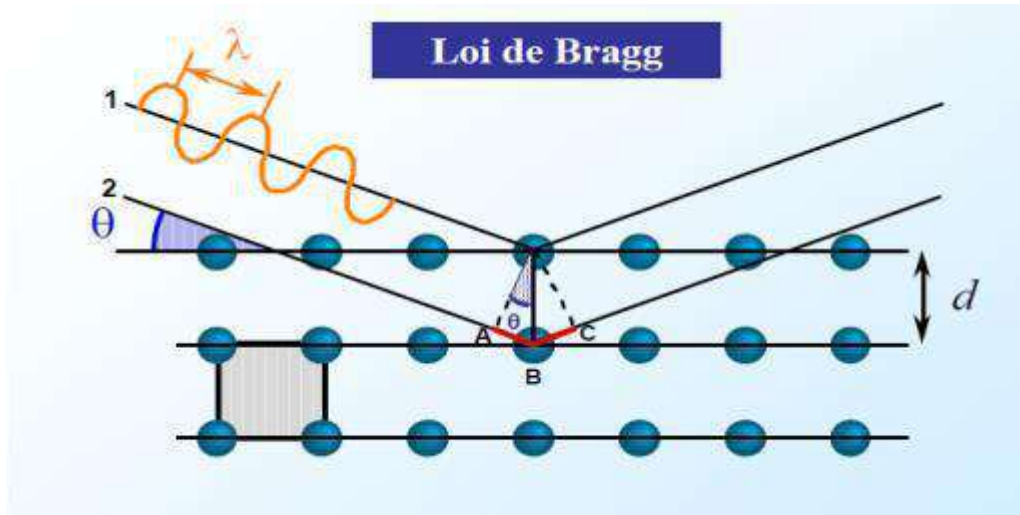


Fig II-1 Principe de la loi de Bragg [11].

L'épaisseur des parois silicatées (b_p) est exprimée par la relation suivante :

$$b_p = a_o - D_p \quad \text{Eq (2)}$$

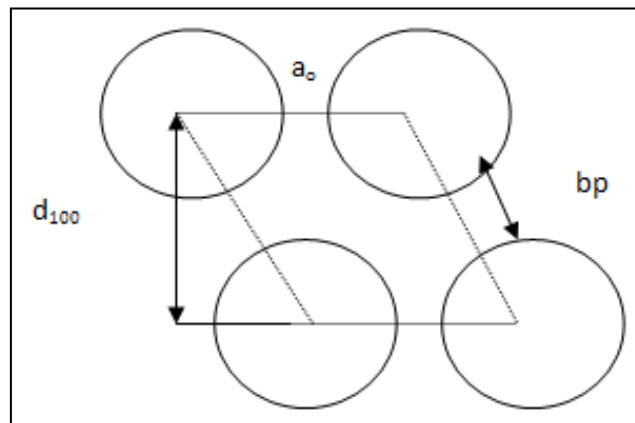


Fig II-2 Représentation schématique de l'arrangement hexagonal des canaux de MCM-41. [31].

1. d_{100} = Distance inter réticulaire.
2. a_o = Paramètre de maille.
3. b_p = Epaisseur des parois

II-3 Dispersif fluorescence X (XRF)

Dans un analyseur FRX l'échantillon est bombardé par des rayons X. Ceci produit l'émission d'électrons, de rayons X du bremsstrahlung et de raies caractéristiques de rayons X

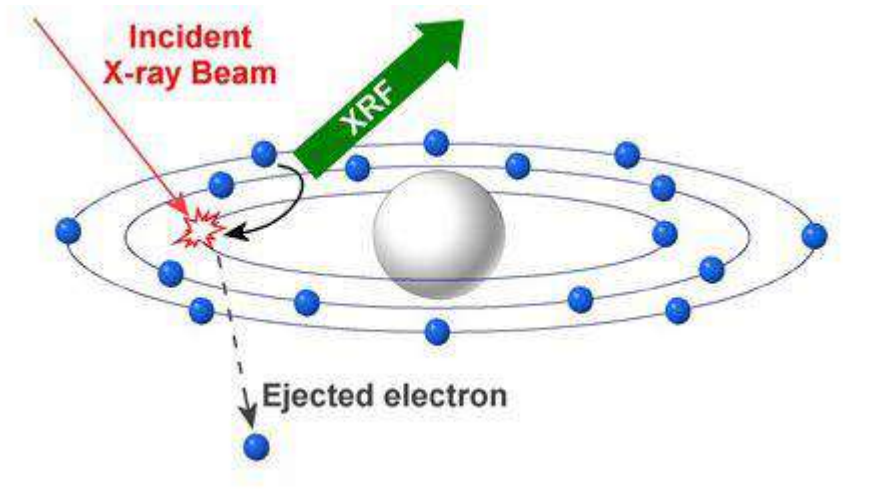


Fig II-3 Représentation schématique de principe de XRF [11].

Certains rayons X interagissent avec les électrons des couches K et L dans l'échantillon ce qui provoque leur éjection. Les trous créés dans la couche K (ou L) sont immédiatement remplis par les électrons tombant des couches externes L, M ou N. Chaque transition électronique émet un rayon X caractéristique (photon de fluorescence) dont l'énergie est égale à la différence d'énergie entre deux couches d'un élément particulier. [11].



Figure II-4Appareil d'analyse XRF

II-4 La spectroscopie Infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier est une des méthodes les plus couramment utilisées pour l'identification des groupements fonctionnelles des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles.

Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Dans cette technique, les énergies mises en jeu sont principalement les énergies vibrationnelles. Pour qu'une vibration donne lieu à une absorption, elle doit posséder un moment dipolaire permanent. L'intensité absorbée est d'autant plus grande que la variation du moment dipolaire est grande. Cette analyse permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans un matériau.

Les vibrations moléculaires absorbant un rayonnement IR sont classées en deux catégories. Il existe les vibrations d'élongation (symétriques et asymétriques) et les vibrations de déformation angulaire (rotation, cisaillement, balancement et torsion). [11].



Fig. II-5Appareil d'analyse IR.

II-5 Absorption atomique(AAS)

La méthode de spectrométrie d'absorption atomique est la méthode d'analyse élémentaire la plus utilisée en chimie analytique dans l'analyse des solutions pour l'identification d'une trentaine d'éléments. Le domaine d'application le plus fréquent reste celui des dosages des traces, qui regroupent de manière courante l'analyse des eaux, des aliments, des médicaments [25].

Le principe de la méthodes étant fondé sur l'aptitude des atomes à absorber la lumière reçue lors du passage de leur électrons de valence de l'état fondamental à des niveaux d'énergie plus élevés [62].

II 5-1-Appareillage :

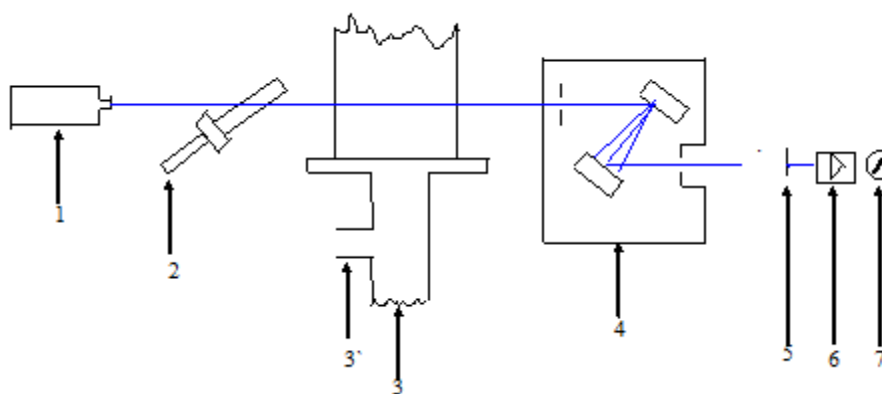


Figure II-6 : Schéma d'un spectromètre d'absorption atomique [63].

Une lampe à cathode creuse (1) émet le spectre de l'élément à doser. Cette radiation est modulée avant de traverser la vapeur atomique (2) provenant de l'échantillon pulvérisé par un pulvérisateur (nébuliseur) (3'), lorsque le faisceau lumineux traverse la flamme (3) où elle est partiellement absorbée par les atomes de l'élément déterminé (vapeur atomique) l'intensité I_0 du faisceau est réduite à I . Après la séparation d'une raie caractéristique de la radiation modulée, elle est isolée par un monochromateur (4) et envoyée à un détecteur où I_0 et I sont détectées (5), le signal émis par ce dernier est transmis à un amplificateur (6) qui permet de connaître la valeur de l'intensité avant et après l'absorption, où raccordé à la fréquence de modulation seul le signal dû à la radiation provenant de la source est amplifiée, puis un dispositif électronique transforme les intensités mesurées et indique l'extinction (7).

**FigII-7** Spectrophotomètre d'absorption atomique

On mesure l'intensité transmise avec échantillon, I , sans échantillon (solvant seul), I_0 et on définit les grandeurs suivantes :

La transmittance $T = I / I_0$ **Eq (3)**

Le pourcentage de transmission : $\%T = 100 (I / I_0)$ **Eq (4)**

Le pourcentage d'absorption : $\%A = 100 - \%T$ **Eq (5)**

L'absorbance: $A = \log (I / I_0)$ **Eq (6)**

L'absorbance est la grandeur la plus utile puisqu'elle est proportionnelle à la concentration en espèce absorbante dans le domaine de validité de la loi de Beer-Lambert :

$$A = KLC \quad \text{Eq (7)}$$

K est le coefficient d'absorption qui est une constante pour une espèce absorbante et une transition données, L est la longueur du trajet optique dans la zone où se trouve l'espèce

absorbante (longueur de la flamme ou du four en graphite) et **C** la concentration en espèce absorbante.

Avantages

- La simplicité d'emploi,
- la sensibilité des mesures,
- L'efficacité des résultats
- La grande précision et la rapidité. [64].

Inconvénients

- Un mauvais étalonnage peut introduire des erreurs dans les résultats.
- L'utilisation seulement pour l'analyse quantitative.
- L'élément à doser doit être sous forme des solutions.

L'analyse de chaque élément nécessite une lampe cathodique special [65].

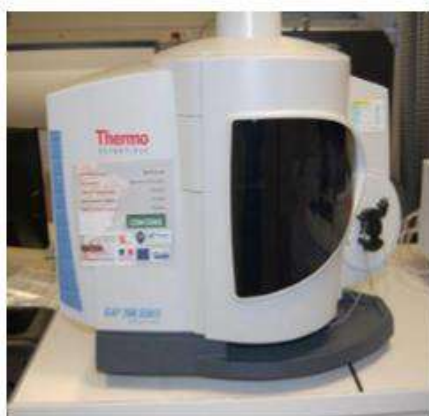
II. 6 Spectrophotométrie de plasma à couplage inductif (ICP)

La spectroscopie de plasma à couplage inductif est une technique qui fait appel aux phénomènes d'émission atomique dont la source d'atomes est un plasma d'argon. A haute température, il se forme au sein de l'argon un mélange d'atomes et de particules chargés suivant un équilibre.

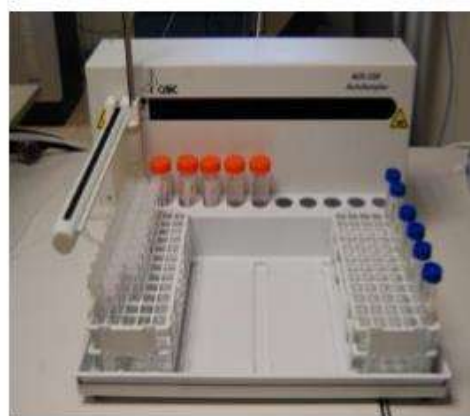
Le plasma est produit par voie inductive par une génératrice haute fréquence. Sa température varie entre 6 000 et 8 000°C. Les éléments recherchés sont introduits dans le plasma et transformés en vapeur atomique et éventuellement ionique par excitation lors de leur collision avec les éléments constitutifs du plasma.

Cette technique a utilisé dans un champ d'application plus large que les autres techniques d'analyses mais son pouvoir de détection est plus faible. La haute température du plasma permet de limiter les interférences de matrices et de ce fait l'ICP peut être très largement employée pour la recherche des métaux lourds.

On parle d'ICP-optique ou ICP-AES [66]. ICP atomic emission spectrometry). [31].



(a)

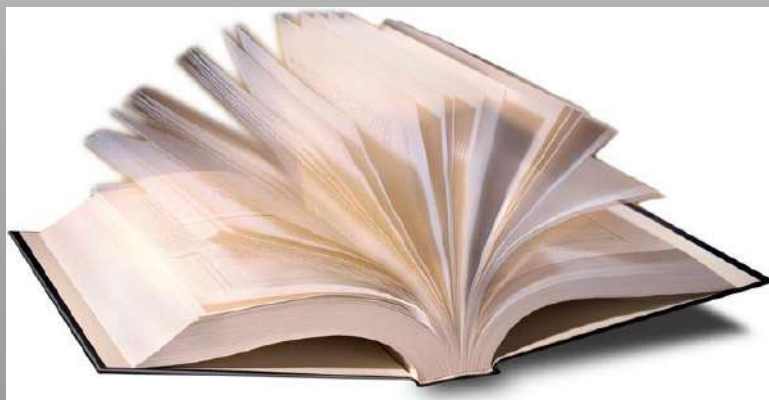


(b)

Fig. II.8. (a et b). Double visée (axiale et radiale) Kit d'introduction téflon pour l'analyse de solutions à base d'HF. [31].

Chapitre III

Partie expérimentale



III-1 Introduction :

L'enveloppe du bâtiment joue un rôle de séparation thermique entre l'ambiance intérieur et extérieure. Elle intervient comme un stockage de la chaleur dans le bâtiment et comme distributeur de cette dernière à l'air libre. Les briques parmi les éléments plus importants dans le domaine de la construction. La fabrication des briques est passée par plusieurs étapes de développement dont la première est la brique crue, puis la brique cuite, enfin la brique stabilisée. La technologie actuelle permet de réaliser plusieurs types de briques avec des performances supplémentaires pour différentes destinations (Brique de verre, brique cellulaire, brique monobloc ...etc.).

La brique est un matériau de construction qui est fabriqué en portant une petite quantité d'argile, préalablement mise en forme, à une température appropriée- la température de frittage. Les particules d'argile commencent alors à fondre et s'agglomèrent pour former une masse à caractère pierreux. Après la cuisson, la brique conserve une certaine porosité, qui lui confère d'ailleurs des propriétés spécifiques et la distingue des autres matériaux de construction.

**Fig : III-1 Briqueterie –Sidi Issa****Fig : III-2 localisation de briqueterie -Sidi Issa-
Saida Algérie**

Alors notre travail est basé sur cette matière de construction qui est la brique spécialement les déchets de brique afin de le valorisés et pour la synthèse d'un nouveau matériau mésoporeux comme MCM-41.

III -2 Extraction de silice :

Afin d'extraire la Si pour synthétiser une MCM-41 à partir de déchets des briques. On choisit le processus de fusion alcaline à 550°C qui consiste à mélanger une quantité de déchet de brique usé avec une quantité appropriée d'hydroxyde de sodium. Le mélange de fusion alcaline obtenue a été brouillé et refroidi à la température ambiante puis mélangé avec de l'eau distillé et ensuite mis sous agitation pendant plusieurs heures à température ambiante. Deux phases ont été obtenues après centrifugation pour chaque suspension. Une phase solide qui est appelée résidus et une phase liquide appelée surnageant.

III-3 Synthèse de MCM-41 :

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

- Hydroxyde de sodium NaOH 98% (Ridel-Dehean)
- Cétyltriméthylammonium bromure (C₁₉H₄₂NBr ; CTABr, Aldrich ; 99%) comme tensio-actif.
- Ammoniac (NH₃, 25%).
- Eau distillée avec différent rapports 1/6, 1/4 et 1/8
- Acide sulfurique (H₂SO₄, 98 %).

La synthèse du MCM-41 est effectuée en milieu basique à partir d'une solution aqueuse contenant : le tensioactif cationique, et la source de silice de différent rapport du filtrat extracté (1/4, 1/8 et 1.6) celle-ci est réalisée en trois étapes :

- Dissolution de CTABr dans l'eau distillée.
- L'addition goutte à goutte de surnageant au mélange précédant poursuivi de quelque goutte d'ammoniaque jusqu'à l'obtention d'une brusque précipitation des espèces silicique, le gel obtenu est ensuite placé dans l'étuve à 100°C pendant 48h.
- La suspension contenant la mésophase est refroidie, le solide blanc filtré sur Buchner et lavé abondamment à l'eau distillée. Le solide est encore séché à l'étuve.

Remarque : La même procédure de la synthèse du MCM-41 suivi pour les autres rapports à savoir (1/4 et 1/8). et les résultats sera expliquée en détails dans le prochain chapitre.

III-4 Fonctionnalisation de nanomatériaux par un groupement organique :

III -4-1 Introduction :

Les silices mésoporeux sont des supports de choix pour y introduire des groupements organiques fonctionnels grâce à leurs taille de pore, surface spécifique et leur volume poreux. la modification de ces mésoporeux permet d'adapter les propriétés de surface on vu de nombreuses applications telles que la catalyse [67], l'élimination des métaux lourds.

La fonctionnalisation de la surface des mésoporeux par des groupements organiques peut être réalisée suivant deux méthodes : [68].

III-4-2 fonctionnalisation post-syntheses:

Cette méthode est une réaction de silanisation qui fait greffait les silanole de surface (Si-OH) un compose organique soit organo-silane est une chaine carbonée terminie par un groupement heydrophope (-CH₃ , CF₃ ,phynille , SH ... ect) Ou hydrophile(NH₂). [69].

III-4-3 Fonctionnalisation par co-condensation:

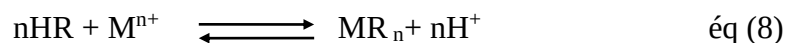
C'est une voie direct de griffage des mésoporeux. C'est une méthode qui permet de sarmenté la rectification de greffage post-synthèse comme la limitation on nombres de silanole réactive et les problèmes de diffusion de griffant. Cette fonctionnalisation présent l'avantage par rapport au griffage post-synthèse qui permet d'évité le problème de blocage des pores et elle présent aussi des inconvenient comme il est impossible d'elliméni la gent structurant pour libéré la porosité du matériau par calcination [70].[75].

Les premiers travaux dans ce cadre on été réalisée par les chercheurs de mobil on 1992 [69] ils ont griffet le triméthylechlorosilane TMS dans les pores des mésoporeux comme MCM-41 d'autre équipe (Zhao et all) on réalisée des réactions de sililation sur les MCM-41 par TMS afin de couvrir la surface de matériaux par ailleurs (Anwarder et all) ils ont réussi à griffer MCM-41 on utilisant l'hexaméthéylsilazane. [71].

L'objectif de notre travail est de fonctionnaliser notre MCM-41 on utilisant le griffage post-synthèse par un groupement azoté afin de rendre le matériau hydrophobe, le griffage à donc été réalisée sur notre MCM-41 (1/4 1/6 et 1/8) calciné et non calciné.

Notre choix de griffant utilisée dans notre travail est diphényl-thiocarbazone appelé la dithizone (H₂DZ) qui est très efficace pour extraire les métaux lourds. (Zn, Fe, Cu,.....)

III-4-4 La dithizone :



Sont appelés les chélates

L'équilibre d'extraction dépend du pH de la solution aqueuse. Les liaisons de coordinence sont dues en générale aux hétéroatomes (S, O, N). Les solubilités sont souvent importantes dans les solvants inertes, leurs composés avec des ions minéraux sont souvent aussi plus solubles dans les solvants organiques que dans l'eau. . [72].

La dithizone (diphényl-thiocarbazone) que nous symboliserons par H₂Dz, présente certains avantages par rapport aux autres chélatants :

- ✓ Grande capacité extractive,
- ✓ Valeur de la constante de dissociation élevée,
- ✓ Très faible agrégation en phase organique.

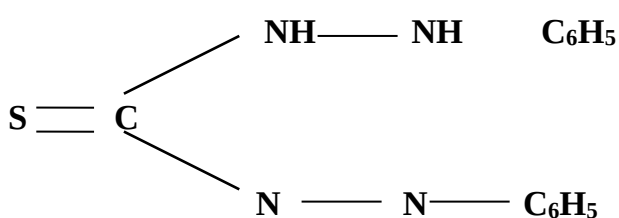


Fig III-2 : Schéma pour une molécule de dithizone H₂DZ

C'est aussi un réactif très utilisé pour la purification, même lorsque les impuretés sont à l'état de traces.

On peut parfois purifier les réactifs par agitation avec la dithizone. Par exemple l'eau distillée peut être purifiée par le peu de dithizone restant en solution aqueuse et retirée au moyen d'un solvant organique [72].

Elle est très sélective de l'élément recherché. En changeant le pH de formation du complexe, on peut augmenter fortement la sélectivité.

III-4-5 Mode opératoire du griffage :

Le griffage se fait en deux étapes principales :

La première étape est pour 2g de notre matériau mésoporeux synthétisé on l'introduit dans 100ml de toluène après avec 2ml de solution de H_2DZ (de concentration 10^{-4} M) plus une agitation jusqu'à dessèchement total à $60^\circ C$, La deuxième étape est lavage avec toluène et éthanol après l'eau distillée 3 fois. Séchage à $60^\circ C$ après broyage pour avoir le matériau griffé. , les résultats seront discutés dans le prochain chapitre.

III-5 Application sur la boue de Ghazaouet :

III-5-1 Introduction :

En Algérie, la gestion des déchets lixiviats issus des opérations de raffinage du zinc par voie humide est encore mal maîtrisée par absence de traitement de valorisation. Ils sont constitués par des particules métalliques solides insolubles sous forme de boues industrielles comportant une composition diversifiée en éléments chimiques à des proportions variables dont les plus importants sont le zinc, le cuivre le cadmium et le fer. La gestion par stockage a pour conséquences non seulement la formation de sites potentiels de pollution de l'environnement naturel mais une perte en éléments métalliques particulièrement en zinc sous forme de complexes ferrites de zinc jusqu'à plus de 20%. Des portions de boues ont été prélevées des différents sites de stockage et ont fait l'objet d'analyses physico – chimiques : composition chimique, essais de mise en solution, récupération du zinc par différentes méthodes d'extraction et adsorption des matériaux synthétisés.

Donc l'objectif de notre travail est de récupérer la quantité du zinc (boue) par technique chimique telle que l'extraction sol-liq. Alors la procédure qu'il faut préparer la phase solide (adsorbant) et la phase liquide (boue).

Pour la phase solide (matériau mésoporeux) est déjà préparé et citée dans le chapitre précédent.

III-5-2 preparation de la phase liquide (boue) :

L'entreprise de métallurgie de transformation de métaux non ferreux M.E.T.A.N.O.F de Ghazaouet implantée dans la wilaya de TLEMCEM, est entrée en production du Zinc à partir du minerai de sulfure de Zinc (ZnS) elle produit aussi le cuivre, ainsi que l'acide sulfurique (H_2SO_4), le zamak 3 , le zamak 5 (alliage zinc-aluminium) et le cadmium.

La production du Zinc passe par plusieurs opérations telle que :

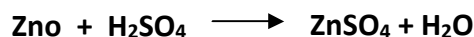
➤ Grillage :

- Le sulfure de Zinc est transformé en oxyde dans un four de grillage par une réaction entre l'air et le produit (ZnS).



Il résulte aussi dans le four la formation des gaz sulfureux chaud, le concentré grillé (ZnO) part pour subir la lixiviation

Lixiviation : Le concentré grillé est dissout avec l'acide sulfurique, puis purifié.



(Filtration, décantation) par des filtres pour donner le produit de lixiviation et le résidu de lixiviation

Le résidu de lixiviation (RL) est un rejet sous forme de boue qui l'objet d'étude de notre projet de thèse.

➤ Electrolyse :

Le produit de lixiviation est envoyé pour y subir une électrolyse, le Zinc se dépose sur les cathodes.

III-5-3 Echantillonnage :

Lorsqu'on doit analyser un lot important de matières plus ou moins hétérogènes, il est nécessaire de constituer un échantillon qui présente la composition moyenne.

Afin de préparer un échantillon, on verse l'échantillon bien réparti sur une surface poli sous forme d'une couche mince. On divise le disque obtenu en plusieurs carrés.

On prélève de l'échantillon analytique à l'aide d'une spatule, un peu de substance de chaque carré jusqu'à l'obtention de la masse voulue

III-5-4 Analyse qualitative de l'échantillon :

L'échantillon à analyser est la boue rejetée au niveau du filtre rotatif de l'unité d'électrolyse du Zinc de GHAZAOUET.

L'analyse de la boue qui a été faite au niveau du laboratoire de cristallographie de l'université technologique de LILLE, a révélé par le diffractomètre des rayons X la présence des ions : Ni^{2+} , Cu^{2+} , K^+ , Na^+ , Zn^{2+} , Fe^{2+} (Annexe 2) et confirmée par la méthode d'émission atomique (spectrographe d'émission) effectuée au laboratoire central de l'unité d'électrolyse du Zinc de GHAZAOUET AL-Zinc.

Éléments	K	Cu	Cd	Fe	Zn
% massique	0.075	1.06	0.17	25.26	22.35

Tableau III-1 : Pourcentage massique de la boue de Ghazaouet.

III-5-5 Mise en solution :

On prend 1 gramme de boue pulvérisé qu'on lui ajoute 21 ml d'acide chlorhydrique (HCL) et 7ml d'acide nitrique (HNO_3) puis on chauffe jusqu'à dessèchement complet. On reprend l'opération mais cette fois en utilisant 10ml de (HCL) 5M et 50 ml d'eau distillée on fait bouillir le tout puis on filtre.

Le filtrat une fois recueilli on lui ajoute 10ml de HCL puis on jauge jusqu'à 100ml avec l'eau distillée on obtient une solution de boue jaunâtre de concentration 10g/l

III-6 : paramètres de l'extraction du Zinc :

Dans le but d'optimiser les conditions en faveur d'une meilleure adsorption du zinc sur 2 types MCM griffée (calcinée et non calcinée), nous avons étudié, l'effet de paramètres sur le processus l'adsorption à savoir : le pH, et la masse de l'argile, ainsi le temps d'agitation.

III-6-1 - Effet de pH :

Le pH est un facteur très important dans le processus d'adsorption des métaux lourds en solutions aqueuses. Dans une série de flacons, des suspensions d'une matrice dans des solutions de polluant à 10 g/L et à des pH compris entre 2 et 6 pour le zinc, il a été mis sous agitation avec le nanomatériau qui contient le ligand pendant 15 minutes, une fois l'agitation terminée les solutions sont filtrées. Les filtrats sont ensuite analysés par spectroscopie d'absorption atomique (A.A.S)

III-6-2-Effet de temps d'agitation

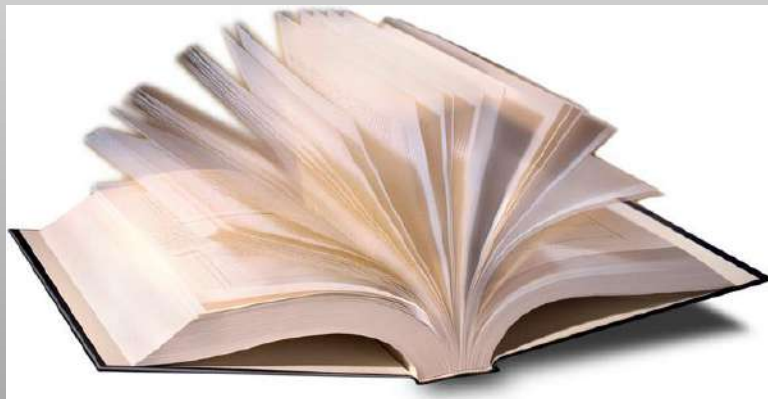
Après l'optimisation du pH on a varié le temps d'agitation entre 5 min et 60 min puis on a travaillé dans les mêmes conditions opératoires de l'effet pH.

III-6-3- Effet de la masse de nanomatériaux:

Dans cette partie de notre travail on a fait varier la masse de nanomatériaux (0.05g, 0.1g et 0.2g). L'adsorption a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires précédentes. Les résultats sont détaillés dans le chapitre résultats et discussions.

Chapitre IV

Résultats et discussion



IV-1 Introduction:

Nous avons pu mettre en œuvre différentes méthodes physico-chimiques pour caractériser nos échantillons. Ces techniques sont les suivantes : la diffraction des rayons X (DRX), fluorescence des rayons X (XRF), la spectroscopie infra-rouge (IR), la spectroscopie d'absorption atomique (AAS), Spectrophotométrie de plasma à couplage inductif (ICP), l'analyse thermogravimétrique (ATG).

IV-2 résultats de rayons X :**Tableau IV-1: composition chimique des déchets de brique usée par XRF**

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	PAF
Wt.% (Br)	56.20	18.47	8.80	5.44	3.21	2.03	5.85

IV-3 Composition chimique de surnageant de déchets de brique usé :

Selon la composition chimique de surnageant de déchets de brique usé déterminé par spectroscopie par torche à plasma (ICP) (Tableau IV 3), on remarque que la quantité de silicium dans le surnageant de déchets de brique usé est importante. La concentration de silicium trouver dans le cas de déchets de brique usé est d'environ 7730mg/l qui est bien plus élevé .En revanche la quantité d'aluminium extraite de déchets de brique usé d'environ 473mg/l est nettement inférieure. En se référant aux résultats précédents le déchet de brique usé est plus riche en silice et on alluminium

	Al		Si		Na		Fe	
	Conc (Samp)	RSD (Conc)	Conc (Samp)	RSD (Conc)	Conc (Samp)	RSD (Conc)	Conc (Samp)	RSD (Conc)
1:4	483	5,1	10100	0,6	73100	0,7	6,68	0,3
1:6	473	1,3	7730	0,8	57500	0,9	5,16	1,1
1:8	283	3,5	5515	0,4	39000	0,3	1,99	0,7

Tableau. IV.2.Composition chimique de surnageant de déchet de brique usé.

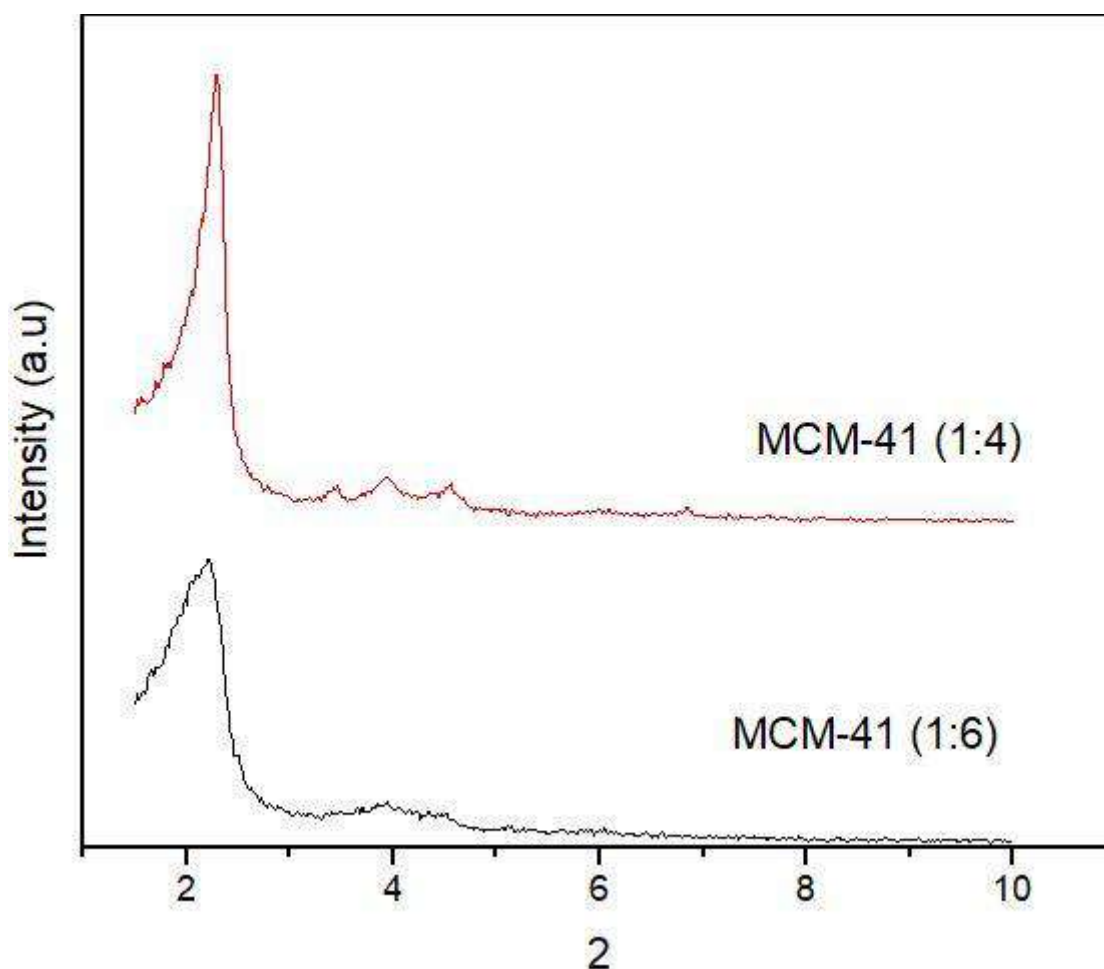
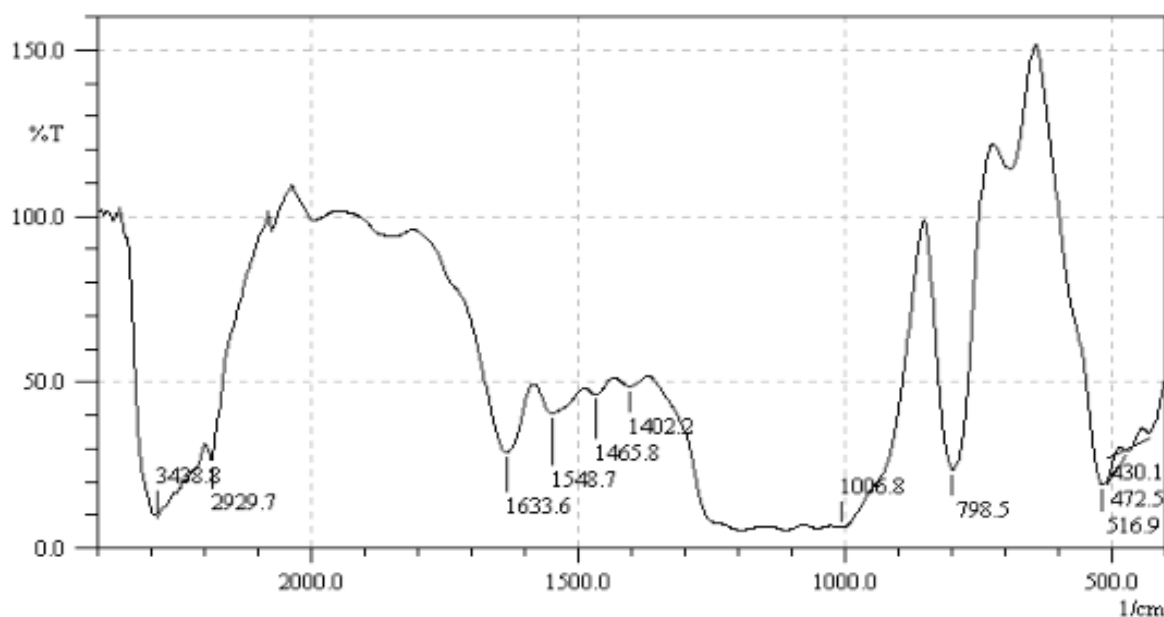
IV. 4. Diffraction des rayons X des nanomatériaux issus de déchet de brique usé :

Fig IV-1 Spectre DRX du nanomatériau MCM-41 non calciné.

Les résultats de spectre de diffraction de rayon X du nanomatériau synthétisé du déchet de brique usagé présentent les mêmes réflexions caractéristiques d'une MCM-41 [5]. Le spectre de diffraction de rayon X de la MCM-41 est représenté dans la (Figure IV-1). Selon $2^\circ < 2\theta < 10^\circ$ les phases caractéristiques d'une MCM-41 de symétrie hexagonale sont obtenues. L'apparition des réflexions (110) et (200) témoignent de leurs meilleures cristallinités pour le MCM-41 synthétisé avec le rapport 1/4 plus que le MCM-41 synthétisé avec le rapport 1/6. Cette bonne cristallinité peut être aussi déduite de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic le plus intense (100), plus sa valeur est petite plus la cristallinité est bonne [73]. Le nanocomposite issu de brique usagé présente une faible valeur de FWHM vaut 0.744° .

IV-5 Spectroscopie Infrarouge par transformée de Fourier (IRTF) :

**Fig IV-2 Spectre IR du nanomatériau MCM-41 rapport calciné (C)**

Le spectre IRTF du nanomatériau MCM-41 illustré ci-dessus (Figure IV-2) présente des bandes caractéristiques du réseau silicaté entre 400 et 4000 cm^{-1} , la bande large située vers 3438.8 cm^{-1} attribuée au groupement fonctionnel ($-\text{OH}$) de l'eau physisorbée et aux modes de vibrations d'élongation de la surface des groupements silanol (Si-OH).

Le mode de vibrations de déformation des molécules d'eau adsorbées provoquent ainsi l'apparition d'une bande moyenne vers 1633.6 cm^{-1} . Les bandes observées à 1006-1280 cm^{-1} correspondent à la vibration d'élongation asymétrique des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al , la bande d'absorption localisée entre 430 et 517 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation des liaisons Si-O et Al-O [74].

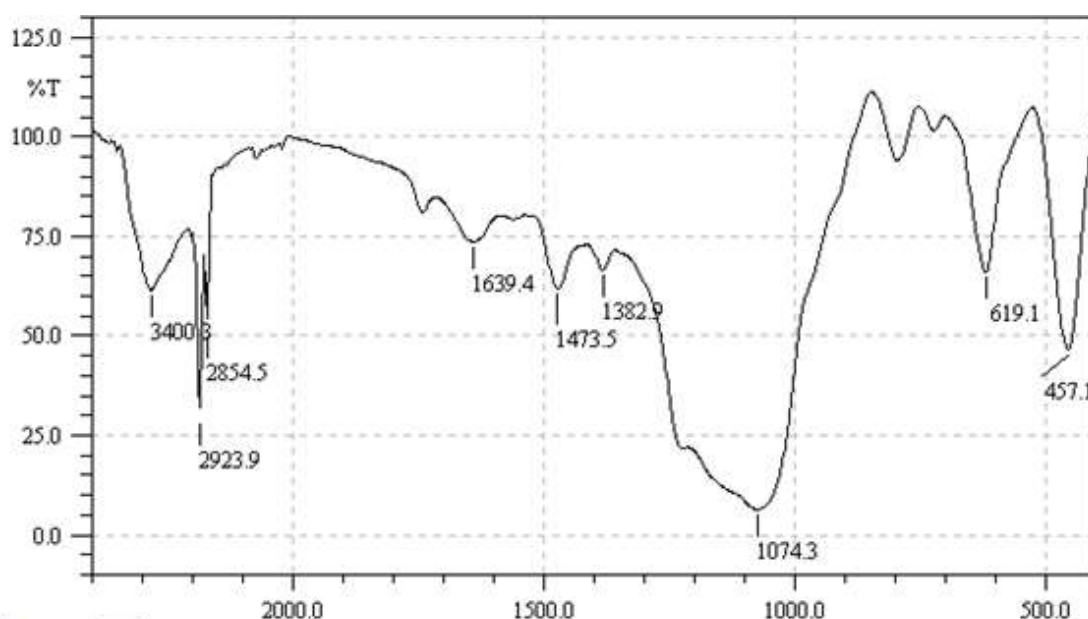


Fig IV-3 Spectre IR du nanomatériau MCM-41 rapport non calciné (NC)

De plus, le spectre IR du nanomatériau MCM-41 non calciné (NC) indiqué dans la (Figure IV-3) présente les même bandes que celles du nanomatériau calciné plus l'apparition des nouvelles bandes de CH aliphatique attribuant au tensio-actif cetyltrimethylammonium de bromure. Les groupes alkyl donnent une absorption intense dans la région 2923.9 cm^{-1} et 2854.5 cm^{-1} , elle est liée à la vibration d'élongation de la liaison C-H des molécules tensioactif. La bande forte et intense vers 1475.4 cm^{-1} correspond à la déformation angulaire.

Après on a fait le griffage a notre matériaux méso-poreux avec le H_2DZ (Annexe 3) qui donne un nouveau matériau griffée alors la caractérisation de ce nouveaux matériaux par différent technique d'analyse comme Spectroscopie Infrarouge par transformée de Fourier (IRTF) et l'analyse thermogravimétrique (ATG) est données dans les prochain figures(FigIV-4).

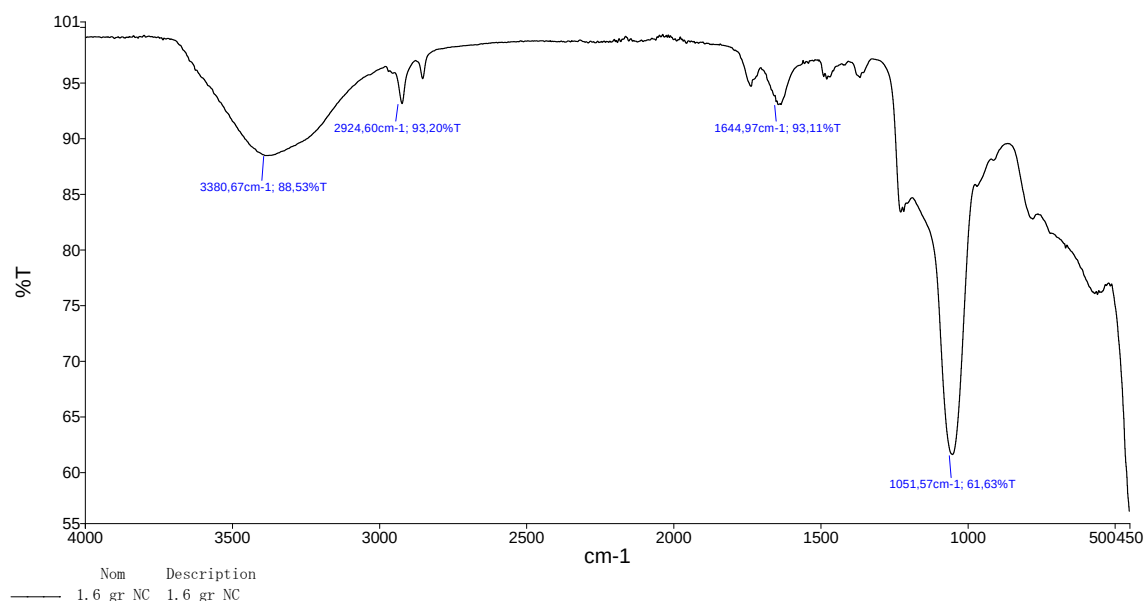


Fig IV-4 Spectre IR du nanomatériau MCM-41-H2DZ non calciné (NC)

le spectre IR du nanomatériau MCM-41griffée (1/6) non calciné (NC) présente des bandes caractéristiques du réseau silicaté entre 450 et 4000 cm^{-1} , la bande 1051.57 cm^{-1} correspond à la vibration des liaisons (Si-O-Si), la bande 1644.97 cm^{-1} indique le groupement (C=S), Le group alkyl donnent une absorption intense dans la région 2924.6 cm^{-1} , elle est liée à la vibration d'élongation de la liaison C-H des molécules tensioactif, la bande large située vers 3338.67 cm^{-1} attribuée au groupement fonctionnel (-OH) de l'eau physisorbée et aux modes de vibrations d'élongation de la surface des groupements silanols (Si-OH).

IV-6- L'analyse thermogravimétrique (ATG).

Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées afin de déterminer la valeur de reprise en eau (humidité de l'air) de matériaux après greffage, sachant que les échantillons ont été stockés de la même manière, et la même durée. Donc les résultats sont donnés par une figure (**Fig IV-5**) :

La première zone jusqu'à 150 °C environ correspondant à la déshydratation et plus généralement à la désorption du solvant physisorbés à la surface de l'échantillon.

La seconde zone 200 à 600 °C montre la combustion des composants organiques en interaction forte avec la surface de matériaux (liaison covalente-interaction électrostatique)

Au-delà de 600°C il s'agit de la perte de masse due à la condensation des fonctions hydroxyde des silanols formant un pont siloxane et entraînant un départ de molécules d'eau.

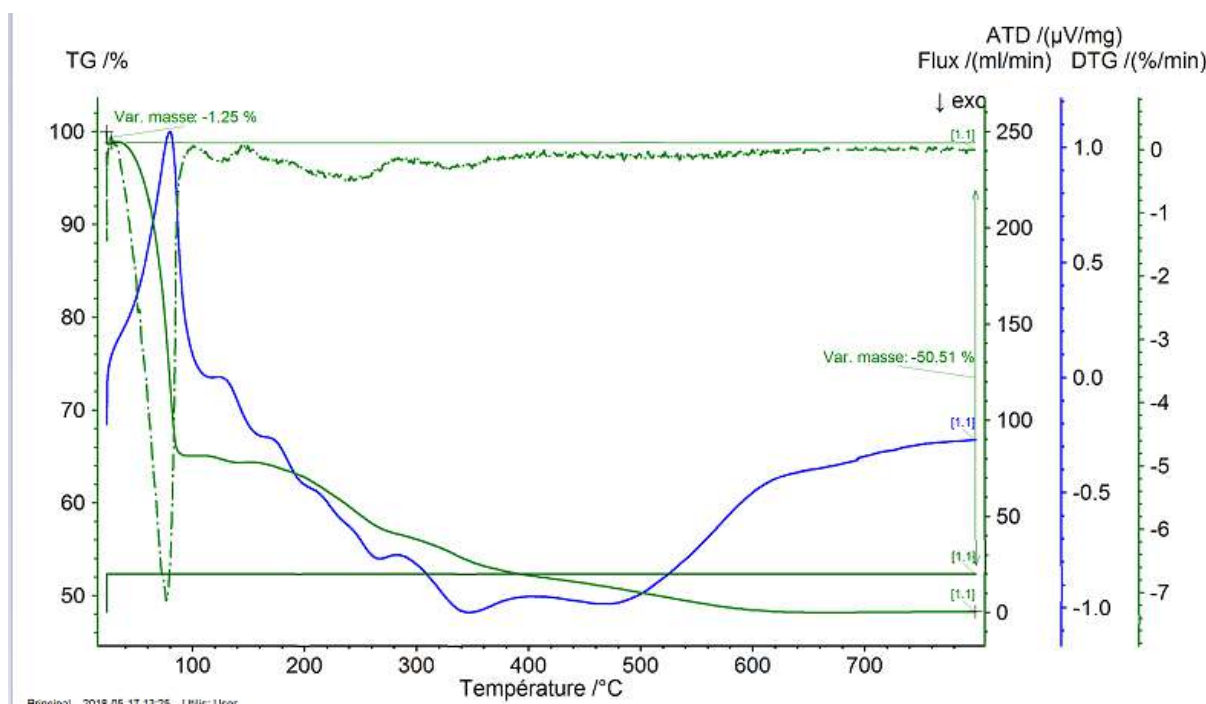
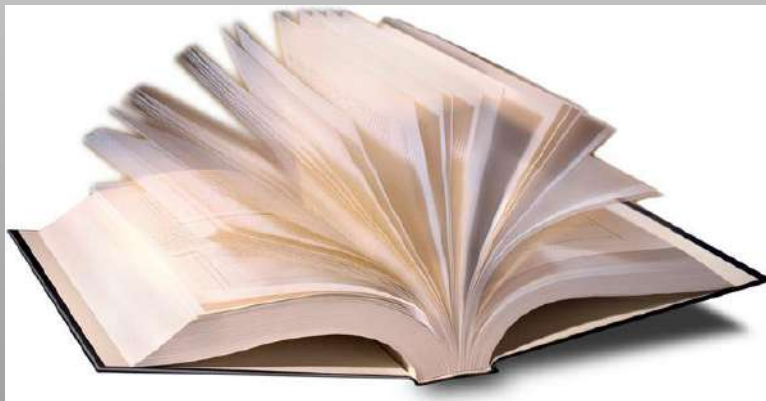


Fig IV-5 Spectre ATG du nanomatériau MCM-41-H₂DZ rapport 1 :6 non calciné (NC)

Chapitre V

Application sur la boue de Ghazaouet



V-1-Optimisation des conditions d'adsorption du zinc

Pour une bonne récupération d'une quantité du zinc de la boue de ghazaout il faut optimiser les conditions en faveur d'une meilleure adsorption du zinc sur deux types MCM griffée (calcinée et non calcinée), nous avons étudié, l'effet de paramètres sur le processus d'adsorption à savoir : le pH, et la masse de l'argile, ainsi le temps d'agitation.

V-1-1-Préparation de la Solution mère de zinc

Pour réaliser l'expérience d'adsorption d'un métal sur les différents matériaux, nous avons préparé une solution mère d'une concentration 100 ppm de $Zn(SO_4)$ dans 100 ml d'eau distillée.

V-1-2-Effet pH

Pour étudier l'effet du pH sur l'élimination de Zn^{2+} par adsorption sur deux types de matériaux synthétisée, nous avons préparé une solution de 10 ml à différent pH de 2 jusqu'à 6 de $ZnSO_4$. Dans chaque solution de $ZnSO_4$ (100ppm) on ajoute 0.1g de chaque matériau. Le mélange est laissé sous agitation pendant 15min à température ambiante. Après agitation le mélange est séparé par centrifugation. La phase aqueuse est analysée par absorption atomique. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau V-1.

Tableau V-1 : Quantité de $[Zn^{2+}]$ adsorbé par les différents matériaux en fonction du pH

PH	2	3	4	5	6
Calcinée	13.79	0.8	0.91	0.86	0.34
Non-calcinée	15.84	14.88	14.44	0.66	0.58

La quantité de zinc adsorbée est calculée par la formule suivante :

$$Q_e = ((C_0 - C_{eq}) * V) / m \quad \text{eq (9)}$$

Les résultats peuvent être exprimés en pourcentage d'élimination comme le montre la formule suivant :

$$E\% = (C_0 - C_{eq}) / C_0 \quad \text{eq (10)}$$

- C_0 : Concentration initiale de soluté (mg/L)
- C_e : Concentration du soluté à l'instant t (mg/L),
- Q_e : Quantité adsorbé à l'instant t (mg/g),
- m : Masse de l'adsorbant(g),
- V : Volume de la solution (L),
- E : le taux elimination ou le rendement (%).

Tab V-2 : Effet du pH sur le rendement de l'adsorption de zinc sur MCM-41-H2DZ à 25C°

PH	2	3	4	5	6
R%Calcinée	54	97	96	97	98
R% Non-calcinée	47	50	52	97	98

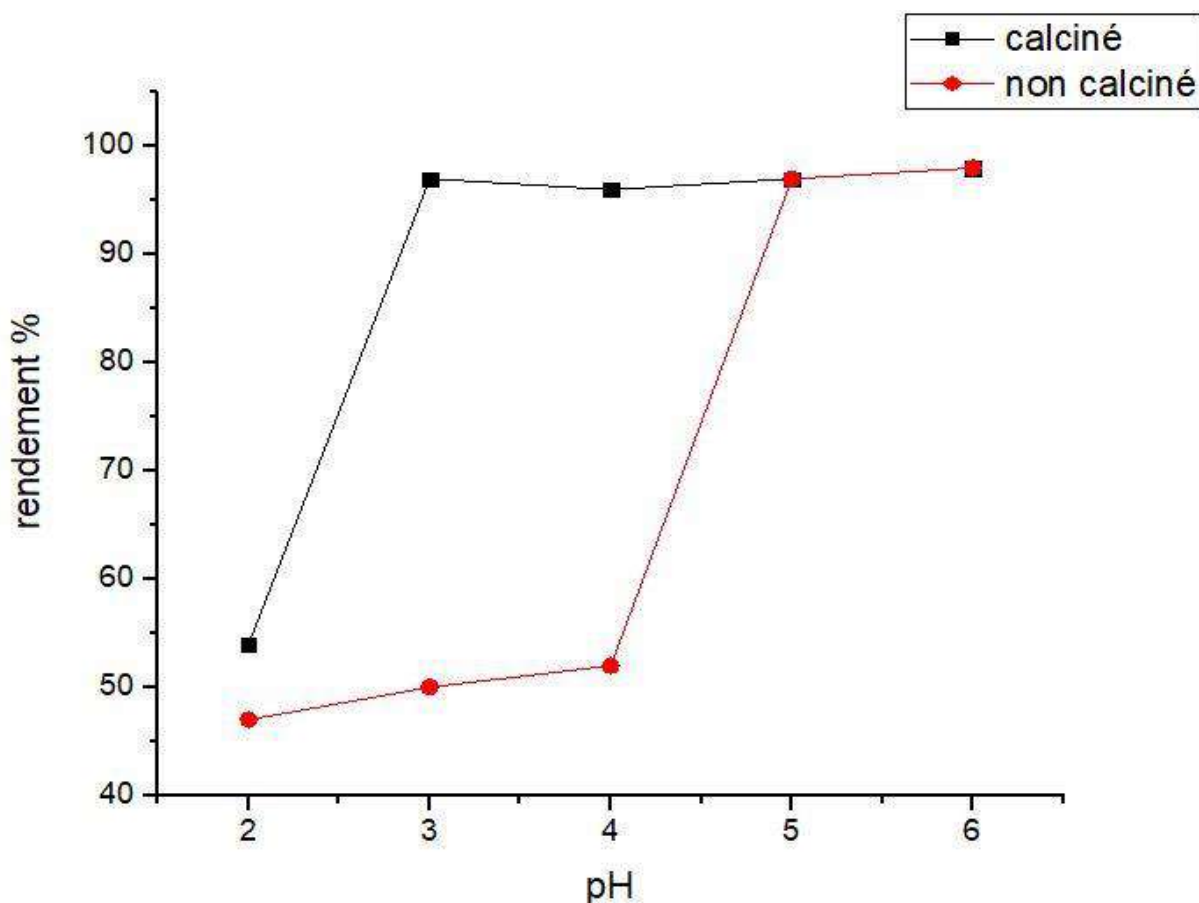


Fig V-1 Effet du pH sur le rendement de l'adsorption de zinc sur MCM-41-H2DZ à 25C°

En se référant sur les résultats obtenus, l'évolution du rendement d'extraction augmente avec l'augmentation du pH. Ce résultat peut être expliqué par la compétition entre les H^+ du milieu acide et les ions Zn. Cette compétition en faveur des H^+ est accentuée lorsque le milieu est très acides pH1. A pH3 (calcinée) et pH6 (non-calcinée) cette compétition converge vers les ions de zinc. D'après nos résultats regroupés dans le tableau 11, le meilleur résultat est attribué au rendement 97%.

V-1-3-Effet de temps d'agitation :

Dans cette partie, nous avons fait varier le temps de mélange entre le matériau griffée et la solution de la boue de Ghazaouet (le protocole est citée dans le chapitre precedent) de 5min jusqu'au 1 heures. L'adsorption a été réalisée en maintenant les paramètres suivants constants et à température ambiante :

- Concentration initiale du métal : 100 mg/L
- pH 3 et 6 (pH optimisé)
- Temperature de l'operation : ambiante

Après agitation, la phase aqueuse est séparée du solide par centrifugation et analysée par absorption atomique.

Les résultants sont regroupés dans le tableau suivant:

Tab V-3 : Effet de temps d'agi à 25°C

Tag	5	10	15	30	1H	24H
calcinée	9.19	7.52	8.06	9.85	8.70	13.01
n-calcinée	1.56	5.63	0.88	0.94	0.98	4.82

La quantité de zinc adsorbée est calculée par la formule de l'éq (9) et le rendement est calculée par l'éq (10). Les résultants de rendement sont regroupés dans le tableau suivant :

Tab V-4 : rendement de la quantité de zinc adsorbée à 25°C

tag	5	10	15	30	1H
R%calcinée	33.69	45.74	41.84	28.93	37.22
R% n-calcinée	88.74	59.37	93.36	93.21	92.22

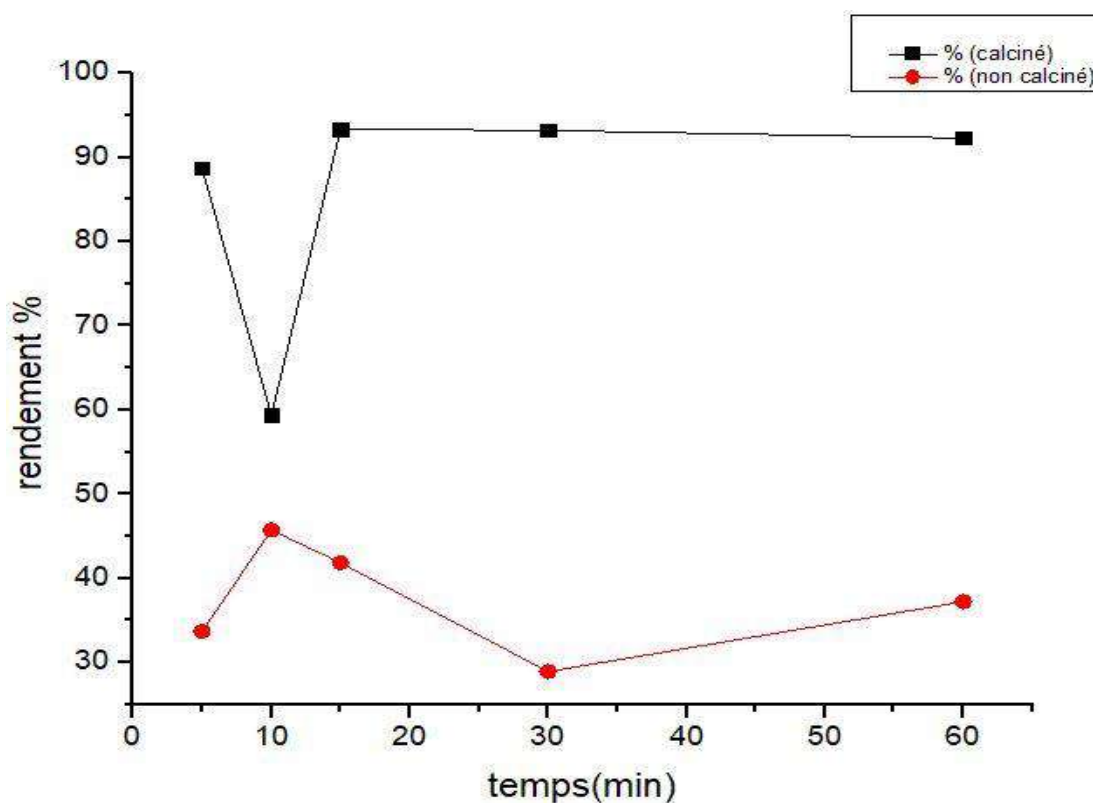


Fig V-2 Effet du temps sur le rendement de l'adsorption de zinc sur MCM-41-H2DZ à 25C°

V-1-4 Effet de la masse:

L'expérience montre que la masse de matériaux mésoporeux influe fortement sur le rendement de phénomène de l'adsorption, alors, nous avons fait varier la masse (0.05g, et 0.2g) L'adsorption a été réalisée en maintenant les paramètres suivants constants et à température ambiante :

- pH 3 et 6 (pH optimisé) ;
- Température de l'opération : ambiante
- Temps d'agitation 15 min .(optimize)

V-2- Les conditions opératoires du processus d'adsorption

Tab V-5 : conditions opératoires du processus d'adsorption :

Paramètres	Conditions opératoires
La masse variée : 0.05g ; 0.1 g;	V (ml) : 10 C ₀ (mg/l) :100 t (min) : 15 T (°C) : 25 Vitesse d'agitation : 300 tr/min pH 3 et PH6

pour le matériaux calcinée les résultats sont données par le tableau suivant:

Tableau V-6 : L'effet de la masse de l'adsorbant sur la rétention du l'ion de zinc C

Masse (g)	0.05	0.1	0.2
Solution mere(ppm)	13.86	13.86	13.86
Filtrate (ppm)	9.69	11.32	10.80
R%	30.21	18.40	22

pour le matériaux non-calcinée les résultats sont regroupées dans le tableau suivant:

Tableau V-7: L'effet de la masse de l'adsorbant sur la rétention du l'ion de zinc NC

Masse (g)	0.05	0.1	0.2
Solution mere(ppm)	13.86	13.86	13.86
Filtrate (ppm)	5.19	0.92	3.73
R%	62	93	73

Selon les résultats du tableau V-7, le meilleur rendement est attribué à la masse 0.1g. Ce résultat est très proche à celui obtenus pour la masse 0.05g. En revanche, la quantité des

ions de zinc absorbé dans les deux matériaux n'est pas la même et elle est en faveur de la masse 0.05g. Cette différence peut être exploitée dans la catalyse hétérogène.

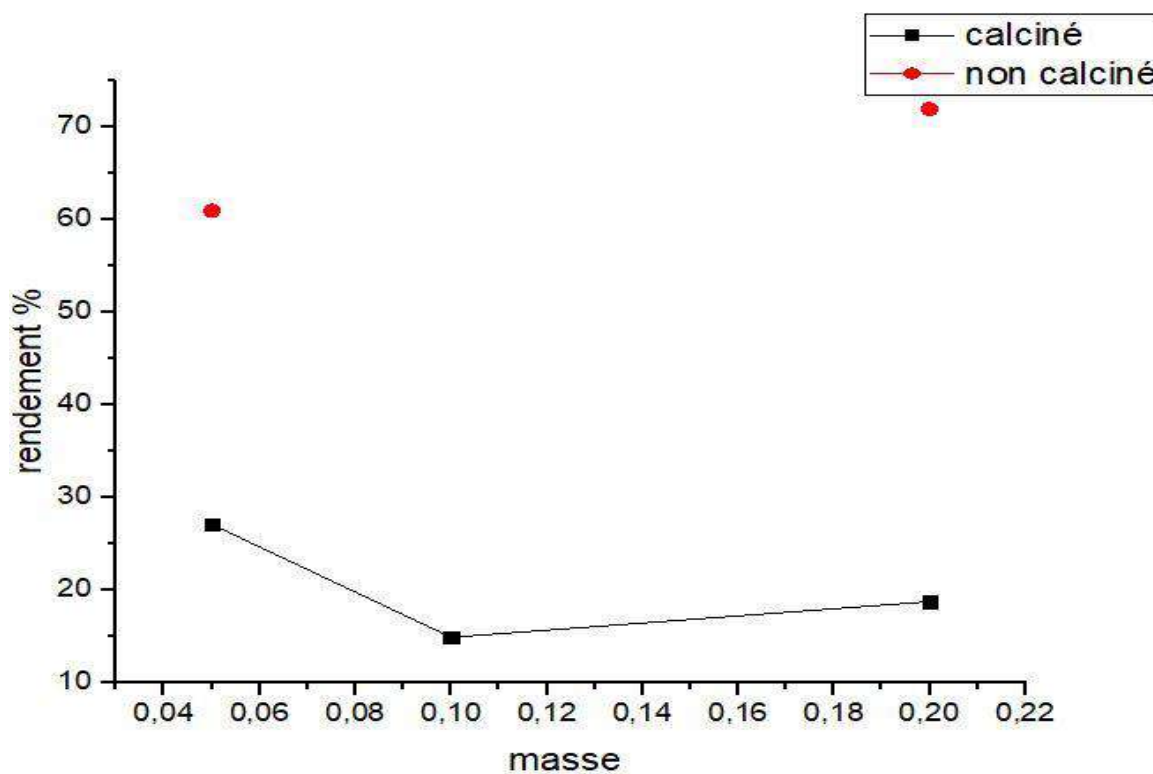
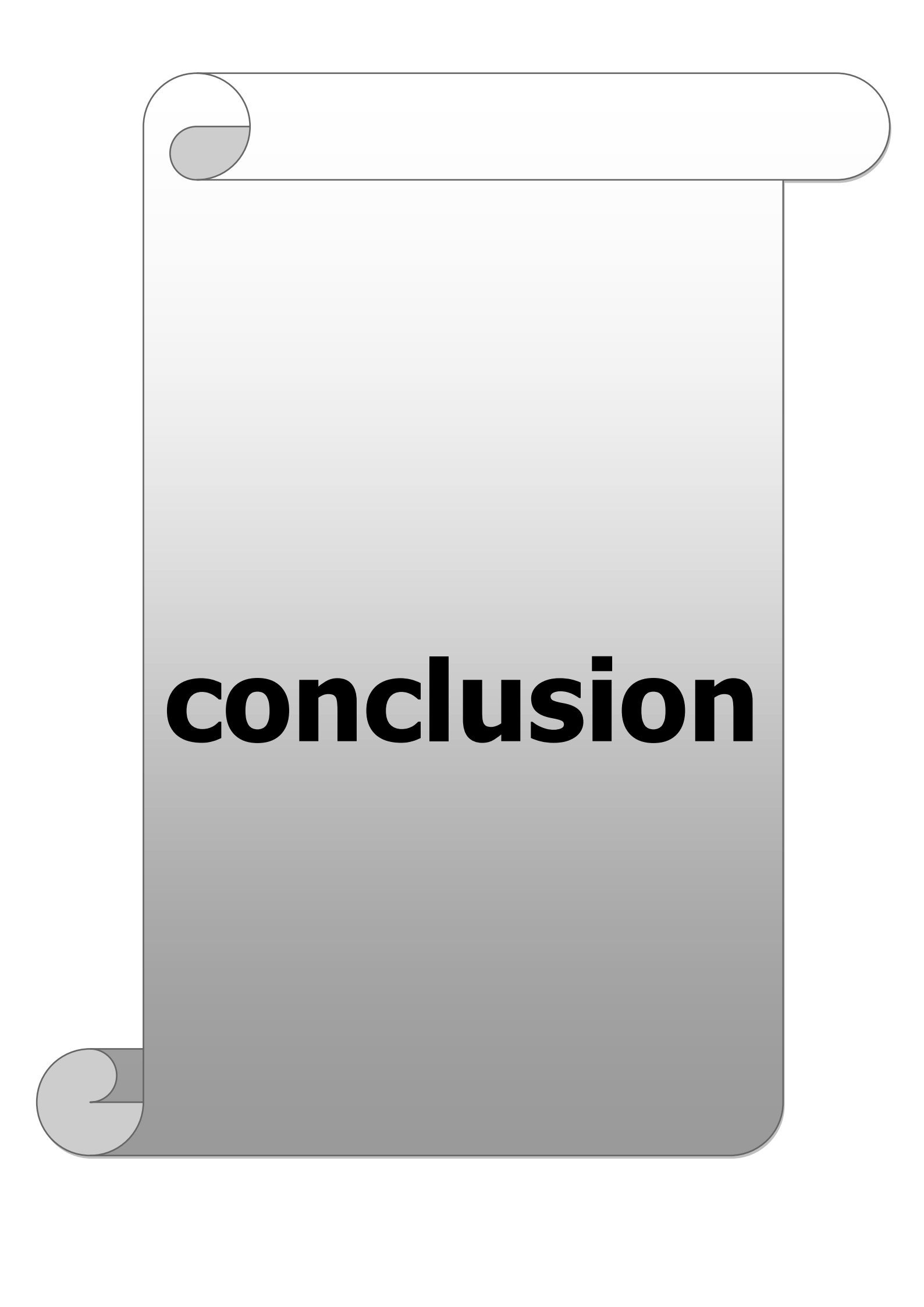


Fig V-3 Effet du temps d'agitation sur le rendement de l'adsorption de zinc sur MCM-41-H2DZ à 25C°

V-3-Choix de la température

Afin de minimiser le coût financier, nous avons choisi de travailler à température ambiante et obtenir un catalyseur à bon marché.



conclusion

Conclusion Générale

Les déchets industriels constituent un problème considérable pour notre environnement. Aujourd'hui les questions relatives à la protection de l'environnement et au développement durable ont pris une importance telle que notre avenir est désormais fonction de l'attention et des soins que nous apporterons à la préservation de notre environnement et à la valorisation des matières premières à partir des déchets industriels. Alors, il y'a plusieurs raisons évidentes pour justifier le choix de notre sujet qui concerne la valorisation de ces rejets souvent stockés et abandonnés dans la nature ce qui constitue un danger pour la faune marine, les nappes phréatiques, les eaux de surfaces et altérant le cadre de vie . On entend par traitement des déchets dans un sens large toutes les mesures contribuant à la réduction, la mise en décharge, la transformation et à la neutralisation des déchets solides.

L'objectif de cette étude était l'exploitation de déchet de brique dans la synthèse des nanomatériaux à faible coût et leurs activations par les métaux lourds issus de la boue de GHAZAOUET. Deux méthodes différentes ont été choisies. La première méthode consiste a synthétisée notre matériau par différent rapport 1/4 , 1/6 et 1/8. La deuxième consiste à fixer le une molécule organique comme H2DZ sur la surface de matériaux poreux afin d'augmenter le taux de récupération de métal zinc de la solution de la boue de GHAZAOUET.

Cette étude a nécessité l'utilisation de plusieurs méthodes d'analyses:

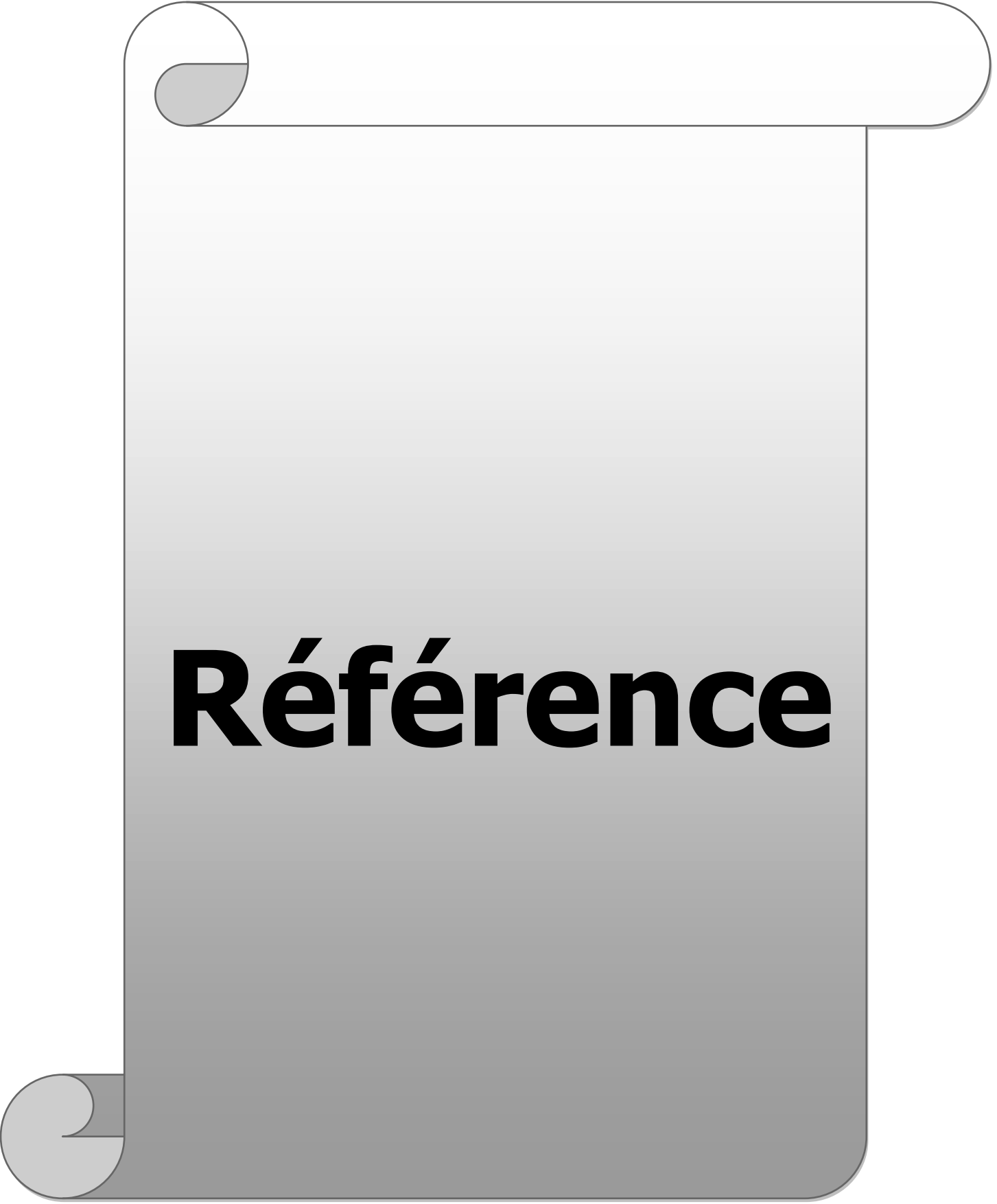
La spectrométrie d'absorption atomique (AAS) ; la diffraction des Rayon, La spectroscopie Infrarouge (IR) , la Spectrophotométrie de plasma à couplage inductif (ICP) et L'analyse Thermographémitrique (ATG).

Selon les résultats obtenus par différentes techniques d'analyses, il est démontré que le processus de la première méthode conduit à une sélectivité d'extraction du métal et à une extraction maximale du zinc. Il est montré que l'extraction du zinc peut être affectée par les paramètres expérimentaux tels que le rapport entre les composition de brique ,la période de fusion et même le pH lors de mélange. Les déchets de boues métalliques de AL-ZINC de GHAZAOUET peuvent être utilisés comme une solution qui contient de zinc pour l'application sur cette solution afin de réduire la quantité de zinc de la boue . -41. En se référant aux résultats expérimentaux, la substitution du zinc dans le cadre MCM-41 est plus favorable par rapport à l'aluminium. Le deux nanomatériaux MCM-41 présentent

toutes les réflexions qui appartiennent à une MCM-41 typique. Aucune impureté appartenant le brique.. Les surfaces spécifiques des deux nanomatériaux sont supérieures à 1000 m²/g.

Enfin, cette étude ouvre une nouvelle opportunité de contrôler et d'atténuer le risque de métaux dangereux. La deuxième méthode choisi dans notre étude, consiste a appliqué la technique d'extraction solide –liquide pour la récupération du zinc de ces boues par un nanomatériau imprégné avec la Dithizone. Selon les résultats obtenus, le MCM-41 imprégné affiche un rendement de 97% à pH3 pour le calciné et 98% à pH6 pour le non calciné.

Les différents résultats obtenus révèlent que les deux méthodes utilisés pour l'achèvement de ce travail sont efficaces pour l'élimination de quantité importante du Zinc.



Référence

Références bibliographiques

- [1] : Sing, K. S. (1985). "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)." Pure and applied chemistry**57**(4): 603-619.
- [2] : Ariga, K., A. Vinu, et al. (2012). "Nanoarchitectonics for mesoporous materials." Bulletin of the Chemical Society of Japan**85**(1): 1-32.
- [3] : Moller, K. and T. Bein (1998). "Inclusion chemistry in periodic mesoporous hosts." Chemistry of Materials**10**(10): 2950-2963.
- [4] : Bruzzoniti, M. C., C. Sarzanini, et al. (2011). "MCM41 functionalized with ethylenediaminetriacetic acid for ion-exchange chromatography." Journal of Materials Chemistry**21**(2): 369-376.
- [5] : Kresge, C., M. Leonowicz, et al. (1992). "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism." nature**359**(6397): 710-712.
- [6] : Huo, Q., D. I. Margolese, et al. (1994). Generalized syntheses of periodic surfactant/inorganic composite materials, DTIC Document.
- [7] : Bagshaw, S. A., E. Prouzet, et al. (1995). "Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants." Science**269**(5228): 1242.
- [8] : Schmidt-Winkel, P., W. W. Lukens, et al. (1999). "Mesocellular siliceous foams with uniformly sized cells and windows." Journal of the American Chemical Society**121**(1): 254-255.
- [9] : Yang, P., D. Zhao, et al. (1998). "Triblock-copolymer-directed syntheses of large-pore mesoporous silica fibers." Chemistry of materials**10**(8): 2033-2036.
- [10] : Zhang, W., T. R. Pauly, et al. (1997). "Tailoring the framework and textural mesopores of HMS molecular sieves through an electrically neutral ($S^{\circ} I^{\circ}$) assembly pathway." Chemistry of materials**9**(11): 2491-2498.

- [11] : Lakhache,M.(2017). Application catalytique d'un nanomatériau activé à base de déchets de verres
- [12] : Aseyev, V., H. Tenhu, et al. (2010). Non-ionic thermoresponsive polymers in water. Self Organized Nanostructures of Amphiphilic Block Copolymers II, Springer: 29-89.
- [13] : Lin, H.-P. and C.-Y. Mou (1996). "Tubules-within-a-tubule hierarchical order of mesoporous molecular sieves in MCM-41." science**273**(5276): 765-768.
- [14] : Adjdir, M. (2010). Synthesis of mesoporous nanomaterials from natural sources as low-cost nanotechnology, Karlsruhe, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Diss., 2010.
- [15] : Vincent, C. (1971). Process for producing low-bulk density silica, Google Patents.
- [16] : Di Renzo, F., H. Cambon, et al. (1997). "A 28-year-old synthesis of micelle-templated mesoporous silica." Microporous Materials**10**(4-6): 283-286.
- [17] : Sadasivan, S., C. E. Fowler, et al. (2002). "Nucleation of MCM-41 Nanoparticles by Internal Reorganization of Disordered and Nematic-Like Silica–Surfactant Clusters." Angewandte Chemie International Edition**41**(12): 2151-2153.
- [18] : Chauvel, A. and G. Monnier (1967). "Sur la signification générale de l'analyse granulométrique en pédologie: examen des problèmes posés par la caractérisation de la texture de certains sols tropicaux." Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. Série D: Sciences Naturelles**264**(16): 1969-1972.
- [19] : Johnson, B. J. and A. Stein (2001). "Surface modification of mesoporous, macroporous, and amorphous silica with catalytically active polyoxometalate clusters." Inorganic chemistry**40**(4): 801-808.

[20] : Kallury, K. M., W. E. Lee, et al. (1993). "Enhanced stability of urease immobilized onto phospholipid covalently bound to silica, tungsten, and fluoropolymer surfaces." Analytical Chemistry**65**(18): 2459-2467.

[21] : Auvray, X., C. Petipas, et al. (1989). "X-ray diffraction study of mesophases of cetyltrimethylammonium bromide in water, formamide, and glycerol." The Journal of Physical Chemistry**93**(21): 7458-7464.

[22] : Luechinger, M., L. Frunz, et al. (2003). "A mechanistic explanation of the formation of high quality MCM-41 with high hydrothermal stability." Microporous and mesoporous materials**64**(1): 203-211.

[23] : Kleitz, F., W. Schmidt, et al. (2003). "Calcination behavior of different surfactant-templated mesostructured silica materials." Microporous and mesoporous materials**65**(1): 1-29.

[24] : Tripp, C. and M. Hair (1992). "An infrared study of the reaction of octadecyltrichlorosilane with silica." Langmuir **8**(4): 1120-1126.

[25] : Besson, S., T. Gacoin, et al. (2003). "Phase diagram for mesoporous CTAB-silica films prepared

[26] : Zhuravlev, L. (2000). "The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **173**(1):

[27] : Iler, R. (1979). RK Iler The Chemistry of Silica, Wiley, New York.

[28] : Morrow, B. and A. McFarlan (1990). "Chemical reactions at silica surfaces." Journal of noncrystalline solids **120**(1-3): 61-71.

[29] : Adjdir, M., T. Ali-Dahmane, et al. (2009). "The synthesis of Al-MCM-41 from volclay-A low-cost Al and Si source." Applied Clay Science **46**(2): 185-189.

- [30] : Adjdir, M., T. Ali-Dahmane, et al. (2009). "The structural comparison between Al-MCM-41 and BMCM- 41." *Comptes Rendus Chimie* **12**(6): 793-800.
- [31] : (Bouchikhi.N., Tabti,H 2016). Utilisation d' une nouvelle source de silice dans la synthèse des nanomatériaux : étude de l'effet de la méthode d'insertion de cuivre dans la charpente d'une MCM-41sur les propriétés structurales et texturales.
- [32] : Lehmann, T., T. Wolff, et al. (2012). "Physico-chemical characterization of Ni/MCM-41 synthesized by a template ion exchange approach." *Microporous and Mesoporous Materials* **151**: 113-125.
- [33] : Walcarius, A. (2013). "Mesoporous materials and electrochemistry." *Chemical Society Reviews* **42**(9): 4098-4140.
- [34] : Zhou, Y., Y. F. Tao, et al. (2011). "Novel phenol capturer derived from the as-synthesized MCM-41." *Journal of hazardous materials* **190**(1): 87-93.
- [35] : Llewellyn, P., F. Schüth, et al. (1995). "Water sorption on mesoporous aluminosilicate MCM-41." *Langmuir***11**(2): 574-577.
- [36] : Inagaki, S. and Y. Fukushima (1998). "Adsorption of water vapor and hydrophobicity of ordered mesoporous silica, FSM-16." *Microporous and mesoporous materials***21**(4-6): 667-672.
- [37] : Cauvel, A., D. Brunel, et al. (1997). "Hydrophobic and hydrophilic behavior of micelle-templated mesoporous silica." *Langmuir***13**(10): 2773-2778
- [38] : Sayari, A. (1996). "Catalysis by crystalline mesoporous molecular sieves." *Chemistry of materials***8**(8): 1840-1852.

- [39] : Zhao, D., Q. Huo, et al. (1998). "Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures." Journal of the American Chemical Society**120**(24): 6024-6036.
- [40] : Tang, F., L. Li, et al. (2012). "Mesoporous silica nanoparticles: synthesis, biocompatibility and drug delivery." Advanced Materials**24**(12): 1504-1534.
- [41] : Kim, J.-B. and T. Inui (1996). "Synthesis of metal-incorporated mesoporous crystalline silicates for oligomerization of propene." Catalysis letters**36**(3-4): 255-261.
- [42] : Kawi, S. and S.-C. Shen (2000). "Effects of structural and non-structural Al species on the stability of MCM-41 materials in boiling water." Materials Letters**42**(1): 108-112.
- [43] : Mokaya, R. (2000). "Al content dependent hydrothermal stability of directly synthesized aluminosilicate MCM-41." The Journal of Physical Chemistry B**104**(34): 8279-8286.
- [44] : Ravikovitch, P., S. Ó. Domhnaill, et al. (1995). "Capillary hysteresis in nanopores: theoretical and experimental studies of nitrogen adsorption on MCM-41." Langmuir**11**(12): 4765-4772.
- [45] : Grün, M., A. Kurganov, et al. (1996). "Comparison of an ordered mesoporous aluminosilicate, silica, alumina, titania and zirconia in normal-phase high-performance liquid chromatography." Journal of Chromatography A**740**(1): 1-9.
- [46] : Thoelen, C., J. Paul, et al. (2000). "Spherical MCM-41 as support material in enantioselective HPLC." Tetrahedron: Asymmetry**11**(24): 4819-4823.
- [47] : Grün, M., I. Lauer, et al. (1997). "The synthesis of micrometer- and submicrometer-size spheres of ordered mesoporous oxide MCM-41." Advanced Materials**9**(3): 254-257.
- [48] : Wu, C., Q. Gao, et al. (2009). "Rapid preparation, characterization and hydrogen storage properties of pure and metal ions doped mesoporous MCM-41." Microporous and mesoporous materials**117**(1): 165-169.

- [49] : Byambajav, E. and Y. Ohtsuka (2003). "Cracking behavior of asphaltene in the presence of iron catalysts supported on mesoporous molecular sieve with different pore diameters." Fuel**82**(13): 1571-1577.
- [50] : Uddin, M. A., Y. Sakata, et al. (1998). "Catalytic degradation of polyethylene and polypropylene into liquid hydrocarbons with mesoporous silica." Microporous and mesoporous materials**21**(4-6): 557-564.
- [51] : Auroux, A. (2002). "Microcalorimetry methods to study the acidity and reactivity of zeolites, pillared clays and mesoporous materials." Topics in Catalysis**19**(3): 205-213.
- [52] : Onaka, M., N. Hashimoto, et al. (2003). "Aluminum-rich mesoporous aluminosilicate (Al-HMS) as a solid acid catalyst for the Diels–Alder reaction of acrylates with 1, 3-dienes." Applied Catalysis A: General**241**(1): 307-317.
- [53] : Martins, L. and D. Cardoso (2007). "Influence of surfactant chain length on basic catalytic properties of Si-MCM-41." Microporous and mesoporous materials**106**(1): 8-16.
- [54] : Aguado, J., D. Serrano, et al. (2000). "A sol–gel approach for the room temperature synthesis of Al-containing micelle-templated silica." Microporous and mesoporous materials**34**(1): 43-54.
- [55] : Weckhuysen, B. M., R. Ramachandra Rao, et al. (2000). "Synthesis, spectroscopy and catalysis of [Cr (acac) 3] complexes grafted onto MCM-41 materials: Formation of polyethylene nanofibres within mesoporous crystalline aluminosilicates." Chemistry: a European journal**6**(16): 2960-2970.
- [56] : Huybrechts, D., L. De Bruycker, et al. (1990). "Oxyfunctionalization of alkanes with hydrogen peroxide on titanium silicalite." nature**345**(6272): 240.
- [57] : Nozaki, C., C. G. Lugmair, et al. (2002). "Synthesis, characterization, and catalytic performance of single-site iron (III) centers on the surface of SBA-15 silica." Journal of the American Chemical Society**124**(44): 13194-13203.

[58] : Yonemitsu, M., Y. Tanaka, et al. (1998). "Metal Ion-Planted MCM-41: 2. Catalytic Epoxidation of Stilbene and Its Derivatives with tert-Butyl Hydroperoxide on Mn-MCM-41." Journal of Catalysis**178**(1): 207-213.

[59] : Parvulescu, V. and B.-L. Su (2001). "Iron, cobalt or nickel substituted MCM-41 molecular sieves for oxidation of hydrocarbons." Catalysis Today**69**(1): 315-322.

[60] : Solsona, B., T. Blasco, et al. (2001). "Vanadium oxide supported on mesoporous MCM-41 as selective catalysts in the oxidative dehydrogenation of alkanes." Journal of Catalysis**203**(2): 443-452

[61] : Junges, U., W. Jacobs, et al. (1995). "MCM-41 as a support for small platinum particles: a catalyst for low-temperature carbon monoxide oxidation." Journal of the Chemical Society, Chemical Communications(22): 2283-2284.

[62] : Damour, A. and D. Salvetat (1847). Analyses sur un hydrosilicate d'alumine trouvé à Montmorillon. Annales de chimie et de physique.

[63] : Bessix, A. Environmental Technology.204, pp39-41(2001)

[64] : Behrens, p. (1993). "Mesoporous inorganic solids." Advanced materials 5 (2): 127-132
bendjama, A. "Diplôme de Magister", ENP Alger (1981).

[65] : Bois, L., A. Bonhommé, et al. (2003). "Functionalized silica for heavy metal ions adsorption." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 221(1): 221-230.

[66] : Soltanpour, P. N., G. W. Johnson, et al. (1996). "Inductively coupled plasma emission spectrometry and inductively coupled plasma-mass spectrometry." Methods of soil analysis. Part 3-chemical methods.: 91-139.

[67] : Maschmeyer, T Curr. Opin. Solid. State. Mater. 1998, 3,71.

[68] : Hoffman, T , Cornelius. M , Morell, J, Fröba. M, Angew. Chem. Int. Ed. 2006,45,3216.

[69] : J. S. Beck, C. J. Vartuli, W. J. Roth, M.E. Leonowicz C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 10834).

[70] : Ordered Porous Solids: Recent Advances and Prospects, Edited by V. Valtchev, S. Mintova, M. Tsapatsis. B. Lebeau. 2009°

[71] : X. S. Zhao, G. Q. Lu, J. Phys. Chem. B, 1998

[72] : CHARLO.G :Dosage absorptiométrique des éléments minéraux , Ed MASSON , PARIS 1978.

[73] : Clippel, F., A. Harkiolakis, et al. (2010). "Molecular sieve properties of mesoporous silica with intraporous nanocarbon." Chemical Communications **46**(6): 928-930.

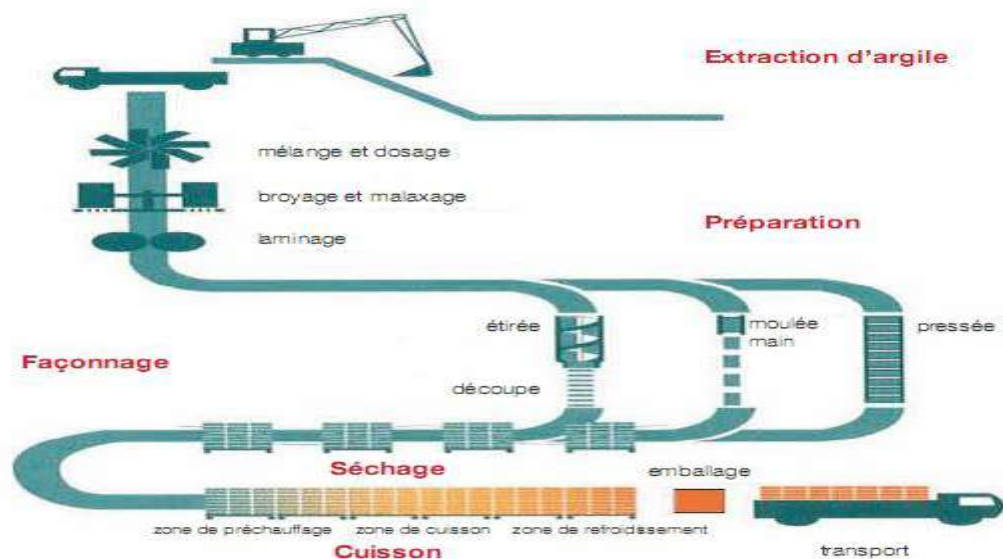
[74] : Sirotin, S. V., I. F. Moskovskaya, et al. (2011). "Synthetic strategy for Fe-MCM-41 catalyst: a key factor for homogeneous or heterogeneous phenol oxidation." Catalysis Science & Technology 1(6): 971-980.

[75] : T.Benamor, < synthese et caracterisation de silices mesoporeux hydrophobes a porosite controlee> these de doctorat 2011, universite de haute Alsace(ED494),P:132-133.



Annexe

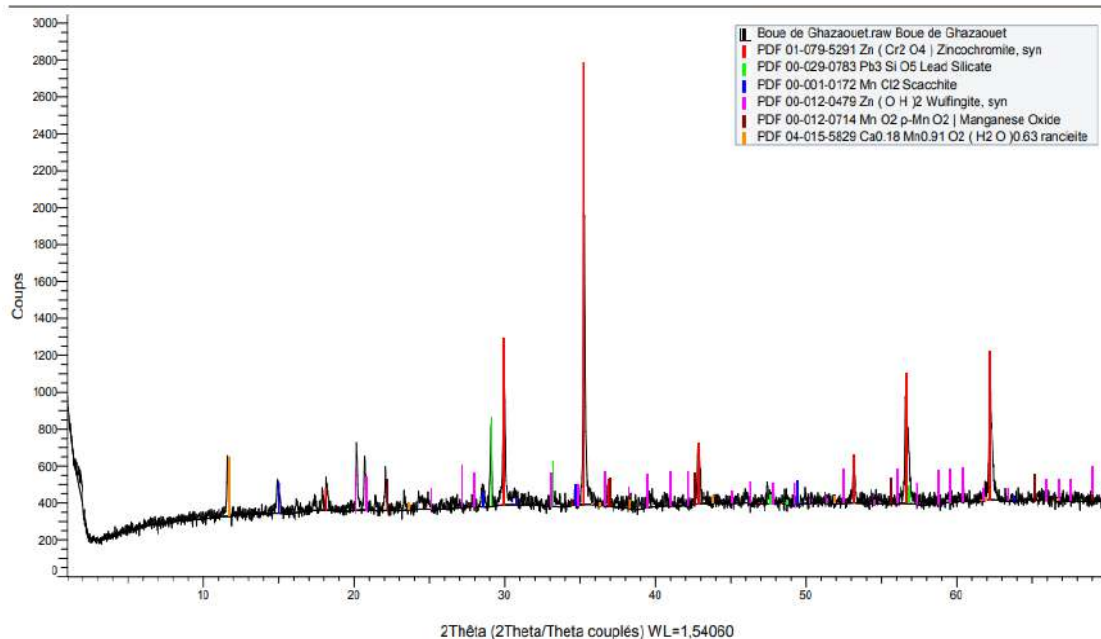
Annexe 1 :



Les étapes de fabrication de brique

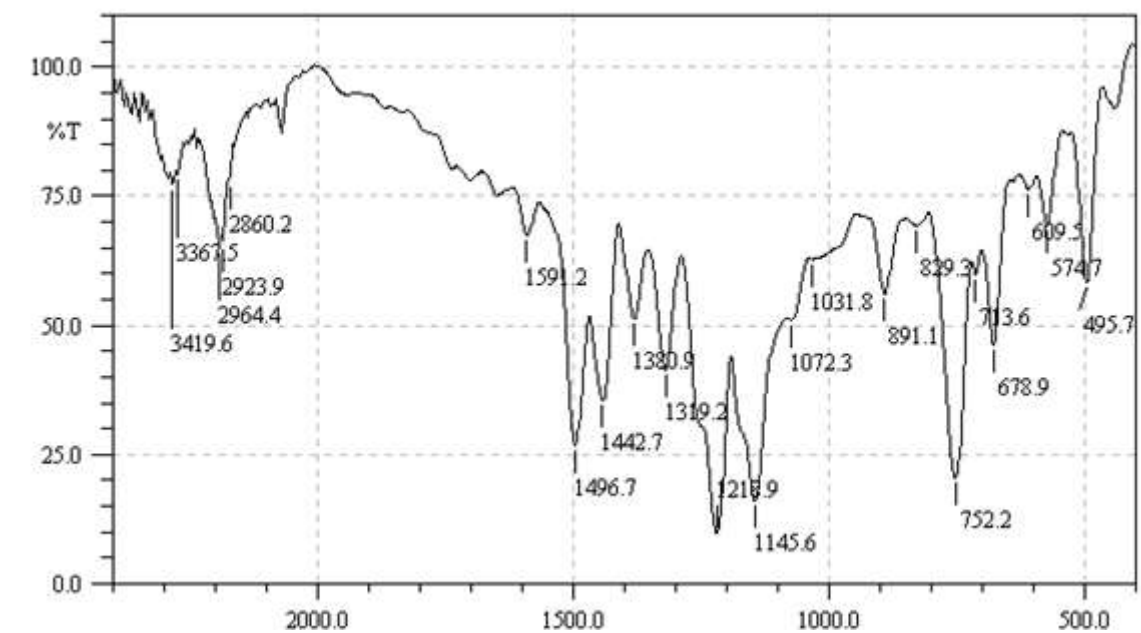
Annexe 2 :

Boue de Ghazaouet (2Theta/Theta couplés)



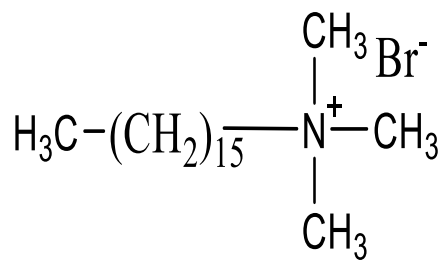
Spectre DRX de la boue de GHAZAOUET

Annexe 3 :



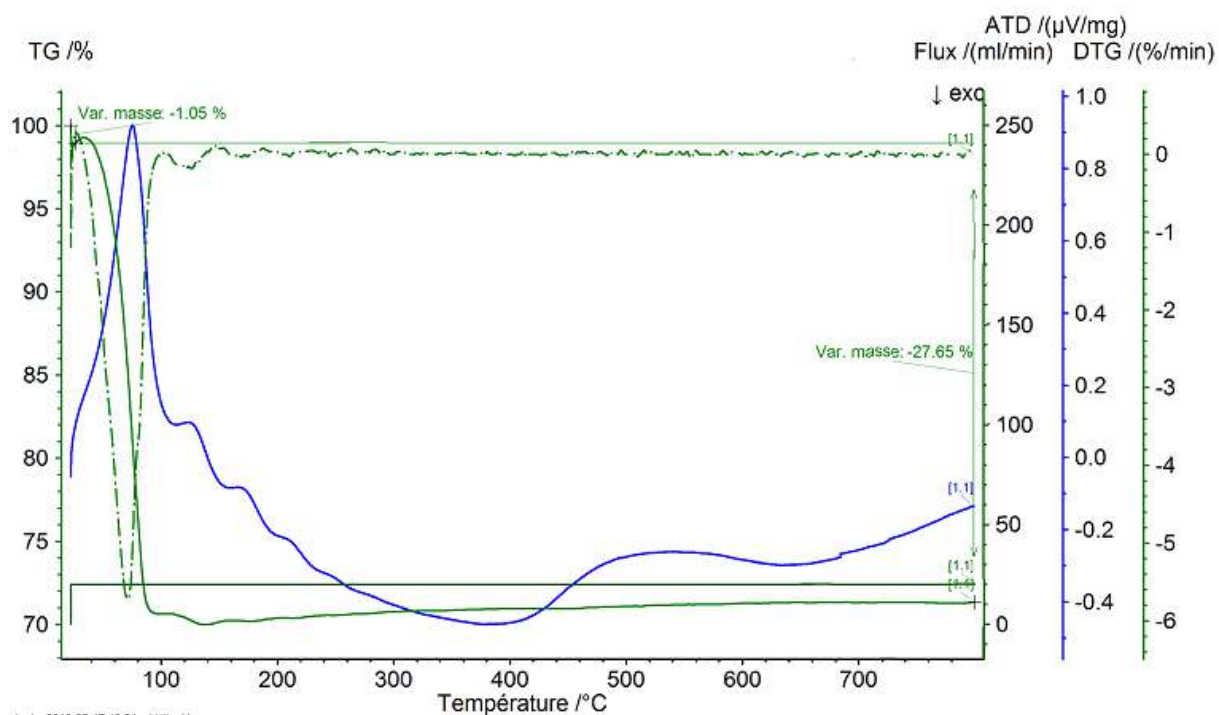
Spectre IR DE D'H₂DZ

Annexe 4 :

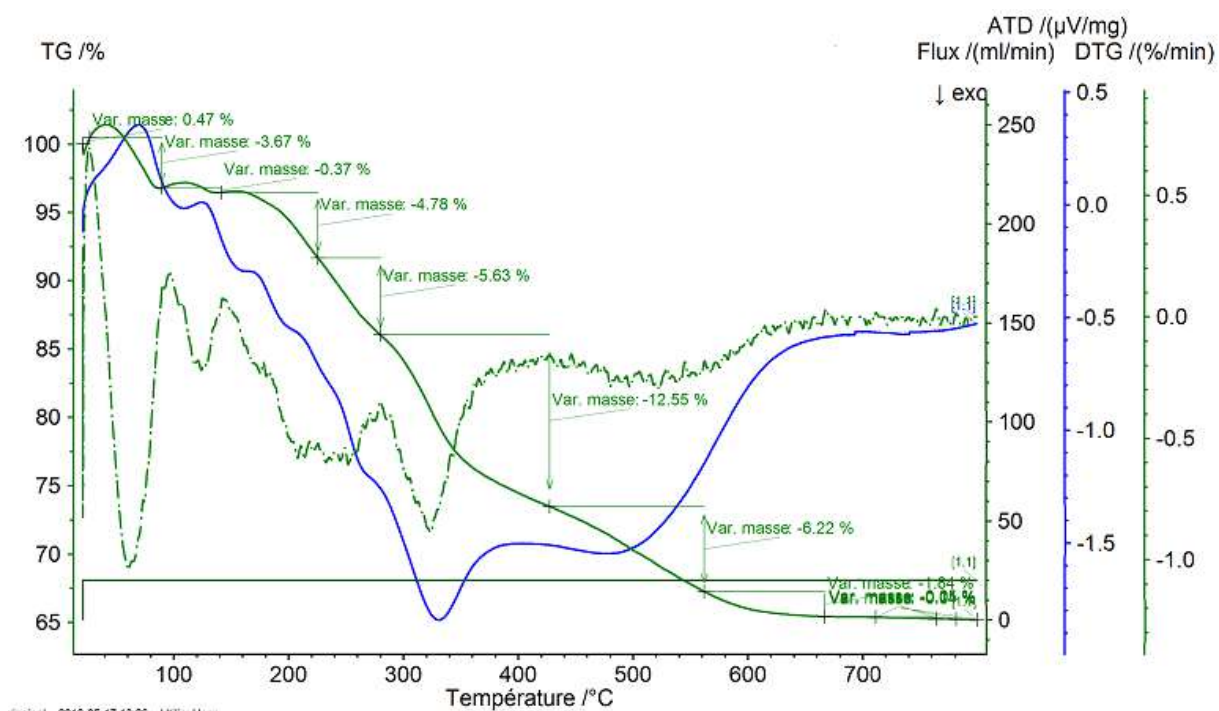


Cetyltrimethylammoniumbromid (CTABr)

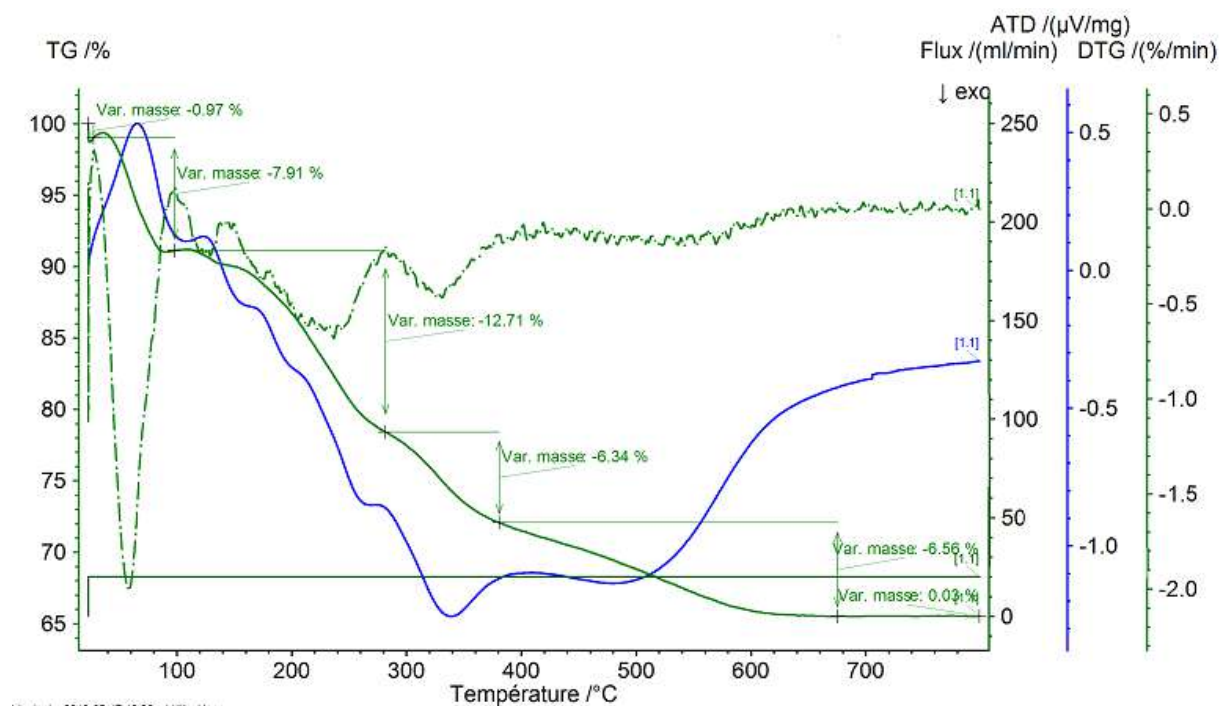
Annexe 5:



Spectre ATG de MCM-41 (1/6) C



Spectre ATG de MCM-41 (1/8) NC



Spectre ATG de MCA-41 (1/4) NC

يمكن أن تقترن معالجة النفايات في بعض الأحيان بمشكلة استرداد بعض المركبات مثل المعادن الثقيلة

في الواقع ، المعادن الثقيلة هي أنواع عالية السمية تتجاوز تركيزاً معيناً. و لذلك فمن الضروري القضاء التام على أيونات المعادن الثقيلة الموجودة في مختلف النفايات الصناعية السائلة أو تقليل كميتها إلى ما دون العتبات المقبولة التي تحددها المعايير

الهدف من هذا العمل هو حل مشكلة البيئة هذه من خلال تركيب مادة مسامية على أساس النفايات الصناعية التي هي لبنة. يمكن استخدام هذا الأخير كمصدر منخفض التكلفة من السيليكا والألمنيوم مطياف الإمتصاص الذري تتطلب هذه الدراسة استخدام عدة طرق للتحليل مطيافية الراي الحيوي و الاشعة تحت الحمراء. طيف البلازما.... الخ

أخيرا ، تفتح هذه الدراسة فرصة جديدة للتحكم في المخاطر وتخفيفها المعادن الخطرة. الطريقة المختارة في دراستنا تتكون من تطبيق تقنية الاستخلاص الصلب والسائل لاستعادة الزنك من هذا الحمأة بواسطة النوع الكيميائي المصنع

الكلمات المفتاحية: المواد متناهية الصغر. المعادن الثقيلة. نفاية الأجر. حمأ الغزوات

Résumé

Le traitement des déchets peut être couplé parfois à un problème de récupération de certains composés tels que les métaux lourds.

Les métaux lourds sont, en effet, des espèces hautement toxiques au-delà d'une certaine concentration. Il est donc indispensable d'éliminer totalement les ions des métaux lourds présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes.

L'objectif de ce travail est de résoudre ce problème de l'environnement par la synthèse d'un matériaux Mésoporeux basé sur notre déchet industrielle qui est le brique. Cette dernière peut être utilisée comme source à faible coût de silice et d'aluminium. Cette étude a nécessité l'utilisation de plusieurs méthodes d'analyses: La spectrométrie d'absorption atomique (AAS) ; la diffraction des Rayon, La spectroscopie Infrarouge (IR) , la Spectrophotométrie de plasma à couplage inductif (ICP) et L'analyse Thermographémitrique (ATG).

Enfin, cette étude ouvre une nouvelle opportunité de contrôler et d'atténuer le risque de métaux dangereux. La méthode choisi dans notre étude, consiste a appliqué la technique d'extraction solide –liquide pour la récupération du zinc de ces boues par un nanomatériau imprégné avec la Dithizone. Selon les résultats obtenus, le MCM-41 imprégné affiche un rendement de 97% à pH3 pour le calciné et 98% à pH6 pour le non calciné.

Mots Clés : Nanomatériau, Métaux Lourds, Déchet de Brique, Boue de GHAZAOUET

Abstract

The treatment of waste can be coupled sometimes to a problem of recovery of certain compounds such as heavy metals.

Heavy metals are, in fact, highly toxic species beyond a certain concentration. It is therefore essential to totally eliminate the ions of heavy metals present in the various industrial effluents or reduce their quantity below the acceptable thresholds defined by the standards.

The objective of this work is to solve this problem of the environment by the synthesis of a Mesoporous material based on our industrial waste which is the brick. The latter can be used as a low cost source of silica and aluminum.

This study required the use of several methods of analysis: Atomic Absorption Spectrometry (AAS); Ray diffraction, Spectroscopy Infrared (IR), Inductively Coupled Plasma Spectrophotometry (ICP) and Analysis Thermographemetric (ATG)

Finally, this study opens a new opportunity to control and mitigate risk hazardous metals. The method chosen in our study consists of applying the solid-liquid extraction technique for the recovery of zinc from this sludge by a nanomaterial impregnated with Dithizone. According to the results obtained, the impregnated MCM-41 shows a 97% yield at pH3 for calcined and 98% at pH6 for non-calcined

Keywords: Nanomaterial, Metal, Brick Waste, GHAZAOUET mud