

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE D'ORAN MOHAMED BOUDIAF

FACULTE DES SCIENCES - DEPARTEMENT DE CHIMIE



THESE

En vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Chimie

Option : Chimie des matériaux

Présentée par

BOUKRAA DJELLAL SAIAH Fatiha

Traitement des eaux de rejets par sorption de colorant organique sur des argiles anioniques type HDL et comparaison avec des matériaux mésoporeux et macro-mésoporeux hiérarchisés

Soutenue le / 0 / 2010

Devant la commission d'examen :

| | | | |
|--------------|----------------------------|-------------|---------------------|
| Président | BEKKA Ahmed | Professeur, | USTO |
| Rapporteur | BETTAHAR Nourredine | Professeur, | USTO |
| Examineur | OUALI Mohand Said | Professeur, | Univ. Mostaganem |
| Examineur | OULD KADA Seghier | Professeur, | Univ. Oran Es-Sénia |
| Examinatrice | DJAFRI Fatiha | Professeur, | Univ. Oran Es-Senia |

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

السلام عليكم ورحمة الله

Dédicace

Je dédie ce travail :

*A mon cher mari **BENKHEDDA** pour sa patience et son réconfort dans les moments de doutes et de découragement. Toi qui as supporté mon stress et mes coups de colère tout au long de ce périple.*

A mes très chers fils

A ma chère mère

A mes beaux parents

A tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Arrivé au terme de l'écriture de ce manuscrit, il me reste à remercier les différentes personnes qui furent de près ou de loin associées à ce travail.

*Je tiens d'abord à remercier bien sincèrement **mon directeur de recherche, le Pr. N. BETTAHAR**, pour ses conseils, son enthousiasme, ses encouragements et sa compréhension tout au long de ce parcours.*

Cette thèse est l'achèvement de plusieurs années des plus enrichissantes passées. Aujourd'hui, mes pensées sont dédiées à de nombreuses personnes sans qui il aurait été impossible d'effectuer ce parcours riche en connaissances, en rencontres et en émotions partagées.

*A ce titre, je souhaite remercier tout particulièrement le **Professeur Bao-Lian Su**, directeur du laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques (CMI) de Namur (Belgique) pour m'avoir donné l'opportunité de mener à bien les 18 mois de recherches au laboratoire CMI, dans le cadre de cette thèse et pour m'avoir accordé sa confiance. Je le remercie vivement pour l'apprentissage, et la motivation qu'il m'a transmis et pour l'autonomie qu'il m'a permise d'acquérir sur les techniques d'investigation et les manipulations réalisées au laboratoire. Ce fut pour moi un grand plaisir d'effectuer ma thèse de doctorat dans son laboratoire. Ceci m'a permis aussi de rencontrer de nombreux chercheurs d'origines scientifiques et géographiques très variées.*

*J'aimerais aussi remercier chaleureusement et tout particulièrement **Melle Claire Bouvy** pour son aide, sa disponibilité et son écoute. Je la remercie vivement en lui souhaitant bonne chance pour la suite de sa carrière. **Je te témoigne mon amitié, mon respect et ma profonde reconnaissance.***

Que Claire, Aurélien, Noan et Sam trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour m'avoir conseillé et fait part de leurs connaissances en matière de synthèse des matrices silicées ou organosiliciées. Je tiens particulièrement à les remercier pour leurs aides précieuses, et leurs disponibilités.

Je tiens également, à saluer amicalement la joyeuse bande des CMI-st et leurs adresser mes remerciements, que ce soit pour leurs aides, leurs encouragements, ou leur soutien moral, en étant loin de mes enfants et ma famille. je pense à Alex, Fred, Aurélien, Mat, Martial, Nicola, Noan, François, Sam, Arnaud, Philippe, Christophe, et Joanna pour leur humour, mais aussi pour la bonne ambiance à laquelle ils ont tous contribué et pour la bonne humeur communicative. J'ai passé d'agréables moments en votre compagnie, au labo... Je leur souhaite de rencontrer le succès dans leurs carrières scientifiques.

*Je n'oublie pas, bien sûr, **Isabelle Su**, pour ses encouragements, son soutien moral, son travail et sa disponibilité pour les multiples services*

Je remercie les experts du service des techniques scientifiques, sans qui les doctorants seraient perdus. Je remercie Guy, expert en résonance magnétique nucléaire, ainsi que Mme Marie-France, Mme Chantalle et Mr Yves, pour la microscopie MEB et MET, et Mme Bernadette en DRX. Sans oublier Vahit, le technicien du laboratoire CMI.

Je remercie tous les membres du jury qui ont accepté de juger ce rapport. Qu'ils soient remerciés pour leurs disponibilités et l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

- Monsieur **A. BEKKA** pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury,
- Mme **Pr. F. DJAFRI** qui, en tant qu'examinatrice, a bien voulu juger ce travail
- Monsieur le **Pr. M.S. OUALI** qui a très aimablement accepté de faire partie du jury en qualité d'examineur
- Monsieur le **Pr. S. OULD KADA** (mon ancien Professeur) qui m'a fait un grand honneur par sa présence dans le jury.

Je désire **aussi** souligner mes remerciements à tous **les amis Maghrébin** que j'ai pu rencontrer lors de mon séjour en Belgique : Fatima, Neila, Dr. Ammar et son épouse Ismahane, la famille Sassi...ils m'ont vraiment encouragé et soutenu moralement.

Je tiens également à remercier tous mes collègues de travail pour leur soutien, leur aide et leur amitié.

Enfin, je remercie ma famille dont le soutien fut précieux

*Je remercie bien sûr **ma mère**, pour ses encouragements et son soutien moral et l'amour dont elle a fait preuve tout au long de ce parcours. Mes remerciements vont également à mes sœurs, mes frères et tous les membres de la famille, qui m'ont tous apporté leur aide à leur manière.*

*Mes remerciements vont également à **mes beaux parents, mes belles sœurs et mes beaux frères** sans qui aussi je n'aurais jamais pu terminer. Ils m'ont assurés la garde de mes enfants durant les 18 mois de mon détachement. Ils les ont supportés et veiller à leur bien être, je sais bien que ce n'est pas facile avec deux enfants, l'un de deux ans et demi et l'autre un bébé de 15 mois. Que le Dieu tout puissant les récompensera. Qu'ils trouvent ici toute ma reconnaissance et mon respect.*

*Enfin, j'aimerais remercier tout particulièrement mon **cher mari** sans qui je n'aurais jamais pu suivre un tel parcours. Durant, mon séjour en Belgique, **tu as toujours veillé de prêt, malgré la distance, à mon bien être avec une confiance sans borne.** Je te remercie pour m'avoir toujours encouragé lors des moments trop difficiles, pour avoir passé tellement de temps à me conseiller, à me soutenir moralement. Et je te félicite pour ton aptitude à prendre les bonnes décisions, et à **garder la tête froide.** Je te félicite également pour ton infinie patience, disant depuis le début de ce parcours jusqu'à présent. Je suis bien sûr consciente de ce que t'as en durés pendant toute cette période, je te tire vraiment chapeau.*

*La thèse est avant tout une expérience humaine où se succèdent certitudes et désillusions, enthousiasme et découragement. Dans ces moments troubles, j'ai toujours pu compter sur ton soutien indéfectible enrichi en vitamines d'amour et en principes très actifs. Merci à toi mon cher époux. **Arrivée à ce stade là, c'est à toi Benkhedda et à mes petits que je dédie cette thèse.***

Mille excuses à ceux ou celles que j'aurais oubliés...

Merci à tous !

SOMMAIRE

| | |
|---------------------------|---|
| Introduction général..... | 1 |
|---------------------------|---|

PARTIE A : Synthèse, Caractérisation et Application des HDLs

| | |
|---|-----------|
| CHAPITRE I : Généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires..... | 8 |
| I-1/ Introduction..... | 9 |
| I-2/ Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL)..... | 9 |
| I-2-1/ <i>Historique</i> | 9 |
| I-2-2/ <i>Structure des hydroxydes doubles lamellaires (HDL)</i> | 10 |
| I-2-2-a/ <i>Compositions des feuillets</i> | 13 |
| I-2-2-b/ <i>Entités interlamellaires</i> | 13 |
| I-2-2-c/ <i>Maille cristalline</i> | 15 |
| I-3/ Méthodes de synthèse des HDL..... | 17 |
| I-3-1/ les voies directes..... | 17 |
| I-3-1-1/ <i>Coprécipitation</i> | 17 |
| I-3-1-2/ <i>Hydrolyse induite</i> | 19 |
| I-3-1-3/ <i>Méthode “sel + oxyde”</i> | 19 |
| I-3-2/ les voies indirectes..... | 19 |
| I-3-2-1/ <i>Echange anionique</i> | 19 |
| I-3-2-2/ <i>Reconstruction</i> | 22 |
| I-3-2-3/ <i>Traitement hydrothermal</i> | 21 |
| I-4/ Applications..... | 22 |
| I-4-1/ Applications industrielles..... | 23 |
| I-4-2/ Applications médicales..... | 24 |
| Bibliographie..... | 27 |
| | |
| CHAPITRE II : Généralités sur les colorants..... | 32 |
| Introduction..... | 34 |
| II-1/ Généralités sur les colorants..... | 35 |
| II-1-1/ Définition et nature des colorants..... | 35 |
| II-1-1-1 / <i>Les colorants naturels</i> | 35 |
| II-1-1-2 / <i>Les colorants synthétiques</i> | 35 |
| II-1-2/ Couleur et structure chimique..... | 36 |
| II-1-2-1 / <i>Groupes chromophores</i> | 36 |
| II-1-2-2 / <i>Groupes auxochromes</i> | 36 |
| II-2/ Classification des colorants..... | 37 |
| II-2-1/ Les colorants acides ou anioniques..... | 39 |
| II-2-2/ Les colorants basiques ou cationiques..... | 39 |
| II-2-3/ Les colorants au soufre..... | 39 |
| II-2-4/ Les colorants directs..... | 39 |
| II-2-5/ Les colorants formés in situ sur la fibre..... | 40 |
| II-2-5-2/ <i>colorants d'oxydation</i> | 40 |
| II-2-5-3/ <i>colorants phtalogènes</i> | 40 |
| II-2-6/ Les colorants de cuve..... | 40 |
| II-2-7/ Les colorants dispersés..... | 40 |

| | |
|---|----|
| II-2-8/ Les pigments réactifs..... | 41 |
| II-2-9/ Les colorants solubles dans les solvants organique..... | 41 |
| II-2-10/ Les colorants réactifs..... | 41 |
| II-2-11 / Les colorants Vats..... | 42 |
| II-3/ Statistiques de production et décharges de colorants..... | 42 |
| II-4/ Les colorants et l'environnement..... | 43 |
| II-4-1/ Toxicité des colorants..... | 43 |
| II-4-2/ L'élimination des colorants..... | 46 |
| II-5/ Nécessité de traiter les effluents textiles..... | 47 |
| II-5-1/ Les dangers évidents..... | 48 |
| II-5-1-1/ <i>Eutrophisation</i> | 48 |
| II-5-1-2/ <i>Couleur, turbidité et odeur</i> | 48 |
| II-5-2/ Les dangers à long terme..... | 48 |
| II-5-2-1/ <i>La persistance</i> | 48 |
| II-5-2-2/ <i>Bioaccumulation</i> | 48 |
| II-5-2-3/ <i>Cancer</i> | 49 |
| II-5-2-4/ <i>Sous produit de chloration (SPD)</i> | 49 |
| Bibliographie..... | 50 |

CHAPITRE III : Adsorption et les modèles mathématiques d'adsorption.....53

| | |
|---|----|
| III-1/ Introduction..... | 55 |
| III-2/ Rétention des polluants par les solides..... | 55 |
| III-2-1/ Description théorique de l'interface solide-solution..... | 56 |
| III-2-2/ Aspect quantitatif de la sorption..... | 55 |
| III-3/ Différents types d'adsorption..... | 55 |
| III-3-1/ Adsorption physique..... | 57 |
| III-3-2/ Adsorption chimique..... | 57 |
| III-4/ Modèles d'adsorption..... | 57 |
| III-4-1/ Modèle de Langmuir..... | 58 |
| III-4-2/ Modèle de Freundlich..... | 59 |
| III-4-3/ Coefficient de distribution..... | 59 |
| III-5/ Etude des paramètres thermodynamiques..... | 59 |
| III-6/ Modèles cinétiques..... | 60 |
| III-6-1/ modèle cinétique du pseudo-premier ordre..... | 61 |
| III-6-2/ modèle cinétique du pseudo-second ordre..... | 61 |
| III-7/ Diffusion intra particulaire de molécule du soluté dans le solide..... | 62 |
| Bibliographie..... | 63 |

CHAPITRE IV : Synthèse des Hydroxydes Doubles Lamellaires carbonatés à base de Ni et Fe.....64

| | |
|---|----|
| Introduction..... | 65 |
| IV-1/ Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires carbonatés (HDL) à base de Nickel et Fer..... | 65 |
| IV-1-1/ Préparation de la phase $[\text{NiFeCO}_3]$ (R=2,3,4,5)..... | 65 |
| IV-1-2/ Préparation de la phase $[\text{NiFeCO}_3]$ (R = 3)..... | 66 |
| a/ <i>Mûrissement du matériau dans des flacons</i> | 66 |
| b/ <i>Mûrissement du matériau dans des autoclaves</i> | 67 |

| | |
|--|----|
| <i>c/ Effet du temps et de la température du traitement hydrothermal dans les autoclaves</i> | 67 |
| IV-1-3/ Préparation de la phase calcinée [NiFe-320] | 67 |
| IV-2/ Techniques de caractérisation..... | 68 |
| IV-3/ Caractérisations des matériaux synthétisés..... | 69 |
| IV-3-1/ Effet du rapport molaire Ni/Fe..... | 69 |
| IV-3-1-1/ Analyse des spectres de diffraction des rayons X de poudre à haut angle..... | 69 |
| IV-3-1-2/ Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)..... | 71 |
| IV-3-1-3/ Analyse des spectres infrarouges du NiFeCO ₃ | 72 |
| IV-3-1-4/ Analyse texturale : méthode BET..... | 72 |
| IV-3-2/ Effet des conditions du traitement..... | 73 |
| IV-3-2-1/ Analyse des spectres de diffraction des rayons X..... | 73 |
| IV-3-3/ Effet du temps et de la température du traitement hydrothermal..... | 74 |
| IV-3-3-1/ Analyse structurale..... | 75 |
| a/ Analyse des spectres de diffraction des rayons X..... | 75 |
| b/ Analyse par microscopie électronique à transmission (MET) | 81 |
| IV-3-3-2/ Analyse des spectres infrarouges..... | 83 |
| IV-3-3-3/ Analyse thermogravimétriques..... | 85 |
| IV-3-3-4/ Analyse texturale : méthode BET..... | 87 |
| IV-3-3-5/ Analyse morphologique..... | 90 |
| IV-3-4/ Effet de calcination..... | 92 |
| IV-3-4-1/ Analyse des spectres de diffraction des rayons X..... | 92 |
| IV-3-4-2/ Analyse texturale: méthode BET..... | 92 |
| IV-3-4-3/ Analyse par microscopie électronique à transmission (MET) | 94 |
| Conclusion..... | 94 |
| Bibliographie..... | 95 |

CHAPITRE V : Application à l'élimination d'un colorant acide sur l'hydroxyde double lamellaire à base de Ni et Fe..... 96

| | |
|---|-----|
| V-1/ Introduction..... | 97 |
| V-2/ Elimination du Bleu d'Evans..... | 97 |
| V-2-1/ Matériaux et méthodes..... | 97 |
| V-2-1-1/ Détermination de la longueur d'onde maximum..... | 98 |
| V-2-1-2/ Influence du pH sur la longueur d'onde maximum..... | 98 |
| V-2-1-3/ Effet du pH de la solution sur l'élimination du Bleu d'evans..... | 98 |
| V-2-1-4/ L'étude cinétique..... | 98 |
| V-2-1-5/ Les isothermes d'adsorption..... | 99 |
| V-2-1-6/ Effet de calcination des matériaux..... | 99 |
| V-2-1-7/ Régénération et réutilisation des matériaux..... | 100 |
| V-2-2/ Résultat et discussions..... | 100 |
| V-2-2-1/ Effet du pH de la solution sur l'élimination du Bleu d'Evans par NiFeCO ₃ | 100 |
| V-2-2-2/ Effet du temps de contact sur la sorption du Bleu d'evans..... | 102 |
| V-2-2-3/ Effet de calcination..... | 104 |
| V-2-2-4/ Modélisation de la cinétique d'adsorption..... | 106 |
| V-2-2-5/ L'isotherme d'adsorption..... | 108 |
| V-2-2-6/ Régénération et réutilisation des matériaux..... | 111 |
| Conclusion..... | 111 |
| Bibliographie..... | 113 |

PARTIE B : Synthèse, caractérisation et application des matériaux mésoporeux

| | |
|---|------------|
| CHAPITRE I : Etude bibliographique des matériaux mésoporeux..... | 114 |
| Introduction..... | 115 |
| I-1/ Classification des matériaux poreux..... | 115 |
| I-2/ Utilisation d'un surfactant..... | 116 |
| I-3/ Solvant et source de silicium..... | 120 |
| I-3-1/ Les alkoxydes de métaux de transitions..... | 120 |
| I-3-2/ Les alkoxydes d'aluminium..... | 123 |
| I-3-3/ Les alkoxydes de silicium..... | 124 |
| I-4/ Différentes voies de synthèse des matériaux poreux..... | 128 |
| I-5/ Différents types de matériaux mésoporeux..... | 120 |
| I-6/ Les matériaux mésoporeux silicatés hautement structurés..... | 133 |
| I-7/ Les matériaux périodiques mésoporeux organosilicés PMO..... | 137 |
| I-7-1/ Fonctionnalités introduite dans les matériaux PMO..... | 137 |
| I-7-2/ Protocole de synthèse des matériaux PMO..... | 140 |
| I-7-3/ Protocole de fonctionnalisation des matrices mésoporeuses PMO..... | 141 |
| I-7-4/ Applications des matrices mésoporeuses..... | 145 |
| Bibliographie..... | 147 |
| | |
| CHAPITRE II : Conception de matériaux mésoporeux hautement structurés: CMI-1 et PMO..... | 15 |
| 0 | |
| II-1/ Mode opératoire de la synthèse des matrices mésoporeuses silicatées..... | 151 |
| II-1-1/ Synthèse des matrices CMI-1 conventionnels..... | 151 |
| II-1-2/ Synthèse des matrices mésoporeuses organosilicés PMO..... | 152 |
| II-2/ Mode opératoire de la fonctionnalisation des matrices mésoporeuses..... | 154 |
| II-2-1/ Mode opératoire de fonctionnalisation des matrices CMI-1..... | 155 |
| II-2-2/ Mode opératoire de fonctionnalisation des matrices PMO..... | 156 |
| II-3/ Méthodes utilisées pour la caractérisation des matériaux mésoporeux..... | 157 |
| II-3-1/ Caractérisation morphologique..... | 157 |
| II-3-2/ Caractérisation structurale..... | 158 |
| II-3-3/ Caractérisation texturale..... | 158 |
| II-3-4/ Caractérisation des fonctions organiques..... | 159 |
| II-3-5/ Thermogravimétrie – Analyse thermique différentielle..... | 160 |
| II-4/ Application des matrices mésoporeuses dans la sorption du Bleu d'Evans..... | 160 |
| II-4-1/ Colorant Bleu d'Evans..... | 160 |
| II-4-2/ Méthode utilisée pour déterminer la quantité de colorant adsorbé..... | 161 |
| II-4-3/ Etude cinétique de sorption du Bleu d'Evans..... | 161 |
| II-4-4/ Modèles cinétiques..... | 162 |
| II-4-4-1/ <i>modèle cinétique du pseudo-premier ordre</i> | 162 |
| II-4-4-2/ <i>modèle cinétique du pseudo-second ordre</i> | 162 |
| II-4-5/ Diffusion intra particulaire de molécule du soluté dans le solide..... | 163 |
| II-4-6/ Isotherme de sorption du Bleu d'Evans..... | 163 |
| Bibliographie..... | 164 |

CHAPITRE III : Caractérisation des matrices mésoporeuses CMI-1 et PMO.....165

| | |
|--|-----|
| III-1/ Matrice mésoporeuse CMI-1..... | 165 |
| III-1-1/ Caractérisation morphologique..... | 165 |
| III-1-2/ Caractérisation structurale..... | 165 |
| III-1-2-1/ <i>Microscopie Electronique à Transmission (MET)</i> | 165 |
| III-1-2-2/ <i>Diffraction des Rayons X (DRX)</i> | 166 |
| III-1-3/ Caractérisation texturale de ces matériaux..... | 168 |
| III-1-4/ Caractérisation par Spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier..... | 169 |
| III-1-5/ Caractérisation du réseau par la RMN ²⁹ Si..... | 171 |
| III-1-6/ Caractérisation par thermogravimétrie..... | 173 |
| III-2/ Matrice mésoporeuse PMO..... | 173 |
| III-2-1/ Caractérisation morphologique..... | 174 |
| III-2-2/ Caractérisation structurale..... | 174 |
| III-2-2-1/ <i>Microscopie Electronique à Transmission (MET)</i> | 174 |
| III-2-2-2/ <i>Diffraction des Rayons X (DRX)</i> | 175 |
| III-2-3/ Caractérisation texturale..... | 176 |
| III-2-4/ Caractérisation des chaînes organiques..... | 177 |
| III-2-5/ Caractérisation du réseau par la RMN ²⁹ Si..... | 178 |
| III-2-6/ Caractérisation par thermogravimétrie..... | 180 |
| III-3/ Conclusions..... | 181 |
| Bibliographie..... | 182 |

CHAPITRE IV : Fonctionnalisation des matrices silicatées mésoporeuses.....183

| | |
|--|-----|
| Introduction..... | 184 |
| IV-1/ Fonctionnalisation post-synthèse des matériaux CMI-1..... | 184 |
| IV-1-1/ Analyse par spectroscopie infrarouge..... | 184 |
| IV-1-2/ Analyse par RMN du ²⁹ Si..... | 185 |
| IV-1-3/ Caractérisation texturale..... | 186 |
| IV-1-4/ Caractérisation par thermogravimétrie..... | 187 |
| IV-1-5/ Caractérisation structurale..... | 188 |
| IV-1-5-1/ <i>Caractérisation par diffraction des rayons X</i> | 189 |
| IV-1-5-2/ <i>Caractérisation par Microscopie Electronique à Transmission (MET)</i> | 189 |
| IV-1-6/ Caractérisation morphologique par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)..... | 190 |
| IV-2/ Fonctionnalisation post-synthèse des matériaux PMO..... | 191 |
| IV-2-1/ Caractérisation morphologique..... | 191 |
| IV-2-2/ Caractérisation structurale..... | 191 |
| IV-2-2-1/ <i>Analyse par microscopie électronique à transmission (MET)</i> | 191 |
| IV-2-2-2/ <i>Analyse par diffraction des rayons X (DRX)</i> | 192 |
| IV-2-3/ Caractérisation texturale..... | 193 |
| IV-2-4/ Caractérisation de la fonction organique..... | 194 |
| IV-2-5/ Analyse thermogravimétrique | 196 |
| IV-3/ Conclusion..... | 197 |
| Bibliographie..... | 198 |

| | |
|--|-----|
| CHAPITRE V : Application des matériaux mésoporeux CMI-1 et PMO à la sorption du Bleu d'Evans..... | 200 |
| V-1/ Introduction..... | 201 |
| V-2/ Elimination du Bleu d'Evans..... | 201 |
| V-2-1/ L'étude cinétique..... | 202 |
| V-2-2/ Les isothermes d'adsorption..... | 202 |
| V-3/ Résultat et discussions..... | 203 |
| V-3-1/ Effet du temps de contact sur la sorption du Bleu d'evans par CMI1-f..... | 203 |
| V-3-2/ Modélisation de la cinétique d'adsorption..... | 204 |
| V-3-3/ Isotherme de sorption du Bleu d'Evans..... | 205 |
| V-3-4/ Modèles de Langmuir et Freundlich | 206 |
| V-3-5 Effet du temps de contact sur la sorption du Bleu d'evans par PMO-f..... | 207 |
| V-3-6 Modélisation de la cinétique d'adsorption..... | 206 |
| V-3-7 Isotherme de sorption du Bleu d'Evans..... | 209 |
| V-3-8 Modèles de Langmuir et Freundlich..... | 210 |
| V-4 Conclusion | 211 |

| |
|--|
| PARTIE C : Synthèse, caractérisation et application des matériaux macro-mésoporeux hiérarchisés en pur oxyde de Zirconium |
|--|

| | |
|--|-----|
| CHAPITRE I : Etude bibliographique sur les Matériaux à porosité hiérarchisée..... | 212 |
| I-1/ Introduction..... | 213 |
| I-2/ Matériaux poreux unimodaux..... | 215 |
| I-2-1/ Matériaux sol-gel | 215 |
| I-2-2/ Zéolithes..... | 217 |
| I-2-3/ Matériaux mésoporeux..... | 219 |
| I-2-4/ Matériaux macroporeux..... | 219 |
| I-3/ Matériaux à porosité hiérarchisée..... | 221 |
| I-3-1/ Matériaux Micro-Mesoporeux..... | 222 |
| I-3-2/ Matériaux Macro-Mésoporeux et Macro-Microporeux..... | 224 |
| I-4/ Matériaux poreux hiérarchisés synthétisés en condition douce..... | 226 |
| I-5/ Matériaux Macro-Mésoporeux à base d'oxyde de zirconium..... | 227 |
| Bibliographie..... | 230 |

| | |
|---|----|
| CHAPITRE II : Conception de matériaux macro-mésoporeux hiérarchisés à base de Zirconium..... | 23 |
|---|----|

3

| | |
|--|-----|
| Introduction..... | 234 |
| II-1/ Synthèse des matériaux macro-mésoporeux hiérarchisés à base d'oxyde de zirconium..... | 234 |
| II-1-1/ Protocoles de synthèses..... | 235 |
| <i>a/ Synthèse de matériaux macro-mésoporeux à base de ZrO₂ en présence de surfactant</i> | 235 |
| <i>b/ Synthèse de matériaux à base de ZrO₂ sans surfactant</i> | 235 |
| II-2/ Méthodes utilisées pour la caractérisation des matériaux mésoporeux..... | 237 |
| II-2-1/ Caractérisation morphologique..... | 237 |
| II-2-2/ Caractérisation structurale..... | 238 |
| II-2-3/ Caractérisation texturale..... | 238 |
| II-2-4/ Spectroscopie infrarouge..... | 239 |

| | |
|---|-----|
| II-2-5/ Thermogravimétrie–Analyse thermique différentielle..... | 239 |
| II-3/ Caractérisation des matériaux..... | 239 |
| II-3-1/ Propriétés morphologiques..... | 239 |
| II-3-2/ Propriétés structurales..... | 240 |
| <i>a/ Analyse par microscopie électronique à balayage</i> | 240 |
| <i>b/ Analyse par diffraction de rayon X</i> | 240 |
| II-3-3/ Propriétés texturales..... | 241 |
| II-3-4/ Analyse par thermogravimétrie..... | 243 |
| II-4/ Etude du mécanisme de synthèse..... | 244 |
| II-4-1/ Protocole de synthèse suivi..... | 244 |
| II-4-2/ Mécanisme proposé..... | 244 |
| Conclusion | 246 |
| Bibliographie..... | 247 |

CHAPITRE III : Application à l'élimination d'un colorant acide sur des matériaux macro-mésoporeux hiérarchisés à base de Zirconium.....248

| | |
|---|-----|
| III-1/ Introduction..... | 249 |
| III-2/ Elimination du Bleu d'evans..... | 249 |
| III-2-1/ L'étude cinétique..... | 249 |
| III-2-2/ Les isothermes d'adsorption..... | 250 |
| III-3/ Résultat et discussions..... | 250 |
| III-3-1à Effet du temps de contact sur la sorption du Bleu d'evans..... | 250 |
| III-3-2/ Modélisation de la cinétique d'adsorption..... | 251 |
| III-3-3/ Isotherme de sorption du Bleu d'Evans..... | 255 |
| III-4/ Comparaison de l'efficacité de l'élimination du colorant sur les différents Matériaux..... | 257 |
| III-4-1/ Effet du temps de contact sur la sorption du Bleu d'evans..... | 258 |
| III-4-2/ performance des matériaux dans la sorption du Bleu d'evans..... | 259 |
| Bibliographie..... | 260 |
| Conclusion générale..... | 261 |
| Annexes : Méthodes de caractérisations..... | 265 |

INTRODUCTION GENERALE.

INTRODUCTION GENERALE

Les problèmes liés à la pollution sont devenus ces dernières années une préoccupation permanente pour les pouvoirs publics, les scientifiques et même la société civile. Notre pays connaît au même titre que les pays industrialisés des phénomènes de pollution mais ne dispose pas de moyens de lutte technologique et juridique appropriés. Considérée comme la première des préoccupations de la stratégie nationale de l'environnement, les ressources en eau sont confrontées à des problèmes de qualité causés par les différents rejets polluants, tels que les eaux usées domestiques et industrielles. La purification des eaux devient alors un problème écologique et technologique très important à résoudre. L'industrie textile utilise des colorants de synthèse toxiques qui polluent ses eaux résiduaires. Or en Algérie, la réutilisation agricole des eaux usées est devenue une impérieuse nécessité. Pour remédier à ces problèmes, les méthodes de traitements traditionnelles sont restées impuissantes. Ces dernières, sont des procédés de traitements mixtes biologiques et chimiques qui sont utilisés pour réduire la concentration en colorants des eaux de rejet. Toutefois, leur efficacité est limitée du fait du caractère faiblement biodégradable de la plupart des colorants. Cependant de nouveaux travaux ont montré une bonne efficacité de nouvelles techniques d'épuration de ces eaux de rejet.

Nous nous sommes intéressés dans notre travail à la purification des eaux résiduaires rejetées par l'industrie textile, qui contient un colorant acide le Bleu d'Evans (Bleu Direct 53). Le procédé utilisé repose sur l'adsorption de ce colorant sur des matériaux susceptibles d'être efficaces dans la fixation des agents de coloration des eaux.

La synthèse et la caractérisation de composés d'intercalation à structures lamellaires sont un des principaux axes de recherche de notre Laboratoire. Ce sujet concerne plus particulièrement les **Hydroxydes Doubles Lamellaires** ou argiles anioniques (noté généralement **HDL**). Les résultats présentés dans cette thèse proviennent de recherches menées au Laboratoire de **Chimie des Matériaux Inorganique CMI***. Plusieurs types de matériaux distincts sont développés en parallèle des HDLs : Synthèse, caractérisation et application des mésoporeux **CMI-1**, les **PMO** ainsi que les macro-mésoporeux hiérarchisés en pur oxyde de Zirconium (**ZrO₂ ou CMI-7**). Enfin une étude comparative de l'adsorption du colorant Bleu d'Evans a été réalisée.

La synthèse hydrothermale a été largement utilisée pour l'obtention de matériaux mieux cristallisés. Les techniques utilisées pour ces travaux sont décrites en annexe.

Les études antérieures, dont le développement se poursuit toujours, sont principalement consacrées à la préparation et à la caractérisation de nouveaux matériaux HDLs et leurs applications dans divers domaines. Ces matériaux lamellaires résultent de la succession et de l'empilement de feuillet, généralement de nature inorganique. Ces feuillets peuvent être soit neutre, soit cationique (par exemple dans les hydroxydes doubles lamellaires ou les sels basiques d'hydroxydes) soit anionique (par exemple dans les Montmorillonites). Les espaces interfeuillets peuvent contenir des entités anioniques inorganiques ou organiques. Dans ce dernier cas, nous parlons de matériaux hybrides organiques-inorganiques. Ces entités peuvent prendre place entre les feuillets, multipliés par les différentes possibilités d'association de métaux divalents et trivalents dans les feuillets, conduits à un immense potentiel de matériaux nouveaux. Ces composés lamellaires bidimensionnels présentent une grande anisotropie de leurs liaisons chimiques, fortes au sein des feuillets hydroxylés, faible par la cohésion des feuillets entre eux. Cette caractéristique permet d'intercaler une grande variété d'anions, tant inorganiques qu'organique, afin de jouer sur les propriétés et la réactivité du matériau. Cependant, cette facilité à échanger des anions engendre une faible stabilité du produit qu'il est nécessaire d'améliorer pour obtenir des matériaux opérationnels.

Néanmoins, ces liaisons faibles dans l'espace interfeuillet entraînent une stabilité relativement médiocre du matériau. Un traitement thermique approprié permet de remédier à ce problème, en greffant les anions intercalés aux feuillets, via la création de liaisons iono covalentes fortes entre les anions intercalés et les feuillets hydroxylés, créant ainsi des structures lamellaires à piliers. La possibilité de créer des piliers dans des HDLs contenant des oxoanions ou des anions organiques intercalés a été ainsi étudiée par de nombreux chercheurs.

Il est donc très important de connaître et de contrôler la structure cristallographique et de suivre son évolution au cours des différents traitements. En effet la maîtrise de leur structure peut conduire à élaborer et mettre en forme de nouveaux matériaux dans la perspective d'application (tamis moléculaire, des solides de surfaces spécifique élevée, nano réacteurs chimiques...).

Par ailleurs, ce travail mené au Laboratoire **CMI*** (spécialisé dans la synthèse des matériaux mésoporeux et méso-macroporeux) a été complété par d'autres synthèses citée ci-dessous. Les matériaux poreux hiérarchisés ou matériaux poreux multimodaux combinent

différentes tailles des pores afin d'obtenir des matériaux hybrides cumulant les propriétés physico-chimiques intéressantes de chacune des classes des matériaux poreux. De nombreuses synthèses ont déjà été élaborées notamment pour des matériaux micro-mésoporeux, micro-macroporeux ainsi que des matériaux méso-macroporeux. Récemment, des matériaux poreux hiérarchisés, structures solides possédant une distribution de pores de deux tailles différentes, furent conçus de manière simple et reproductible. Ces structures suscitent un intérêt particulier grâce à leur surface spécifique élevée, leur large volume poreux et leur double porosité. Durant ces dernières années, des travaux considérables furent réalisés dans ce domaine. Ainsi, des structures hiérarchisées à base de SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 , ZrO_2 , Y_2O_3 , silicoaluminate et d'oxydes de métaux de transition mixtes furent préparés avec succès. Ces nouvelles structures macro-mésoporeuses hiérarchisées en pure zirconie (CMI-7) sont des matrices templates potentiels en vue de la conception de matériaux en pur carbone possédant des propriétés semblables.

Nous avons également exploité la potentialité, en tant qu'adsorbant, d'autres matériaux mésoporeux silicatés intégrant des chaînes organiques dans une charpente de silice. Ce sont des Matériaux Périodiques Organosilicés (**PMO**). Ces matériaux peuvent posséder une structure cubique ou lamellaire, mais les deux matrices mésoporeuses que nous allons utiliser durant cette thèse, de type CMI-1 et PMO, possèdent un arrangement hexagonal des canaux. Ils sont synthétisés à partir de molécules de surfactant organisées en micelles, autour desquelles polymérise une source de silice en solution aqueuse. L'élimination du surfactant par l'extraction et/ou la calcination fournit la matrice mésoporeuse.

Afin d'améliorer le profil d'adsorption, les matériaux CMI-1 et PMO ont été fonctionnalisés. La fonctionnalisation consiste à introduire des chaînes hydrophobes dans la structure silicatée de ces composés. En outre, en examinant les groupes fonctionnels présents à la surface de la molécule du colorant, il sera choisi un groupe « contre fonctionnel » adéquat, ayant pour but d'établir des interactions fortes pour la fixation du colorant. La fonction amine sera choisie. Pour greffer des fonctions chimiques sur les CMI-1 et les PMO, la présence en nombre de groupements silanols à sa surface sera bénéfique.

A la suite de cette introduction, la thèse a été articulée en trois parties A, B, et C :

La partie A : Synthèse des HDLs

Cette partie comporte 5 chapitres

- Le premier chapitre donne une présentation bibliographique des matériaux HDLs, sont également décrites les principales propriétés structurales, les méthodes de préparation et l'application.
- Une synthèse bibliographique sur les colorants fait l'objet du deuxième chapitre.
- L'adsorption est aussi décrite au 3^{ème} chapitre. Nous abordons des généralités sur les différents phénomènes d'adsorption, les modèles théoriques de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption.
- Le 4^{ème} chapitre est consacré à l'étude expérimentale :
La synthèse de la phase HDL **Ni-FeCO₃** et l'étude de l'influence de la température et du temps du traitement hydrothermal sur les propriétés structurales et morphologiques du matériau.
- Le 5^{ème} chapitre présente l'étude de l'effet du traitement hydrothermal sur la sorption du colorant Bleu d'Evans sur l'HDL **Ni-FeCO₃**.

La partie B : Synthèse, caractérisation et application des matériaux mésoporeux

Comporte 5 chapitres

- Le premier chapitre donne une présentation bibliographique sur les matériaux mésoporeux
- Le mode opératoire de la synthèse et les méthodes de caractérisation font l'objet du deuxième chapitre.
- La synthèse et caractérisation des matériaux mésoporeux **CMI-1 et PMO** font l'objet du troisième chapitre.
- La fonctionnalisation des matrices CMI-1 et PMO font l'objet du 4^{ème} chapitre
- Enfin, le 5^{ème} chapitre traitera l'application de ces matériaux dans la sorption du Bleu d'Evans.

La partie C : Synthèse, caractérisation et application des matériaux macro-mésoporeux hiérarchisés en pur oxyde de Zirconium

Cette partie comporte 4 chapitres

- Le premier chapitre donne une présentation bibliographique des matériaux macro-mésoporeux hiérarchisés
- La synthèse et caractérisation du solide macro-mésoporeux hiérarchisé à base de zirconium font l'objet du deuxième chapitre.
- Le 3^{ème} chapitre traitera l'application de ces matériaux dans la sorption du Bleu d'évans et présentera également une comparaison de l'efficacité des différents matériaux synthétisés sur la sorption de ce colorant.

Enfin, Une conclusion générale sera apportée au terme de ces travaux mettant en évidence les renseignements acquis.

Annexe

En annexe sont détaillées les principales techniques de caractérisation utilisées.

Ce travail a été financé par une bourse offerte par le gouvernement algérien.

* Laboratoire des Matériaux Inorganiques **CMI**, Facultés Universitaires Notre Dame de la Paix FUNDP, Faculté des Sciences, Département de Chimie, Namur, Belgique.

PARTIE A :

Synthèse, Caractérisation et
Application d'une argile anionique
type HDL à base de Ni et Fe

CHAPITRE I.

Généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires

I-1/ Introduction

Les matériaux argileux sont parmi les minéraux les plus connus. Parmi ces matériaux, les argiles cationiques naturelles qui sont très répandues dans la nature ainsi que les argiles anioniques. Ces derniers se distinguent des précédentes par des feuillets hydroxylés chargés positivement [1-3], sont au contraire rares et le plus souvent obtenues par synthèse [4,5]. Ces matériaux ont été synthétisés pour la première fois par Feitkneht dans les années 30 [6,7]. Leur développement s'est ensuite amplifié grâce aux travaux de Miyata et de Reichle dans le milieu des années 80 [8-11]. Ces matériaux lamellaires ont fait l'objet d'un vif d'intérêt depuis quelques années, grâce à leurs propriétés et constituent maintenant une famille de matériaux avec un éventail très large d'applications. Ces composés lamellaires bidimensionnels présentent une grande anisotropie de leurs liaisons chimiques, fortes au sein des feuillets hydroxylés, et faibles pour la cohésion des feuillets entre eux. Cette caractéristique permet d'insérer une grande variété d'espèces anioniques organique ou inorganique. Ces espèces sont insérés entre les feuillets, et donnent lieu à de nouvelles structures cristallines. Les chercheurs se sont intéressés aux HDLs pour leurs propriétés d'échanges anioniques [12,13], catalytiques [14,15], et leur faible coût de production [4,5]. De nos jours de nouvelles applications des HDLs sont découvertes montrant ainsi leur énorme potentiel.

I-2/ Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL)

I-2-1/ Historique

Les argiles sont divisés en deux grandes parties : les argiles cationiques que l'on retrouve abondamment dans la nature, constituées d'espaces interfoliaires qui sont occupés par des cations compensateurs et les argiles anioniques (Figure I-1). Ces derniers sont plutôt rares dans la nature mais sont simples et relativement peu coûteuses à préparer au laboratoire. Ils peuvent être utilisés tels qu'ils sont ou bien calcinés.

Le premier matériau hydrotalcite a été découvert en 1842 en Suède par le minéralogiste Hochslette. C'était un minéral en poudre blanche semblable au talc. C'est aussi un hydroxy carbonate de magnésium et d'aluminium qu'on trouve dans la nature sous forme de plaquettes feuilletées ou tordues ou sous forme de masse fibreuse [16].

La première formule chimique exacte de l'hydrotalcite naturel, $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3^{2-})_4H_2O$, a été établi et présenté par E. Manasse [17] professeur de minéralogie de l'université de Florence en Italie en l'année 1915. Il a été aussi le premier à

reconnaître que les carbonates étaient des ions indispensables pour ce genre de structure au contraire de l'idée dominante de cette époque selon laquelle ces composés auraient été constitués d'un simple mélange d'hydroxydes.

Grâce aux résultats des rayons X, Aminoff et Broomé [2] ont découvert l'existence de deux polytypes de l'hydrotalcite, l'un ayant une structure rhomboédrique et l'autre une symétrie hexagonale appelée manasseite pour honorer le Pr. Manasse.

En 1942 Feitknecht [6,7] synthétisa une série de composés ayant la structure de l'hydrotalcite et leur donna le nom de « doppelschichtstrukeyuren » qui veut dire structure à double couche. L'idée du chercheur était que ces composés synthétiques étaient formés par une couche d'hydroxyde d'un cation, intercalée avec une couche de l'autre cation. Cette hypothèse a été refusé catégoriquement par Allmann [18] et par Taylor [19] après avoir analysé le produit par rayon X du monocristal. En effet, ils constatèrent que les deux cations étaient localisés dans la même couche et que les ions carbonates et les molécules d'eau étaient logées entre les couches. Martin et Pinnavaia [20] ont utilisés la dénomination « Hydroxydes Doubles Lamellaires » (notés LDH, acronyme de Layered Double Hydroxides) qui rend compte de la présence de deux type de cations métalliques dans les feuillets. Cristallographiquement, ces matériaux présentent des spectres de diffraction des rayons X très similaires à celui de l'hydrotalcite naturelle $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3^{2-})_4H_2O$; c'est pourquoi les membres de cette famille sont dits de type hydrotalcite et par abus de langage hydrotalcite.

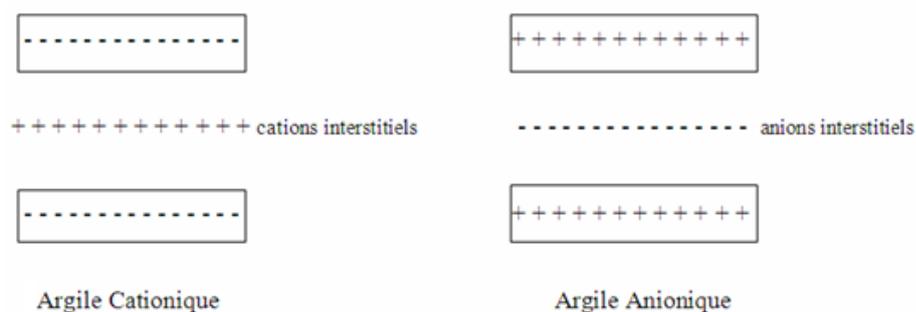


Figure I-1 : Différences entre les argiles cationiques et anioniques (HDL)

I-2-2/ Structure des hydroxydes doubles lamellaires (HDL)

La structure des argiles anioniques ou Hydroxydes Doubles Lamellaire (dénommés aussi HDL) est basée sur des feuillets $M(OH)_2$ analogue à ceux de la brucite $Mg(OH)_2$ (Fig. I-3) [21,22] où des métaux M^{II} et M^{III} sont disposés sur un réseau hexagonal dans un plan médian. Le seul changement entre les feuillets des structures HDL et de la structure brucite concerne la substitution des cations divalents de la brucite par des cations trivalents dans les HDL. Les

groupements hydroxyles prennent place de part et d'autre de ce plan médian pour former l'environnement octaédrique des cations métalliques. Ces octaèdres associés par des arêtes conduisent à des feuillets hydroxylés compacts et chargés positivement en proportions du taux de métal trivalent soit :

$$x = \frac{M^{III}}{M^{II} + M^{III}}$$

L'électroneutralité du système est restaurée par la présence d'anions compensateurs (notés A^{n-} sur la Fig. I-2) entre ces feuillets conjointement à des molécules d'eau. En théorie, la quantité d'anions A^{n-} intercalés est directement dépendante du nombre de charge n et de la concentration x de cations trivalents M^{III} [23, 21,22].

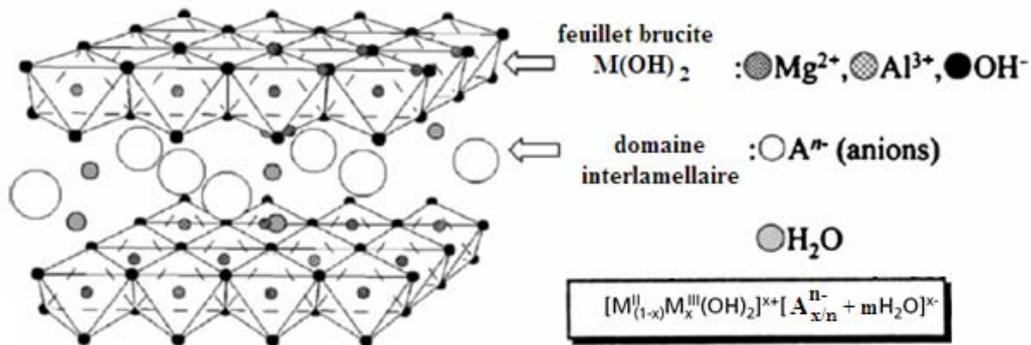


Figure I-2: Représentation schématique de la structure d'une argile anionique type hydroxalcite

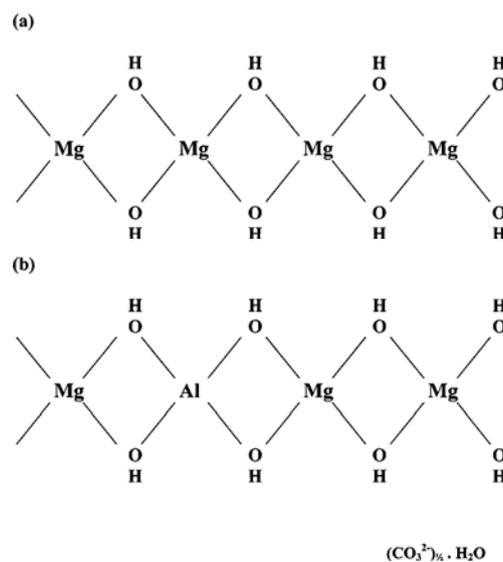
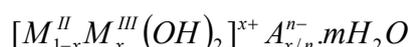


Figure I-3 : Représentation de la structure d'un feuillet hydroxyde dans: (a) brucite- $Mg(OH)_2$; (b) hydroxalcite : $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3^{2-})_xH_2O$.

Généralement les HDL cristallisent en symétrie rhomboédrique (R) ou hexagonal (H) et sont alors décrits dans une maille hexagonale de paramètres a_0 et c_0 qui correspondent respectivement à la périodicité dans le plan des feuillets et à celle de l'empilement de ces feuillets. Certaines phases HDL présentent des surstructures selon ces deux paramètres ; elles sont traités en terme d'ordre cationique selon a_0 et en terme de séquence d'empilement selon c_0 . La formule chimique générale des HDL peut s'écrire sous la forme suivante



où M^{II} et M^{III} désignent les cations di et trivalents et A l'anion intercalé.

L'existence des composés synthétiques de type hydrotalcite est restreinte dans le domaine pour lequel x varie entre 0,20 et 0,33 [8,25,26]. En dehors de cet intervalle, ce sont les hydroxydes purs des métaux di et trivalents qui se forment. Par ailleurs, d'autres matériaux de type hydrotalcite ont été synthétisé tel que Mg-Ga – CO₃ (x =0,07) [27], ou bien des valeurs de x plus élevées tels que les HDL M^{II} - M^{III} – CO₃ (M^{II} = Mg, Ni, Co, Cu; M^{III} = Al, V) avec x=0, 41–0.48 [28–32] et x= 0,5 pour l'HDL Fe^{II}-Fe^{III} [33].

Les caractéristiques principales de chaque type d'HDL résident dans la nature des anions interlamellaire et la nature des cations métallique et par leur disposition, le type d'arrangement des groupements hydroxyles brucitiques qui confèrent aux matériaux différents séquences d'empilement et enfin par le nombre de molécules d'eau. De plus, la principale caractéristique de ces espaces interlamellaire reste liée à la distribution des atomes d'oxygène des deux entités (anions et molécules d'eau) présentes. Ces atomes d'oxygène sont distribués approximativement autour des axes de symétrie (à 0,56Å) passant à travers les groupements hydroxyles des couches brucitiques adjacentes.

Les groupements hydroxyles sont liés aux groupements CO_3^{2-} directement ou par le biais de molécules d'eau par des liens hydrogènes : $OH...CO_3...HO$ ou $HO...H_2O...CO_3...HO$.

Ces groupements carbonates sont disposés parallèlement aux couches de types brucite. Les molécules d'eau sont faiblement liées, ce qui conduit à leur élimination facile sans vraiment détruire la structure de base [34]. Ce qui constitue une voie supplémentaire pour obtenir de nouveaux HDL par voie d'échange anionique.

D'où la cohésion de la structure [24,35] est assurée par deux types de liaisons :

↳ des liaisons fortes covalentes dans les feuillets,

- ↳ des liaisons faibles types liaisons hydrogènes reliant les espèces de l'inter-feuillet entre elles et avec les hydroxyles des feuillets.

I-2-2-a / Compositions des feuillets

La grande variété des associations de cations divalents et trivalents pouvant être insérés dans la structure donne un grand nombre de nouveaux matériaux. Les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de Mg et Al. Ainsi il existe de nombreux exemples de composés formés avec les métaux suivants [36-42]:

- ↳ métaux divalents : Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} ...
- ↳ métaux trivalents : Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , La^{3+} , V^{3+} ...

On distingue aussi plusieurs variétés d'HDL ternaires ou quaternaires [43] formés de différents mélanges de cations M^{II} et/ou M^{III} .

Pour tous les composés précédents, les feuillets brucitiques présentent une répartition des cations divalents et trivalents ; cependant, certains auteurs Serna [44], Sissoko [45], Thiel [46] ainsi que d'autres [47] ont étudiés des phases contenant des cations monovalents et trivalents comme c'est le cas pour le système Li-Al.

Par ailleurs, l'idée d'incorporer des anions tétravalents n'était pas à exclure. Plusieurs travaux récents ont reportés la possibilité de synthétiser des HDL contenant des ions tétravalents M^{IV} à savoir : $Mg/Al/Zr^{IV}-CO_3$ [48-51], $Mg/Al/Sn^{IV}-CO_3$ [52], $M^{II}/Al/Sn^{IV}-CO_3$ ($M^{II} = Co, Ni$) [53], $M^{II}/Al/Sn^{IV}-CO_3$ ($M^{II} = Mg, Ni, Zn$) [54], $Mg/Al/Ti^{IV}-CO_3$ [55], $Mg/Al/Si^{IV}-CO_3$ [56] ainsi que l'HDL $Zn/Ti^{IV}-CO_3$ ne contenant pas de cation trivalent [57].

I-2-2-b / Entités interlamellaires

La composition des phases de type hydrotalcite n'est pas non plus limitée par la nature des espèces présentes dans l'inter-feuillet. Ces entités sont essentiellement des molécules d'eau et des anions. Il est possible d'intercaler une très grande variété d'anions dans l'espace inter-feuillet [58-66] tels que :

- Anions simples: CO_3^{2-} , OH^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- , CrO_4^{2-} ...
- Halocomplexes: $(NiCl_4)^-$, $(CoCl_4)^-$, $(IrCl_6)^{2-}$...

- Cyanocomplexes: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-}$...
- Oxocomplexes: $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)]^{2-}$, $[\text{MoO}_2(\text{O}_2)_4\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6]^{2-}$...
- Oxométalates: chromate, vanadate, molybdate...
- Hétéropolyoxométalates: $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$...
- Ligands macrocycliques: métallophthalocyanines...
- Anions organiques ou polymères: acide adipique, oxalique, malonique, acrylate et polyacrilate, sulfonate...

Le problème majeur réside en l'obtention de phases pures et bien cristallisées. En général, il est difficile d'avoir une description structurale du domaine interfoliaire. Ce dernier est défini par la nature des anions qui le constituent. Ceci est dû au fait que les anions ne se structurent pas en un sous-réseau rigide, ce phénomène étant accru par la présence des molécules d'eau [67,39]. D'où, l'espace interfoliaire est considéré comme étant un milieu fortement désordonné. Néanmoins, dans le cas d'entités simples telles que les ions carbonate ou chlorure, les anions occupent des sites bien définis [4]. Notons aussi que l'espace interfeuillet ne dépasse pas 15Å [2] pour les espèces inorganiques par rapport aux espèces organiques. L'épaisseur de l'espace interfeuillet est déterminée par le nombre, la taille, l'orientation des anions, ainsi que leurs interactions avec les groupements hydroxyles des feuillets [68]. Le tableau I.1 regroupant quelques HDL recensés dans la littérature montre leur grande diversité tant pour la composition chimique que pour les caractéristiques structurales.

Tableau I-1: sélection de HDL naturels (n) et synthétiques (s) [69]

| Noms (n/s) | [M ^{II} -M ^{III}] | A | x | n | a ₀ (Å) | c ₀ (Å) |
|---------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|-------|------|--------------------|--------------------|
| Hydrotalcite (n) | [MgAl] | 1/2CO ₃ | 1/4 | 1/2 | 3,054 | 7,603×3 |
| Manasseite (n) | [MgAl] | 1/2CO ₃ | 1/3 | 1/2 | 3,042 | 7,56×2 |
| Manasseite (n) | [MgAl] | 1/2CO ₃ | 1/4 | 1/2 | 3,10 | 7,20×2 |
| SO ₄ Hydrotalcite(n) | [MgAl] | 1/2SO ₄ | 1/3 | 1/2 | 3,04 | 8,85×3 |
| HydrotalciteSO ₄ (n) | [MgAl] | 1/2SO ₄ | 1/4 | n | 3,05 | 8,83×3 |
| Hydrotalcite Cl(s) | [MgAl] | Cl | 0,4 | n | 3,06 | 8,46×3 |
| Mannasseite Cl (n) | [MgAl] | Cl | 0,364 | 0,34 | 3,10 | 7,75×2 |
| Meixnerite (n) | [MgAl] | OH | 1/4 | 1/3 | 3,046 | 7,64×3 |
| Pyroaurite (n) | [MgFe] | 1/2CO ₃ | 1/4 | 1,08 | 3,109 | 7,804×3 |
| Sjogrenite (n) | [MgFe] | 1/2CO ₃ | 1/4 | 0,56 | 3,113 | 7,80×2 |
| Pyroaurite (n) | [Mg,NiFe] | 1/2CO ₃ | 1/4 | 0,56 | 3,10 | 7,68×3 |
| Takovite OH (s) | [Al, Fe] | OH | 0,2 | n | 3,018 | 7,8×3 |
| Takovite OH (s) | [Ni,CuAl] | OH | 0,14 | n | 3,047 | 7,97×3 |
| Takovite OH (s) | [Ni, Al] | OH | 0,44 | n | 3 | 7,73×3 |
| Phase 18.5 Å | [Mg-Al] | ½ (CO ₃ ,SO ₄) | 1/3 | 1/2 | 3,046 | 18,45×3 |
| Takovite SO ₄ | [Ni-Ni] | 1/2SO ₄ | 1/4 | n | 3,07 | 10,28×3 |
| Wermlandite (n) | [Mg-Al,Fe] | 1/2SO ₄ *Ca* | 2/9 | 1,22 | 3,101 | 11,28×2 |
| Reevesite (n) | [Ni, Fe] | 1/2CO ₃ | 1/4 | 1/2 | 3,07 | 7,8×3 |
| Hydrohonessite (n) | [Ni, Fe] | ½SO ₄ *NiSO ₄ | 0,321 | 0,87 | 3,1 | 10,8 |
| Woodwardite (n) | [Cu-Al] | ½SO ₄ | 1/3 | 1/3 | 3,083 | 10,9 |
| (s) | [Zn-Al] | OH | 0,2 | 1/3 | 3,09 | 7,8×3 |
| (s) | [Zn-Al] | Cl, OH | 0,2 | n | 3,087 | 7,4×3 |
| Babertonite (n) | [Mg*Cr,Al] | 1/2CO ₃ | 1/4 | 1/2 | 3,085 | 8,46×3 |
| Honessite (n) | [Ni,Mg-Fe] | 1/2SO ₄ | 0,294 | n | 3,024 | 7,9×3 |

Le signe* indique la présence additionnelle d'éléments minoritaires

I-2-2-c / Maille cristalline

↳ Paramètres a₀

Le paramètre a_0 , légèrement supérieure à 3 Å, représente à la fois, la distance entre deux cations métalliques voisins dans le feuillet et la distance entre deux hydroxyles voisins situés d'un même côté du feuillet.

Plusieurs auteurs, tels que Brindley [70], ont étudiés la sensibilité du paramètre a_0 en fonction de la nature et des proportions respectives des cations métalliques présents dans les feuillets. Ce paramètre décroît légèrement d'une part, quand le rayon ionique du métal trivalent substitué diminue et d'autre part quand le taux de métal trivalent dans un système donné augmente.

↳ Paramètres c_0

Ce paramètre de maille correspond à la distance d qui sépare deux feuillets hydroxylés successifs. Il dépend essentiellement de la taille et de charge de l'anion intercalé comme le montre le tableau I-2.

Tableau I-2: Quelques exemples de l'influence de l'anion sur la distance interfoliaire dans les HDL à base de [Zn-Al].

| Anions | d(Å) | références |
|-----------------------|---------|------------|
| Anions inorganiques | | |
| F^- | 7,6 | [71] |
| Cl^- | 7,6 | [72] |
| Br^- | 7,9 | [71] |
| OH^- | 7,6-7,9 | [71,73] |
| I^- | 8,5 | [71] |
| NO_3^- | 8,9 | [74] |
| HPO_4^- | 8,9 | [41] |
| CrO_4^- | 9,3 | [75] |
| CO_3^{2-} | 7,6-7,8 | [75-77] |
| $Fe(CN)_6^{2-}$ | 10,9 | [75] |
| $SiW_{11}O_{39}^{8-}$ | 14,6 | [77] |
| $SiV_3W_9O_{40}^{7-}$ | 14,6 | [77] |
| $BVW_{11}O_{40}^{7-}$ | 14,5 | [10] |
| $HW_{12}O_{40}^{6-}$ | 14,6 | [72,74,78] |

Tableau I-2 (suite)

| Anions | d(Å) | références |
|-------------------------------|-----------|------------|
| Anions organiques | | |
| $[CO_2 - CO_2]^{2-}$ | 9,3 | [75] |
| $C_nH_{2n}(COO^-)_{2n=0}$ | 9,9 | [79] |
| $C_nH_{2n}(COO^-)_{2n=2}$ | 12,0 | [79] |
| $C_4H_4O_6^{2-}$ | 12,2 | [80] |
| $C_6H_5OO^-$ | 13,8-15,2 | [81] |
| <i>p</i> TCPP* | 22,73 | [82] |
| $C_nH_{2n}(COO^-)_{2n=8}$ | 18,2 | [79] |
| $C_nH_{2n+1}(SO_3^-)_{2n=11}$ | 23,9 | [79] |
| $C_nH_{2n+1}(SO_3^-)_{2n=14}$ | 26,5 | [79] |
| $C_nH_{2n+1}(SO_3^-)_{2n=17}$ | 29,5 | [79] |

* Méso-tetrakis (p-carboxyphenyl) porphyrine

Ce paramètre dépend également du taux de métal trivalent ; lorsque ce taux augmente le nombre d'anions intercalés augmente aussi pour compenser la densité de charge positive dans le feuillet ce qui tendrait à augmenter la distance interfeuillet. L'expérience montre qu'en fait c_0 diminue [83], ce comportement est attribué à l'effet prédominant de l'accroissement des forces électrostatique entre les charges positives portées par les feuillets hydroxylés et les charges négatives des anions.

I-3/ Méthodes de synthèse des HDL

Les méthodes de synthèse usuelles sont au nombre de trois, et sont résumés sur la Fig. I-4 [84] : la coprécipitation directe, l'échange anionique et la reconstruction. Les deux premières sont les plus utilisées ; et celle de la reconstruction est moins courante

I-3-1/ les voies directes

I-3-1-1/ Coprécipitation

Les méthodes de coprécipitation sont les plus employées pour la préparation des HDL.

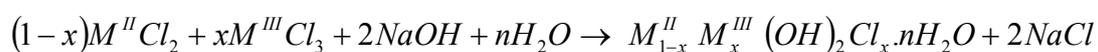
Cette méthode consiste à réaliser la précipitation d'une solution contenant les sels des métaux divalents et trivalents généralement des nitrates [85,86] ou des Chlorures [87,83] en proportions adéquates par une solution basique [88,89]. Les sels métalliques sont ajoutés à

débit constant dans un milieu réactionnel initialement constitué d'eau distillée et le pH est maintenu constant grâce à l'addition simultanée d'une solution basique d'hydroxyde de sodium [90, 91] ou de carbonate de sodium [92, 93] ou un mélange approprié des deux [8,86, 94].

Tout au long de la réaction le solide formé est maintenu en suspension par agitation magnétique. L'utilisation de *NaOH* comme agent précipitant permet de former un composé avec le contre-ion des sels métalliques dans le domaine interfeuillet alors qu'en présence de *Na₂CO₃*, c'est la phase carbonaté qui est obtenu préférentiellement.

Après la phase de précipitation, vient celle du traitement hydrothermal. Cette étape de la synthèse vient compléter la précédente dans le sens qu'elle permet d'améliorer la taille des cristaux obtenus lors de la précipitation et de transformer les phases amorphes en des formes plus cristallines. Ce traitement hydrothermal est réalisé à des température et pressions élevées pendant des temps variés. Certains HDL ne peuvent pas être obtenus par coprécipitation, cela est dû à la complexation des anions par les métaux présents dans la solution. La synthèse se fait alors par d'autres voies, telles que celle de l'échange anionique.

Dans le cas de l'addition d'hydroxyde de sodium à une solution de chlorure métalliques, la réaction globale s'écrit :



Cette coprécipitation peut être envisagée selon trois variantes :

↳ Précipitation à pH variable [95,96]

Les métaux précipitent simultanément ou successivement par addition lente d'une solution basique dans la solution aqueuse des sels métalliques, l'étude de l'évolution du pH de la solution montre que ce protocole de synthèse peut aboutir à une précipitation séquencée des différents hydroxydes et donc à une variation importante de la composition du produit en cours de préparation. Apparaît alors l'intérêt d'opérer à pH constant afin de limiter cette inhomogénéité chimique.

↳ Précipitation à pH contrôlé [76,89,90, 97]

Cette méthode consiste à l'addition simultanée à débit constant d'une solution aqueuse mixte de sels métalliques et d'une solution aqueuse basique de sorte que le pH reste maintenu à une valeur préalablement déterminée. La valeur du pH de synthèse doit être maintenue dans

un domaine adéquat afin de coprecipiter totalement les cations métalliques en proportion initialement définie sous la forme d'une phase HDL pure.

↳ Précipitation par ajout brutal [83,86,98] ou lent [86,99]

La précipitation est effectuée par l'ajout, sous forte agitation, d'une solution contenant les deux sels métalliques dans une solution basiques en excès. Par ce procédé, le composé formé, présentant souvent une pauvre cristallinité, doit subir un traitement secondaire pour améliorer la taille des grains.

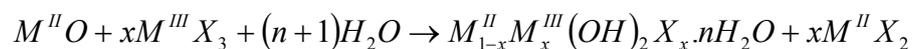
I-3-1-2/ Hydrolyse induite

Par cette méthode [92], l'hydrolyse du cation trivalent est d'abord précipité à un pH constant maintenu à une valeur légèrement inférieur au pH de précipitation du deuxième cation. Par ailleurs, la solution contenant le sel métallique du cation divalent est amenée séparément au même pH que la solution précédente. Le précipité en suspension est alors ajouté à la solution contenant le deuxième cation tout en maintenant le pH constant par ajout d'une solution basique d'hydroxyde de sodium ou de carbonate de sodium induisant ainsi l'hydrolyse du premier cation et la précipitation d'un hydroxyde des deux sels métalliques.

I-3-1-3/ Méthode "sel + oxyde"

Cette technique mise au point par **Bohem** [100] est reprise souvent ensuite, consiste en l'addition lente d'une solution de Chlorure (ou autre sel soluble) du métal trivalent à une suspension de l'oxyde du métal divalent maintenue par agitation mécanique.

La réaction globale est dans ce cas la suivante :



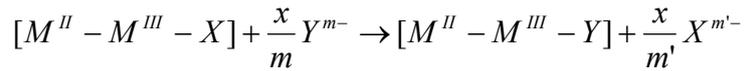
La fin de la réaction correspond à la disparition de l'oxyde $M^{II}O$.

Après la fin de la réaction, l'agitation de la suspension peut être maintenue pendant une durée variable afin de favoriser la cristallisation du composé.

I-3-2/ les voies indirectes

I-3-2-1/ Echange anionique

Le principe de cette méthode [101,102] est de transformer une phase HDL de départ [$M^{II} - M^{III} - X$] en conservant la matrice hydroxylée par une réaction de type :



où X et Y sont des anions et x le taux de trivalent dans la matrice.

La réaction d'échange est une réaction topotactique, c'est-à-dire que la structure iono-covalente des feuillets est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions-feuillets sont cassées. Etant donné la grande mobilité des anions dans l'espace interlamellaire, les possibilités d'échange sont très vastes. Les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrates ou chlorure intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonates intercalés ; car l'affinité des ions NO_3^- et Cl^- pour le matériau est moindre que celle des ions CO_3^{2-} [9,36]. Cette affinité diminue en effet dans l'ordre suivant :



De façon pratique, le composé HDL est mis en suspension dans une solution aqueuse contenant l'anion qui doit être échangé en excès, tout en maintenant une agitation. Il faut également opérer à l'abri du CO_2 de l'air, les anions carbonates s'intercalant préférentiellement [36]. La durée du traitement est variable selon les phases HDL et l'anion à échangé : entre quelques heures et plusieurs jours. Les échanges sont généralement effectués à température ambiante mais l'utilisation d'une température supérieure peut permettre une accélération de la cinétique d'échange et une meilleure cristallinité du produit obtenu, notamment pour les anions organiques alkylcarboxylates.

Il faut cependant noter que la cristallinité des phases ainsi obtenues est fortement dépendante de la nature des anions échangés ; les anions de grande taille entraînent fréquemment la formation de phases turbostratiques.

L'efficacité de l'échange anionique est souvent fortement dépendante du pH de la solution contenant l'anion à échangé. Certaines limitations sont à respecter : une solution trop acide conduit à une dissolution du composé et un pH trop basique conduit à l'insertion d'anions hydroxydes OH^- dans l'espace interfeuille.

L'échange anionique peut dans certains cas s'accompagner d'une dégradation de l'organisation des HDL échangés, notamment à cause des contraintes géométriques subies par les feuillets durant la réaction.

I-3-2-2/ Reconstruction

Cette méthode a été développée par Chibwe et Jones [103]. Les HDL ont la propriété de pouvoir se régénérer après calcination et formation d'oxydes mixtes. Si l'anion est détruit

dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. On parle alors « **d'effet mémoire** » des HDL [104]. Les oxydes mixtes obtenus après calcination des HDL, remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exempte de CO_2 , se recombine pour former une nouvelle phase HDL [105,106].

Miyata [8] a reporté qu'une HDL $MgAlCO_3$ se transforme en oxyde mixte d'aluminium et de magnésium après traitement thermique, qui se réhydrate et se combine avec des anions pour reformer une HDL en présence d'eau et d'anions. Cette méthode est une voie effective de synthèse pour l'insertion des anions inorganiques et organiques dans les HDL [107,108].

Carlino et al [105] recommandent le chauffage du précurseur HDL un chauffage lent de $1^\circ C/mn$. Cette technique empêche l'expulsion rapide de CO_2 et de l'eau de l'espace interfeuillet, qui se produit lorsque le chauffage est direct et soudain, ce qui perturbe la structure lamellaire du produit calciné.

Chibwe et Jones [103] ont utilisé la méthode de réhydratation pour préparer une série d'HDL $MgAl$ contenant des anions organiques divers. Dimotakis et Pinnavaia [110] ont montré que l'utilisation du glycerol comme agent gonflant aide à l'incorporation de la substance organique par la voie de réhydratation. Un certain nombre d'organo-HDL ont été préparé par cette voie, y compris des HDL contenant des anions de naphthalène carboxylate ou de phthalocyanine tetrasulfonate de cobalt [111-114].

1-3-2-3/ Traitement hydrothermal

On distingue deux techniques principales de traitement hydrothermal qui ont en commun l'utilisation de pression et température élevées :

Recristallisation hydrothermale



Cette méthode consiste à traiter des phases amorphes ou mal cristallisées obtenues par l'une des méthodes précédentes à température élevée (entre 60 et $300^\circ C$) et en présence d'eau [90,86]. La pression lors du traitement est soit la pression autogène, soit une pression hydrostatique (par exemple 1500 bars). Dans ces conditions, la solubilité du composé augmente et le processus de transport du solide vers une zone de cristallisation est favorisé [115].

□ Synthèse hydrothermale

Peu d'auteurs ont utilisés ce procédé assez complexe du fait de la difficulté à maîtriser les paramètres qui le régissent. Le mélange d'oxyde de magnésium et d'aluminium dans un milieu eau- CO_2 à haute température et pression conduit à la phase hydrotalcite [116]. Une synthèse similaire a été effectuée en remplaçant les carbonates CO_3^{2-} par les ions hydroxydes OH^- . Pour cela une suspension aqueuse d'oxyde de magnésium et de sel d'aluminium a été utilisée dans un milieu décarbonaté [117].

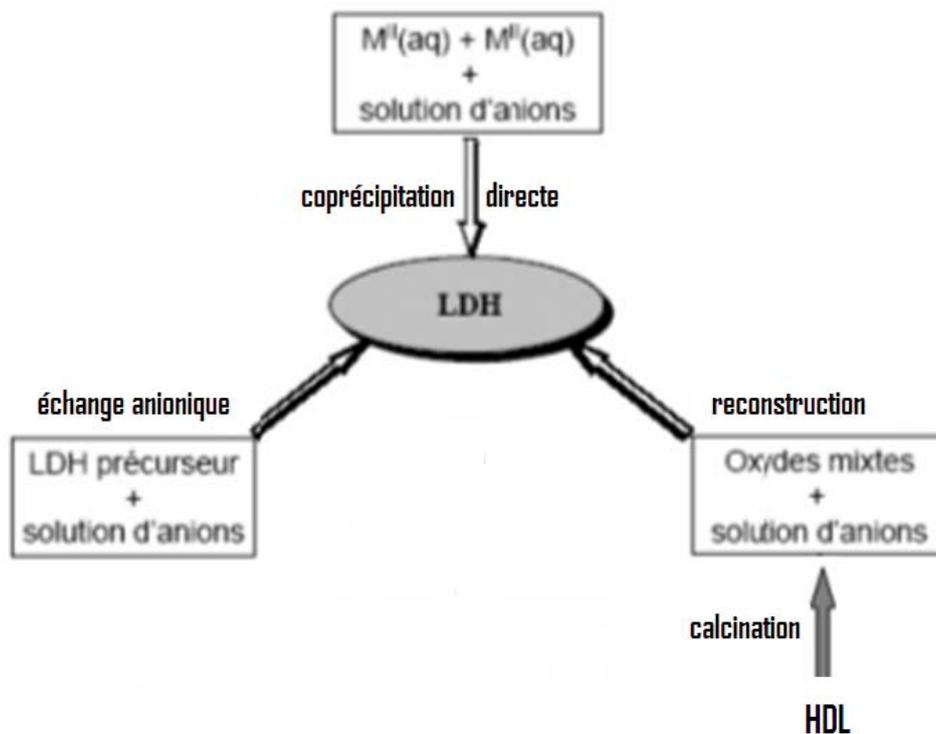


Figure I-4: Méthodes usuelles de synthèse des HDL [118].

I-4/ Applications

Les domaines d'application des phases HDL sont extrêmement variés et mettent principalement à profit les propriétés liées à leur structure lamellaire : leur important potentiel d'échange anionique ou bien leur comportement oxydo-réducteur ou acido-basique, catalyse hétérogène et catalyse homogène supportée (catalyse basique, catalyse

biomimétique), technique d'échange et de séparation, conception de membranes sélectives pour filtration et perméation, piégeage de polluants, synthèse de matériaux hybrides organiques-inorganiques. Ces applications se traduisent dans la littérature par de nombreux brevets relevant tout aussi bien de l'industrie que du domaine médical.

I-4-1/ Applications industrielles

Les LDH, tels quels ou après décomposition thermique, trouvent place dans beaucoup d'applications industrielles, et probablement d'autres encore dans le futur, dans des domaines encore inexplorés [119,120].

➤ Précurseurs de catalyseurs :

Les phases de type hydrotalcite peuvent conduire à des oxydes mixtes à base de Cu, Co, Zn et Al par traitement thermique et réduction. Ces oxydes servent de catalyseurs pour la synthèse d'alcool [121-124].

Les hydrotalcites sont également des précurseurs de catalyseurs pour la polymérisation du propylolactone et d'oxyde de propylène et d'éthylène, ce qui conduit à des polymères utilisés en industrie textile tels que l'oxyde de polyéthylène et d'autres polymères importants en industrie pharmaceutique comme les glycols de polypropylène. Les réactions de condensation aldolique des aldéhydes et des cétones [125,126] ont produit des dimères grâce à la présence des sites basiques.

Les oxydes mixtes obtenus par décomposition thermique des HDL sont aussi précurseurs en catalyse basique (anionique ou cationique) pour des réactions d'isomérisation, polymérisation, condensation, hydrogénation, déhydrogénation et alkylation [127-132]. Les HDL interviennent également en catalyse redox, pour le reformage des hydrocarbures. Le recours aux HDL intervient aussi pour l'hydrogénation du nitrobenzène, les réactions de méthanation de CO (à partir des HDL à base de Nickel), la synthèse du méthanol en basse et haute pression, ainsi que pour la réaction de Fisher-Tropsch et les réactions d'oxydo-réduction, réduction catalytique sélective du NO (à partir d'oxyde de métaux de transition) [133]. Plusieurs autres chercheurs ont également reportés l'utilisation des HDL non-calcinés dans de nombreuses réactions catalytiques, tels que les réactions d'époxydation du styrène en utilisant l'HDL Mg-Al [134], condensation de Knoevenagel en présence de l'HDL Ni-Al [135], hydroxylation du phénol sur l'HDL Co-Ni-Al [136].

En catalyse environnementale, les HDL calcinés ont montrés beaucoup d'intérêts. Les HDL Cu-Mg-Al [137] et Co-Mg-Al [138] calcinés, par la suite activé par chauffage sous H₂, peuvent éliminer simultanément SO_x et NO_x. Dans les deux cas, les sites actifs sont représentés par la réduction des métaux de transition.

Les catalyseurs à base d'HDL à piliers sont également des alternatives intéressantes pour l'immobilisation des complexes catalytiques. Nous citons par exemple les HDL contenant des polyoxométalates (POM) intercalés [139]. Pinnavaia et al. ont trouvés que ces matériaux (POM) montrent une activité catalytique significative dans l'oxydation de l'isopropanol en acétone en présence d'oxygène [140,141].

Les propriétés catalytiques de ce type de structure sont dues aux sites d'adsorption qu'ils offrent en surface et où se produisent les réactions. Un mode de synthèse spécifique des sites d'adsorption conduit à une sélectivité dans les capacités catalytiques du matériau obtenu.

➤ **Echangeurs anioniques et adsorbants**

La capacité d'échange anionique des HDL est affecté par la nature des anions interlamellaires initialement présent et la densité de charge positive des feuillets (rapport molaire MII/MIII des feuillets). quand la densité de charge des feuillets est élevée la réaction d'échange devient difficile. Les HDL ont une grande affinité pour les anions multivalents comparés aux anions monovalents [9,142].

La propriété d'échange des HDL est exploitée dans la séparation et l'adsorption stéréoselective [143]. Ces phases déshydratées ont une grande capacité d'adsorption de gaz tels que CO₂, SO₂, O₂, N₂ [88,144]. Leurs propriétés d'échange anioniques en font également des matériaux très utilisés pour l'adsorption d'anions divers, tant organiques qu'inorganiques [9,145-149] voir même radioactifs [150-152] ainsi que des molécules organique polaires [153,154].

➤ **Electrolytes, conducteurs protoniques**

Ces matériaux s'avèrent électro-chimiquement actifs [155,156], notamment dans le domaine des électrodes modifiées [157]. Ils ont également montré des performances en conduction ionique [158-160,144]. Étudié surtout pour la phase $Zn_2Cr(OH)_6Cl \cdot 2H_2O$, la conductivité est attribuée aux échanges protoniques entre les feuillets hydroxylés et les molécules d'eau interlamellaires ; d'autre part aux anions insérés qui sont également mobiles [160].

I-4-2/ Applications médicales

De nombreux brevets ont été déposés dans le domaine médical ; citons par exemple :

➤ Agents antiacides et antipepsiniques

Des hydroxaltes $Mg-Al-CO_3$ sont utilisées pour maîtriser l'action de l'acide chlorhydrique et celle de la pepsine dans l'estomac. C'est un traitement efficace de l'ulcère gastrique [89,161]. Par ailleurs, la capacité d'absorption de ces composés a été mise à profit pour fabriquer des anti-inflammatoires [162-164].

➤ Traitement des déficiences en fer

Des phases à base de Mg, Al et Fe se sont révélées d'excellents médicaments pour la prévention et le traitement de maladies associées à des déficiences en fer [86,165].

Ou bien encore des HDL fluorés comme inhibiteurs des caries en additif aux pâtes dentaires. Aussi grâce à leurs propriétés basiques, ils ont suscité un grand intérêt pour des applications liées à la pharmacie [162-164]. Récemment, Corma et al. ont utilisés l'HDL Mg-Al calciné et réhydraté ($Mg/Al=2,5$) comme catalyseur pour la synthèse des chalcones pour des applications pharmaceutiques à travers la condensation de Claisen-Schmidt entre le benzaldéhyde et l'acétophénone [166].

Les hydroxydes doubles lamellaires ont connu récemment un nouveau débouché pour l'encapsulation par intercalation des protéines [167]. Ainsi, plusieurs entités biologiques ont été intercalées tel que; l'adénosine monophosphate [168], l'ADN [169,170] et des biopolymères comme le poly(α , β -aspartate) [171], l'acide alginique [172], la cyclodextrine [173], les enzymes [174], l'immobilisation de l'uréase dans une matrice HDL de type $Zn_{1-x}Al_x(OH)_2X_{x/q} \cdot nH_2O$ en vue de la réalisation d'un biocapteur d'urée sélectif qui constitue l'un des challenges de hémodialyse rénale [175].

➤ Autres applications

Les applications les plus répandues sont la dépollution des sols et des eaux (minéraux, tensioactif, pesticides, colorants [167-184].

L'implication des HDL dans le domaine de l'environnement peut être envisagée dans deux directions :

- ❶ Pour le piégeage de polluants organiques ou inorganiques.
- ❷ Comme support ou catalyseurs pour la dégradation de polluants chimiques.

De l'importance des applications actuelle des HDL, nous estimons que ces composés ont été largement exploités, mais dans certains cas la curiosité scientifique envisage de nouvelles applications pour l'étude des réactions chimiques dans l'espace interfoliaire [185], du fait que les dimensions de cet espace sont variables. En particulier, en remplaçant les liaisons faibles selon l'axe c par des liaisons fortes, il est possible de passer de la structure lamellaire à l'état tridimensionnel et d'obtenir ainsi des matériaux à porosité contrôlable selon la taille, la forme et la charge de l'anion. Ce type de matériaux peut par exemple servir comme nanoréacteur chimique ou comme tamis moléculaire pour une séparation sélective des molécules sur la base de leur taille et de leur forme.

Les domaines d'applications sont très diversifiés et ne cessent de croître. Cet intérêt croissant réside dans le fait que ces matériaux sont faciles à synthétiser, sont stables et surtout très peu coûteux.

Les informations données dans ce paragraphe ne représentent que quelques exemples. Une mise au point bibliographique a été faite par Cavani et al. [186] avec de nombreuses références.

Références

- [1] D.L. Bish, *Bulletin de Minéralogie*, 103 (1980) 170-175.
- [2] A. De Roy, C. Forano, K. El Malki, J.P. Besse, Anionic clays: Trends in Pillaring chemistry. In "Synthesis of microporous materials" (M.L. Occelli, H.E. Robson. Eds). Van Nostrand Reinhold, New-York, (1992) p. 108-169.
- [3] J. Wang, A.G. Kalinichev, R.J. Kirkpatrick, X. Hou, *Chemistry Materials*, 13 (2001) 145-150
- [4] H. Roussel, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal (Clairmont-Ferrand) (1999).
- [5] C. Vaysse, Thèse de doctorat, Ecole Doctorale des Sciences Chimiques, Université Bordeaux (2001).
- [6] W. Feitkneht, *Helvetica Chimica Acta*, 16 (1933) 427-454.
- [7] W. Feitkneht, M. Gebber, *Helvetica Chimica Acta*, 25 (1942) 106-137.
- [8] S. Miyata, *Clays and Clay Minerals*, 28(1) (1980) 50-56.
- [9] S. Miyata, *Clays and Clay Minerals*, 31 (1983) 305-311.
- [10] W.T. Reichle, *Journal of Catalysis*, 94 (1985) 547-557.
- [11] W.T. Reichle, *Solid State Ionics*, 22 (1986) 135-141.
- [12] W. Jones, *University of Wales Review Science & Technology*, 8 (1992) 45-52
- [13] S.P. Newman, W. Jones, *Journal of Solid State Chemistry*, 148 (1999) 26-40.
- [14] W. Jones, *Catalysis Today*, 2 (1988) 357-367.
- [15] F. Prinetto, D. Tichit, R. Teissier, B. Coq, *Catalysis Today*, 55 (2000) 103-116.
- [16] J.H. Thomassin, J.C. Touray, *Bull. Minéral*, 105 (1982) 312-319.
- [17] E. Manasse, *Att. Soc. Toscana. Sc. Nat. Proc. Verb.*, 24 (1915), 92
- [18] R. Allmann, *Acta Cryst.*, 24 (1968) 972-977.
- [19] H.F.W. Taylor, *Miner. Mag.*, 37 (1969) 338-342.
- [20] K.J. Martin, T.J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 541.
- [21] R.C. Mackenzie, D.L. Sparks, Simple phyllosilicate on gibbsite and brucite-like sheet. In "Differential thermal analysis" (R.C. Mackenzie, Eds). Academic Press, London, (1970) p. 497-537.
- [22] A. Scheinost, D.L. Sparks, *Journal of Colloid and Interface Science*, 223 (2000) 167-178.
- [23] A. Patzko, R. Kun, V. Hornok, I. Dekany, T. Engelhardt, N. Schall, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 265 (2005) 64-72.
- [24] A. de Roy, C. Forano, K. El Malki and J.P. Besse, in :M.L. Occelli, H.E. Robson(Eds.), *Expanded Clays and Other Microporous Solids*, Vol. 2, Reinhold, New York, (1992).
- [25] G. Alberti, U. Costantino In: Alberti G, Bein T (eds) *Solid State Supramolecular Chemistry: Two- and Three-Dimensional Inorganic Networks*. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, vol 7, Chapter 1. Pergamon and Elsevier Science, Oxford UK (1996).
- [26] A. De Roy, C. Forano, J.P. Besse, Chapter 1 in Rives V. (ed) *Layered Double Hydroxides: Present and Future*. Nova Science Publishers, New York (2001).
- [27] E. López-Salinas, M. García-Sánchez, J.A. Montoya, D.R. Acosta, J.A. Abasolo, I. Schifter, *Langmuir* 13 (1997) 4748.
- [28] M. Tsuji, G. Mao, T. Yoshida, Y. Tamaura, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 1137.
- [29] F. Thevenot, R. Szymanski, P. Chaumette, *Clays Clay Miner.* 37 (1989) 396.
- [30] S. Gago, M. Pillinger, A.A. Valente, T.M. Santos, J. Rocha, I.S. Gonçalves, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 5422.
- [31] I. Pausch, H.H. Lohse, K. Schürmann, R. Allmann, *Clays Clay Miner.* 34 (1986) 507.
- [32] F.M. Labajos, Sánchez-Montero, M.J. Holgado, V. Rives, *Thermochim. Acta* 99 (2001) 370.

- [33] L. Legrand, M. Abdelmoula, A. Géhin, A. Chaussé, J.M.R. Génin, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 1815.
- [34] V.R.L. Constantino, T.J. Pinnavaia, *Inorg. Chem.* 38 (1995) 663-892
- [35] N. Iyi, K. Kurashima, T. Fujita, *Chemistry Materials*, 14 (2002) 583-589.
- [36] A. Mendiboure, R. Schöllhom, *Revue de Chimie Minérale*, 23 (1986) 819-827.
- [37] F. Kooli, V. Rives, M.A. Ulibarri, *Inorganic Chemistry*, 34 (1995) 5114-5121.
- [38] F. Kooli, V. Rives, M.A. Ulibarri, *Inorganic Chemistry*, 34 (1995) 5122-5128.
- [39] I. Dekany, F. Berger, K. Imrik, G. Lagaly, *Colloid & Polymer Science*, 275 (1997) 681-688.
- [40] J.M. Fernandez, M.A. Ulibarri, F.M. Labajos, V. Rives, *Journal of Materials Chemistry*, 8 (1998) 2507-2514.
- [41] M. Khaldi, A. De Roy, M. Chaouch, J.P. Besse, *Annale de Chimie Science des Matériaux*, 23 (1998) 337-340.
- [42] M.A. Aramendia, Y. Avilés, V. Borau, J.M. Luque, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, *Journal of Materials Chemistry*, 9 (1999) 1603-1607.
- [43] S.J. Price, J.S.O. Evans, R.J. Francis, D. O'Hare, *Adv. Mater.* 8 (1996) 582.
- [44] C.J. Serna, J.L. Rendon, J.E. Iglesias, *Clays and Clay Minerals*, 10(3) (1982) 180.
- [45] I. Sissoko, E.T. Iyagba, R. Sahai, P. Biloen, *J. Solid State Chemistry*, 60 (1985) 283.
- [46] J.P. Thiel, C.K. Chiang, R. Peoppelmeier, *Chem. Mater.*, 5 (1993) 297.
- [47] A.P. Wilkinson, J.S. Speck, A.J. Cheetham, S. Natarajan, J.M. Thomas, *Chem. Mater.* 6 (1994) 750.
- [48] S. Velu, V. Ramaswamy, A. Ramani, B.M. Chanda, S. Sivasanker *Chem. Commun.* (1997) 2107.
- [49] S. Velu, D.P. Sabde, N. Shah, S. Sivasanker, *Chem. Mater.* 10 (1998) 3451.
- [50] S. Velu, K. Suzuki, T. Osaki, F. Ohashi, S. Tomura, *Mater. Res. Bull.* 34 (1999) 1707.
- [51] N.N. Das, J. Konar, M.K. Mohanta, S.C. Srivastava, *J. Colloid Interface Sci.* 270 (2004) 1.
- [52] S. Velu, K. Suzuki, M. Okazaki, T. Osaki, S. Tomura, F. Ohashi, *Chem. Mater.* 11 (1999) 2163.
- [53] S. Velu, K. Suzuki, M.P. Kapoor, S. Tomura, F. Ohashi, T. Osaki, *Chem. Mater.* 12 (2000) 719.
- [54] D. Tichit, N. Das, B. Coq, R. Durand, *Chem. Mater.* 14 (2002) 1530.
- [55] N. Das, A. Samal, *Micropor. Mesopor. Mater.* 72 (2004) 219.
- [56] Q.L. Ren, Q. Luo, D.Z. Liu, S.T. Chen, *Mater. Sci. Forum (Funct Graded Mater VII)* 157 (2003) 423-425.
- [57] O. Saber, H. Tagaya, *J. Incl. Phenom. Macrocyclic Chem.* 45 (2003) 109.
- [58] H.C.B. Hansen, R.M. Taylor, *Clay Minerals* 26 (1991) 311-327.
- [59] P.S. Brateman, C. Tan, J. Zhao, *Mater. Res. Bull.* 29 (1994) 1217-1221.
- [60] F. Kooli, I.C. Chisem, M. Vucelic, W. Jones, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1969-1977.
- [61] M.J. Kang, K.S. Chun, S.W. Rhee, Y. Do, *Radiochemica Acta*, 85 (1999) 57-63.
- [62] E.L. Crepaldi, P.C. Pavan, B. Valim, *Journal of Materials Chemistry* 10 (2000) 1337-1343.
- [63] M. Khaldi, A. Ennakadi, J.P. Besse, *Annale de Chimie Science des Matériaux*, 25 (2000) 27-30.
- [64] L. Bettina, F. Millange, R.I. Walton, D. O'Hare, *Solid State Sciences*, 3 (2001) 883-886.
- [65] U. Costantino, M. Nocchetti, in: "Layered Double Hydroxides: Present and Future" (V. Rives, Eds) NY: Nova Science Publishers, New York (2001).
- [66] Y. You, H. Zhao, G. F. Vance, *Applied Clay Science*, 21 (2002) 217-226.
- [67] M. Khaldi, M. Badreddine, A. Legrouri, M. Chaouch, A. Barroug, A. De Roy, J.P. Besse, *Materials Research Bulletin*, 33 (1998) 1835-1843.

- [68] S.P. Newman, W. Jones, *New Journal of Chemistry*, (1998) 105-115.
- [69] A. De Roy, Thèse de Doctorat, Université Clermont-Ferrand (1990).
- [70] G.W. Brindley, *Miner. Mag.* 43 (1979) 337.
- [71] M.L. Occelli, H.E. Robson, "Expanded clays and others microporous solids", volume II Chapter 7: Anionic Clays. *Trends in Pillaring Chemistry*, (1982) 108.
- [72] T. Kwon, G.A. Tsigdinos, T.J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 3653.
- [73] D. Tichit, M.H. Lhouti, A. Guida, B.H. Chiche, F. Figueras, A. Auroux, D. Bartalini, E. Garrone, *J. Catal.*, 151 (1995) 50.
- [74] T. Kwon, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, 1 (1989) 381.
- [75] S. Miyata, T. Kumara, *Chem. Lett.*, (1973) 843.
- [76] C. Busetto, G. Delpiero, G. Hanara, F. Trifiro, A. Vaccari, *J. Catal.*, 85 (1984) 260.
- [77] E. Narita, T.J. Kaviratna Pinnavaia, *Chem. Lett.*, (1991) 805.
- [78] T. Kwon, T.J. Pinnavaia, *J. Mol. Catal.*, 74 (1992) 23.
- [79] M. Meyn, K. Beneke, G. Lagaly, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 5201.
- [80] V. Prevot, C. Forano, J.P. Besse, *Molec. Cryst. And Liq. Cryst.* (1998) p
- [81] K. El Malki, M. Guenane, C. Forano, A. De Roy, J. P. Besse, *Material Science Forum*, 91 (1992) 171.
- [82] S. Bonnet, C. Forano, A. De Roy, J. P. Besse, *Chem. Mater.*, 8 (1996) 1962.
- [83] K. Hashi, S. Kikkawa, M. Koizumi, *Clays Clay Miner.*, 31(2) (1983) 152.
- [84] S. Carlino, *Solid State Ionics*, 98 (1997) 73.
- [85] S. Miyata, *Clays Clay Miner.*, 28 (1975) 50.
- [86] W.T. Reichle, S.Y. Kang, D.S. Everhardt, *J. Catal*, 101 (1986) 352.
- [87] C. Lebail, J.H. Thomassin, J. Touray, *Phys. Chem. Miner.*, 14, (1987) 377
- [88] S. Miyata, and T. Hirose, *Clays Clay Miner.*, 26 (6) (1978) 441.
- [89] S. Miyata and A. Okada, *Clays Clay Miner.*, 25, 14 (1977)
- [90] E.C. Kruissink, L.L. Vanreijden and J.R. Ross, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 77 (1981) 649.
- [91] E. Suzuki, S. Idemura and Y. Ono, *Clays Clay Miner.*, 32 n°2, (1989) 173.
- [92] R.M. Taylor, U. Schwertman, H. Fechter, *Clay Miner.*, 20 (1985) 147.
- [93] A. Yamahoka, M. Abe and M. Tsuji, *Mat. Res. Bull.*, 24 (1989) 1183.
- [94] F. Thevenot, R. Szymanski, P. Chaumette, Communication privée.
- [95] J.G. Ross and H. Kodama, *Am. Miner.*, 52 (1967) 1036.
- [96] M.J. Hernandez Moreno, M.A. Ulibarri, J.L. Renden, C.J. Serna, *Phys. Chem. Miner.*, 12 (1985) 34.
- [97] M.C. Gastuche, G. Brown and M.M. Mortland, *Clay Miner.* 7 (1967) 177.
- [98] W.T. Reichle, *J. Catal*, 94 (1985) 547.
- [99] T. Sato, H. Fujita, T. Endo, M. Shimada and A. Tsunashima, *React. Solids*, 5 (1988) 219
- [100] H.P. Bohem, J. Steinle and C. Vieweger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16(4) (1977) 265.
- [101] G.W. Brindly and S. Kikkawa, *Clays Clay Miner.*, 28 (1980) 87.
- [102] C. Depege, These d'Université, Université Blaise Pascal (1994).
- [103] K. Chibwe and W. Jones, *Chemistry of Materials*, 1 (1989) 489.
- [104] J. Dupuis, J.P. Battut, Z. Fawel, H. Hajji Mohammed, A. De Roy and J.P. Besse, *Solid State Ionics*, 42 (1990) 251.
- [105] M. Khaldi, A. Ennaquadi, J.P. Besse, *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 25 (2000) 27-30.
- [106] T. Sato, S. Onai, T. Yoshioka, A. Okuwaki, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 57 (1993) 137-140.
- [107] N.K. Lazaridis, D.D. Asouhidou, *Water Research*, 37b (2003) 2875-2882.

- [108] P. Odair Ferreira, L. Oswaldo Alves, X. Daniel Gouvairá, G. Antonio Souza Filho, A.C. Joséde Paiva and Josue Mendes Filhob, *Journal of solid state Chemistry* 177 (2004) 3058-3069.
- [109] S. Carlino, M.J. Hudson, S.W. Hussaine, and J.A. Knowles, *Solid State Ionics* 84 (1996)117-123.
- [110] E.D. Dimotakis and T.J. Pinnavaia, *Inorg. Chem.* (1990) 805-808.
- [111] Jie Zhang, Fazhi Zhang, Lingling Ren, G. David Evans, Xue Duan, *Materials Chemistry and Physics*, 85 (2004)207-214
- [112] N. Kobayashi, H. Shirai, N. Hojo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, (1984) 2107-2110.
- [113] H Liu, X. Yang, G. Ran, E. Min, *J. Mater. Res*, 6 (2000) 291-295.
- [114] W.A. Nevin, W. Liu, M. Melnic, A.P.B. Lever, *J. Electroanal. Chem.*, 213 (1986) 217-234.
- [115] K. El Malki, Thèse d'Université, Université Blaise Pascal (1991).
- [116] D.M. Roy, R. Roy, E.F. Osborn, *Am. J. Sci.*, 251 (1953) 337.
- [117] G. Mascolo, O. Marino, *Miner. Mag.*, 43 (1980) 619.
- [118] S. Carlino, *Solid State Ionics*, 98 (1997) 73.
- [119] F. Canavi, F. Trifiro and A. Vaccari, *Catal. Today*, 11 (1991) 173.
- [120] A. Vaccari, *Catal. Today*, 41 (1998) 53.
- [121] W. T. Reichle, S.Y. Kang and D.S. Everehardt, *J. Catal.*, 101 (1986) 352.
- [122] F. Lepeltier, *Rapport IFP*, n° 33455 (1985).
- [123] R. Dula, K. Wcislo, J.Stoch, B. Grzybowska, E.M. Serwicka, F. Kooli, K. Bahranowski and A. Gawel, *Applied Catalysis A: General* (2002) 230-281.
- [124] V.K. Diez, C.R. Apesteigia and J.I. Di Cosimo, *Journal of Catalysis*, (2003) 215-220.
- [125] D. Tichit, M. Naciri Bennani, F. Figuras, R. Tessier, J. Kervennal, *Applied Clay Science*, 13 (1998) 401-415.
- [126] M. Naciri Bennani, D. Tichit, F. Figuras, S. Abou Arnadase, *Jounal de chimie physique*, 96 (1999) 498-509.
- [127] F. Leroux, J-P. Besse, *Chem. Mater.*, 13 (2001) 3507-3515.
- [128] František Kovandaa, David Koloušek, Zuzana Čiřlova, b,
- [129] O.C. Wilson Jr, T. Olorunyolemi, A. Jaworski, O. Borum, D. Younga, A. Siriwat, E. Dickens, C. Oriakhi, M. Lerner, *Applied Clay Science* 15 (1999) 265-279.
- [130] T. Nakatsuka, H. Kawasaki, S. Yamashita, S. Kohjiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 52 (1979) 2449-2450.
- [131]K. Bahranowski, G. Bueno, V. Cortes Corneran, F. Kooli, E.M. Serwicka, R.X. Valenzuela, K. Wcislo, *Applied Catalysis*, 184 (1999) 65-73
- [132] A. Schutz, and P. Biloen, *Journal of Solid State Chemistry*, 68 (1987) 360
- [133] J. Pasel, P. Käßner, B. Montanari, M. Gazzano, A. Vaccari, W. Makowski, T. Lojewski, R. Dziembaj, H. Papp, *Appl. Catal. B*, 18 (1998) 199.
- [134] I. Kirm, F. Medina, X. Rodriguez, Y. Cesteros, P. Salagre, J. Sueiras, *Appl. Catal. A*, 272 (2004) 175.
- [135] U. Costantino, M. Curini, F. Montanari, M. Nocchetti, O. Rosati *J. Mol. Catal. A: Chem.* 195 (2003) 245.
- [136] V. Rives, O. Prieto, A. Dubey, S. Kannan *J. Catal.* 220 (2003) 161.
- [137] A. Corma, A.E. Palomares, F. Rey, F. Marquez, *J. Catal.* 170 (1997) 140.
- [138] AE. Palomares, JM. Lopez-Nieto, FJ. Lazaro, A. Lopez, A. Corma *Appl. Catal. B* 20 (1999) 257.
- [139] V. Rives, MA. Ulibarri, *Coord. Chem. Rev.* 181 (1999) 61.
- [140] T. Kwon, TJ. Pinnavaia, *J. Mol. Catal. A: Chem* 74 (1992) 23.
- [141] T. Kwon, GA. Tsigdinos, TJ. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3653.
- [142] PK. Dutta, M. Puri, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 376.

- [143] T. Ikeda, H. Amoh, T. Yasunaga, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 5772.
- [144] S. Miyata, *Kagaku Gijutsushi Mol.*, 15 (1977) 32.
- [145] T. Sato, T. Wakabayashi and M. Shimada, *Ing. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 25 (1986) 89.
- [146] L. Raki, Thèse de doctorat, Institut de Chimie d'Ottawa Carleton (1995).
- [147] E.M. Moujahid, J. Inacio, J.P. Besse, F. Leroux, *Microporous Mesoporous Materials*, 57 (2003) 37-46.
- [148] Mohd Zoubir bin Hussein, Chan Woei Longa, *Materials Chemistry and Physics* 85 (2004) 427-431.
- [149] F. Kooli, W. Jones, *Inorganic Chemistry*, 34 (1995) 6237-6238.
- [150] W.T. Reichle, *Chem. Tech.*, 58 (1986).
- [151] Y. You, G.F. Vance, *Applied Clay Science*, (2001) 13-25.
- [152] T. Toraiishi, S. Nagasaki, S. Tanaka, *Applied Clay Science*, 22 (2002) 17-23.
- [153] D.L. Bish, *Bull. Mineral* 103 (1980) 170.
- [154] E.D. Dimotakis, T.J. Pinnavaia *Inorg. Chem.* 29 (1990) 2393.
- [155] K. Itaya, H.C. Chang and U. Uchida, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 624.
- [156] S. Therias, C. Mousty, C. Forano, J.P. Besse, *Langmuir*, 12-201 (1996) 4914.
- [157] C. Mousty, S. Therias, C. Forano and J.P. Besse, *J. Electroanal. Chem.* 374 (1994) 63.
- [158] A. De Roy, J.P. Besse and P. Bondot, *Mater. Res. Bull.*, 20, 1091.
- [159] A. De Roy and J.P. Besse, *Solid State Ionics*, 35 (1985) 1091.
- [160] E. Suzuki, M. Okamoto and Y. Ono, *Chem. Lett.*, 1487 (1989).
- [161] A.C. Playle, S.R. Gunning and A.F. Lenwlllyn, *Pharma. Acta. Helv.*, 49 (1974) 298.
- [162] V. Ambrogi, G. Fardela, G. Grandilini, L. Perioli, *International Journal of Pharmaceutical*, 220 (2001) 23-32.
- [163] H. Nakamaya, K. Takeshita, M. Tshuko, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 92 (2003) 2419-2426.
- [164] M. Del Arco, E. Cebadera, S. Gutierrez, C. Martin, M.J. Montero, V. Rives, J. Rocha, M.M. Sevilla, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 93 (2004) 1649-1658.
- [165] H. Anabuki, S. Miyata, *Eur. Patent*, 61175 (1982) 20.
- [166] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *J. Catal.* 221 (2004) 474.
- [167] A.I. Khan, D. O'Hare, *J. Mater. Chem* 12 (2002) 3191.
- [168] J.H. Choy, S.Y. Kwak, J.S. Park, Y.J. Jeong, *J. Mater. Chem* 11 (2001) 1671.
- [169] J.H. Choy, S.Y. Kwak, Y.J. Jeon, J.S. Park, *Angew., Chem., Int. Ed. Engl.* 39 (2000) 4042.
- [170] J.H. Choy, S.Y. Kwak, J.S. Park, Y.J. Jeon, J. Portier., *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 1399
- [171] N.T. Whilton, P.J. Vickers, S. Mann., *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 1623.
- [172] F. Leroux, J. Gachon, Jean-Pierre Besse., *J. Solid State. Chem.* 177 (2004) 245.
- [173] J.-H. Choy, E.-Y. Jung, Y.-H. Son, M. Park., *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004) 509.
- [174] L. Ren, J. He, S. Zhang, D.G. Evans, X. Duan., *J. Mol. Catal., B Enzym.* 18 (2002) 3.
- [175] Houcine Barhoumi, thèse de Doctorat, Elaboration et caractérisations de nouvelles membranes enzymatiques pour application "biocapteur" en hémodialyse rénale, 2006.
- [176] M. Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, *J. Chem. Phys.* 96 (1999) 470-478.
- [177] PC. Pavan, EL. Crepaldi, JB. Valim, *J. Colloid Inter. Sci.*, 229 (2000) 346-352.
- [178] Y. You, H. Zhao, G.F. Vance, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 907-912.
- [179] T. Kameda, T. Yoshioka, M. Uchida, A. Okuwaki, *Water Res.*, 37 (2003) 1545-1550.
- [180] A. Bakhti et M.S. Ouali, *Water Quai. Res. J. Canada*, Volume 40, N°2 (2005) 177-183.
- [181] T. Kameda, T. Yoshioka, T. Mitsuhashi, M. Uchida, A. Okuwaki, *Water Res.*, 37 (2003) 4045-4050.
- [182] K. Lazaridis, T.D. Karapantsios, D. Georgantas, *Water Res.*, 37 (2003) 3023-3033.

- [183] J. Inacio, C. Taviot-Gu'cho, C. Forano, J.P. Besse, *Appl. Clay Sci.*, 18 (2001) 255-264.
- [184] P.A. Terry, *Chemosphère* 57 (2004) 541-546.
- [185] H. Zhao, K.L. Nagy, *J. Colloid Interface Sci.*, 274 (2004) 613-624.
- [186] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catal. Today*, 11 (1991) 270.

CHAPITRE II.

Généralités sur les colorants

INTRODUCTION

Les premières substances colorées ont été utilisées par l'homme dans les grottes décorées (Lascaux ou Altamira) vers 12000 ans avant J-C [1]. Elles étaient constituées de charbon de bois ou d'argiles. Les teintures les plus anciennes proviennent de textiles chinois datant de 3000 ans avant J-C. Vers 2000 ans avant J-C, on utilisait la garance et l'indigo ; en Inde, en Palestine et en égypte. Jusqu'au XIX^{ème} siècle, les colorants utilisés ne sont qu'une quinzaine. Ils sont tous extraits de produits naturels et souvent d'origine végétale.

Il y a plus 4000 ans, les colorants sont apparus afin de teindre des pièces d'art confectionnées à cette époque. Très tôt, les colorants naturels sont obtenus à partir d'extraits de plantes ou d'animaux, par exemple, de fruits, de mûres, de racines et bien d'autres [2]. Les colorants organiques naturels ont aussi connus plusieurs applications dans l'histoire, spécialement comme colorants textiles (fig. 1). Une des premières teintures qui fut utilisées est l'indigo. Curieusement, elle est encore utilisée de nos jours pour teindre le «bleu jeans».

Une découverte importante est survenue en 1856, alors qu'un jeune chimiste anglais William Perkin réalisé la première synthèse d'un colorant sous l'appellation de mauvéine et la quinine [3] (un dérivé des hydrocarbures aromatique contenu dans le goudron de la houille obtenue à partir de l'aniline.

Aujourd'hui, plus de 10000 colorants synthétiques ont été créés donnant aussi naissance à une industrie de plusieurs milliards de dollars. Les colorants synthétiques sont plus populaires que les colorants naturels, car les premiers ont une plus grande durabilité et une plus grande brillance et de leur bon marché [4,5]. Ils sont utilisés intensivement dans de nombreux secteurs industriels (automobiles, chimique, papeterie et textile). Il est estimé qu'environ 20% de la production totale des colorants dans le monde est perdue au cours des différentes étapes d'application et de confection et évacuée sans traitement préalable dans l'environnement [6,7]. La plupart des colorants synthétiques sont reconnus comme étant génotoxiques pour les organismes vivants (bactériens et mammifères), par leurs métabolites (amine cancérigène pour les azoïques et leuco-dérivé pour les triphenylméthanes). La mise en évidence de risques cancérigènes a nécessité une réglementation stricte utilisée dans des produits de consommation courante.

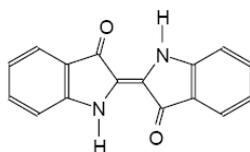


Figure 1 : l'indigo

II-1 / Généralités sur les colorants

II-1-1 / Définition et nature des colorants

On désigne par le terme de colorant toute substance colorée utilisée pour changer la couleur d'un support (textile, papier, aliment...). Un colorant peut être une teinture s'il est soluble dans le milieu qu'il colore ou un pigment s'il est insoluble dans ce milieu.

Les colorants sont des substances d'origine naturelles, animale ou végétale. Depuis que l'industrie des colorants synthétiques était née, les colorants synthétiques se retrouvent dans tout les domaines : les aliments, les cosmétiques, les textiles, les peintures, les médicaments...

On distingue deux grandes familles de colorants :

II-1-1-1 / Les colorants naturels

Ce sont des extraits de matières minérales ou organiques. Jusqu'en 1850, les colorants alimentaires ont été d'origine naturelle.

Ces colorants organiques provenaient :

- ♣ de végétaux comestibles [carotte (orange), betterave (rouge), peau de raisin noir (noir)].
- ♣ D'extraits d'origine animale ou végétale non habituellement consommés (rouge cochenille), provenant d'un insecte d'Amérique centrale [Coccus Cacti], stigmathe de crocus (safran), mollusque (pourpe) [2]...
- ♣ Du résultat de la transformation de substance naturelles [caramel (marron), ...].

Mais le nombre de colorants naturels n'a jamais excédé quelque dizaines, alors que les colorants synthétiques comptent plus de sept milles exemplaires [8].

II-1-1-2 / Les colorants synthétiques

Dès le début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques se sont répandus [9]. Ces produits constituent un secteur capital de la chimie moderne. Après la première découverte de William Perkin en 1856 (colorant mauve par oxydation de l'aniline), les Allemands Graebe et Liebermann ont synthétisés l'alizarine qui produisait le rouge vif extrait de la garance est synthétisé en 1868, puis en 1880, c'est la synthèse de l'indigo qui est réalisé par Adolf Von Bayer. Les colorants de synthèse ayant un prix de revient inférieur, la culture des plantes dont étaient extraits les colorants décline : en 1897, l'Allemagne importait près de 1500 tonnes d'indigo naturel ; en 1904, elle est exportatrice de 8730 tonnes d'indigo de synthèse. En 1862, apparaissent les premiers colorants azoïques, de formule générale $R-N=NR'$, qui

constituent le groupe le plus important de colorant de synthèse. Aujourd'hui, la quasi-totalité des colorants est d'origine synthétique.

II-1-2 / Couleur et structure chimique

Tout les composés aromatiques absorbent l'énergie électromagnétique mais seulement ceux qui absorbent la lumière dans le visible (~350-700nm) sont colorés. La couleur est essentiellement fonction de la structure des colorants, elle est liée au phénomène d'absorption du rayonnement par la lumière.

Comment un colorant peut absorber ces ondes pour donner une couleur ? C'est le chimiste Allemand Witt qui a introduit la théorie du pouvoir colorant en étudiant leur structure moléculaire. En faisant réagir des composés colorés avec de l'hydrogène, une décoloration a eu lieu. Witt en a déduit que toute molécule colorée renferme des groupes d'atomes insaturés, c'est-à-dire qu'ils possèdent une ou plusieurs doubles liaisons (l'hydrogénation n'ayant lieu que dans les zones présentant des liaisons multiples). Ces groupes d'atomes responsables de la couleur des colorants sont appelés groupes chromophores. Les molécules ne possédant que des groupes chromophores sont appelées des chromogènes. Ces derniers ne sont pas des colorants, pour en devenir, ils doivent posséder des groupes salifiables. Ces groupes sont appelés groupes auxochromes [10].

II-1-2-1 / Groupes chromophores

Se sont des groupements fonctionnels insaturés qui absorbent la lumière [11,12]. Ils disposent des orbitales vides ou incomplètes à des niveaux d'énergies peu éloignés de ceux des orbitales remplies de sorte qu'ils absorbent la lumière visible d'énergie correspondante aux transitions possibles entre ces niveaux. On peut citer quelque groupements chromophores tels que : C=O, C=S, -C=N-, -N=N-, -N=O, -NO₂...

II-1-2-2 / Groupes auxochromes

Ce sont des groupement fortement polaires acides ou basiques (-NR₂, -OH, -SH, SO₃H, -COOH). Ils permettent une fixation permanente sur la substance à teindre ; ce sont donc des groupes salifiables qui développent et intensifient la couleur du composé envisagé, ils renforcent les effets de groupements chromophores dans le sens de la coloration, en favorisant la délocalisation électronique ; on parle d'un approfondissement de la nuance « effet bathochrome » et dans le sens inverse, on parle d'un éclaircissement de la nuance « effet hypsochrome ». Ce sont des groupements donneurs d'électrons qui interfèrent avec un

système conjugué. Les principaux groupes de chromophores et d'auxochromes sont illustrés dans le tableau [10].

Dans le cas par exemple d'un noyau aromatique porteur d'un chromophore attracteur la délocalisation peut souvent ne pas être suffisante pour entraîner la coloration, il faut alors la présence d'un auxochrome dont l'apport électronique au noyau aromatique favorisera l'apparition de la couleur [11-14].

II-2/ Classification des colorants

Basés sur leurs structures chimiques ou chromophores, 20-30 groupes de colorants différents peuvent être cités. Les colorants azo (monoazo, diazo, triazo, polyazo), anthraquinone, phtalocyanine et triarylmethane sont, quantitativement, les groupes les plus importants. Les autres groupes de colorants sont diarylmethane, indigoïde, azine, oxazine, thiazine, xanthene, nitro, nitroso, methine, thiazole, indamine, indophenol, lactone, aminocetone et hydroxycetone et des colorants de structures indéterminées (stilbene et les colorants sulfures). La figure 2 montre la structure chimique de quelques types de colorants. Ils peuvent être classés selon leur couleur, structure chimique ou leurs méthodes d'application [15] aux différents substrats tels que les fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques etc....

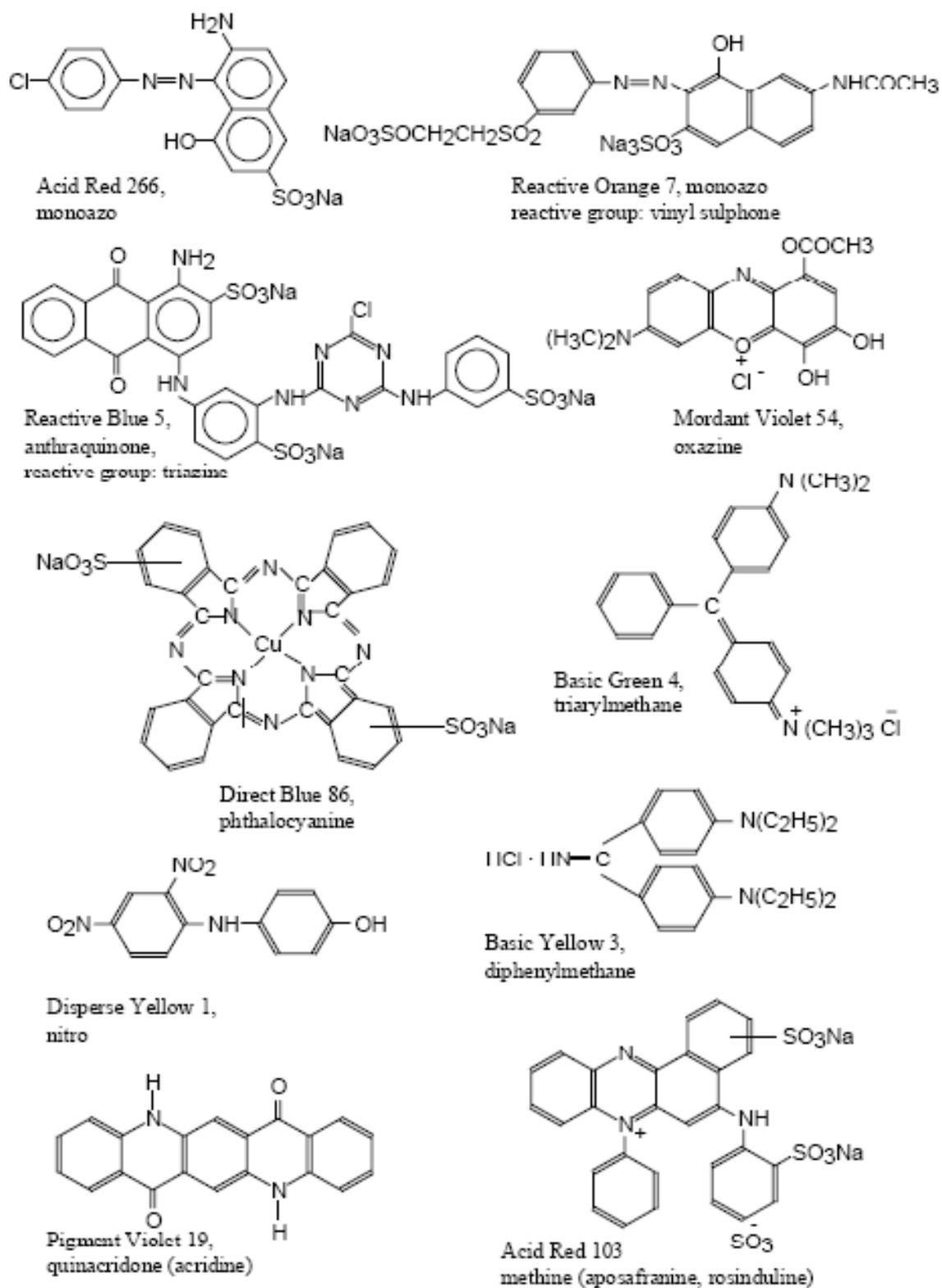


Figure 2: structure moléculaire des différents colorants

On distingue :

II-2-1 / Les colorants acides ou anioniques : solubles dans l'eau grâce à leurs groupes $-\text{SO}_3\text{Na}$ ou $-\text{COONa}$, utilisés essentiellement pour la teinture de la laine et de la soie en bain acide, mais aussi pour celle des polyamides et des fibres acryliques. Quelques uns de ces colorants appelés colorants directs ou substantifs servent à teindre aussi le coton en bain neutre.

Ces colorants représentent la plus large classe dont l'index de couleur (C.I) est référée aux colorants acides (~2300 colorants acides différents). La plupart des colorants acides sont azoïques (du jaune au rouge, ou un large intervalle de couleurs dans le cas des colorants azoïques de complexes métalliques), et les composés anthraquinone ou triarylméthane (bleu ou vert).

II-2-2 / Les colorants basiques ou cationiques : des sels d'amines organiques soluble dans l'eau et servent à teindre la laine et la soie en bain neutre, le coton mordancé au tanin et certaines fibres synthétiques tels que les polyacryl modifiés. Ce sont donc des composés utilisés surtout pour colorer des fibres contenant des groupes acides. La plupart des colorants basiques sont des composés diarylméthane, anthraquinone ou azoïques. Les colorants basiques représentent ~5% de tout les colorants cités dans l'index des couleurs

II-2-3 / Les colorants au soufre : se sont des colorants insolubles dans l'eau utilisés surtout pour la teinture du coton et notamment dans les tons noirs, bleus et verts. Pour les appliquer, on les dissout dans le sulfure ou l'hydrosulfite de sodium, on immerge dans ce bain l'échantillon à teindre, puis on l'expose à l'air ou on le traite à l'eau oxygénée.

II-2-4 / Les colorants directs : se sont relativement de larges molécules qui ont une affinité élevée pour les fibres de cellulose. Ils se lient aux fibres à l'aide de forces de Van Der Waals. Ces colorants directs sont souvent des composés azoïques avec plus d'un groupe azo ou phtalocyanine, stilbene ou oxanine. Ils représentent une large classe : 1600 colorants direct sont cités mais seulement ~30% parmi eux sont en production.

II-2-5 / Les colorants formés in situ sur la fibre :

II-2-5-1/ colorants azoïques insolubles : se sont des colorants formés directement sur les fibres végétales; celles-ci imprégnées d'une solution de copulant (naphtazol), sont passés

ensuite dans un bain de sel de diazonium où le colorant se développe instantanément. Ces colorants qui présentent une excellente solidité à la lumière, au chlore et au lavage, sont utilisés plus spécialement pour les fibres cellulosiques notamment dans les tons jaune, orange et rouge.

II-2-5-2/ colorants d'oxydation : il s'agit essentiellement du noir d'aniline, colorant pour cheveux, plumes et fourrures obtenus par oxydation des amino-phénols et des diamines.

II-2-5-3/ colorants phtalogènes : se sont des phtalocyanines métalliques synthétisées directement sur la fibre. Dans cette classe, on distingue essentiellement les complexes métalliques de la déhydrophtalocyanine et ceux des diimino-1.3 isoindolines utilisés surtout pour teindre le coton et la cellulose régénérée.

II-2-6/ Les colorants de cuve : l'indigo et ses dérivés ainsi que de nombreux colorants anthraquinones sont des exemples types de cette famille de colorants. Ils sont insoluble dans l'eau et se réduisent par l'hydrosulfite en milieu alcalin en donnant un « leuco dérivé » soluble dans ce milieu et qui possède une grande affinité pour les fibres animales et végétales. après immersion des fibres dans la cuve, on les abandonne à l'air qui oxyde le leuco dérivé et régénère le colorant initial insoluble qui est ainsi emprisonné dans les pores de la fibre par rétention mécanique.

II-2-7/ Les colorants dispersés : il s'agit de colorants insolubles dans l'eau et qui sont finement divisés en particules de dimensions comprises entre 1 et 10 μ . Appliqués en présence d'agents à activité superficielle, ils sont employés principalement pour la teinture de l'acétate de cellulose du nylon, des fibres de polyester et des fibres acryliques.

Ils représentent une 3^{ème} large classe : 1400 différents composés sont cités mais seulement ~40% parmi eux sont en production. Sont souvent des composés azo ou nitro (jaune au rouge), anthraquinones (bleu et vert) ou des composés azo de complexes métalliques (toutes les couleurs).

II-2-8 / Les pigments : ce sont des colorants qui on pris de l'importance depuis qu'on a su réalisé des combinaisons stables à la lumière et susceptibles, pour certains, de remplacer les pigments minéraux, il s'agit :

II-2-8-1 / des sels de calcium, de baryum ou de manganèse d'azoïques sulfonés ou bien des sels de baryum ou de plomb des colorants de la famille du triphénylméthane et du xanthène sulfonés ;

II-2-8-2 / des colorants basiques de la famille du triphénylméthane, du xanthène et du thiazole donnant des produits insolubles par action de l'acide tannique ou d'acides minéraux, dont certains présentent de remarquables propriétés tinctoriales.

II-2-8-3 / des complexes métalliques (Ni, Co, Cr, Cu) [16] de colorants non sulfonés des familles azoïques, anthraquinonique, phtalocyanine et nitrosé.

II-2-8-4 / des composés neutres appartenant principalement aux familles azoïques, anthraquinonique, indigoïde et azinique.

Les pigments, outre leur application dans la teinture et l'impression des fibres textiles, présentent un intérêt considérable dans la peinture, la coloration dans la masse des matières plastiques, des fibres artificielles et synthétiques ainsi que dans la coloration du papier, des savons, des cosmétiques, etc.

II-2-9 / Les colorants solubles dans les solvants organiques : sont utilisés pour les vernis, les graisses et les cires et qui sont solubles dans certains alcools, esters, cétones et hydrocarbures. Ils appartiennent essentiellement aux familles azoïques prés métallisés ou non, anthraquinoniques, dérivés du triphénylméthane, etc.

II-2-10 / Les colorants réactifs : appartenant (~80%) essentiellement aux familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine, ils sont appliqués essentiellement pour le vert et le bleu. Ils renferment des groupements qui réagissent chimiquement avec la cellulose, la laine, nylon, la soie et les polyamides avec établissement d'une liaison covalente entre le substrat et le colorant. Les groupements réactifs sont souvent des noyaux aromatiques hétérocycliques substitués avec le chlorure ou le fluor (dichlorotriazine). Un autre groupement réactif est le vinyl sulfonate (cas de l'orange réactif 7, voir Figure 2). L'utilisation des colorants réactifs a augmenté depuis leur introduction en 1956, spécialement dans les pays industrialisés. Ils représentent la 2^{ème} large classe de colorants : 600 parmi les ~1050 différents colorants réactifs sont en production. Durant la coloration, il a été estimé que 10 à 50% ne peuvent réagir avec le substrat et se trouve hydrolysé dans la phase aqueuse. Cependant, le problème des effluents colorés est souvent identifié avec l'utilisation des colorants réactifs.

II-2-11 / Les colorants Vats : ce sont des colorants insolubles dans l'eau qui sont particulièrement et largement utilisés pour colorer les fibres de cellulose. La méthode consiste à solubiliser les colorants vats dans leur forme réduites (leuco) à l'aide du sodium dithionite. Ensuite, une oxydation est appliquée afin de ramener le colorant dans sa forme insoluble. Tous les colorants vats sont des anthraquinones ou des indigoïdes. L'indigo est le très ancien exemple de colorant vat, il a connu plusieurs application dans l'histoire (~5000 ans).

II-3 / Statistiques de production et décharges de colorants :

Des statistiques de la production globale et l'utilisation des colorants de différentes classes sont montrées dans le tableau 1[17].

Tableau 1 : production totale mondiale en 1991 [17]

| classe du colorant | Monde (1,000 tonnes) |
|---------------------------|---------------------------------|
| acid (and mordant) | 100 |
| azoic | 48 |
| basic | 44 |
| direct | 64 |
| disperse | 157 |
| reactive | 114 |
| sulphur | 101 |
| vat | 40 |
| somme | 668 |

La principale route par laquelle le colorant passe dans l'environnement est via l'eau de rejet d'industrie textile [18]. Pour déterminer les pourcentages des rejets de colorants en solutions aqueuse pendant la coloration des textiles il est nécessaire de considérer aussi les données du degré de fixation des différentes classes de colorants. Ceci est présenté dans le tableau 2.

Tableau 2 : degré de fixation estimé pour différentes combinaisons colorant/fibre [18]

| classe de colorant | Fibre | degré de fixation (%) | perte dans les effluants (%) |
|--------------------|-----------|-----------------------|------------------------------|
| acid | polyamide | 80 – 95 | |
| basic | acrylic | 95 – 100 | 0 – 5 |
| direct | cellulose | 70 – 95 | 5 – 30 |
| disperse | polyester | 90 – 100 | 0 – 10 |
| metal-complex | wool | 90 – 98 | 2 – 10 |
| reactive | cellulose | 50 – 90 | 10 – 50 |
| sulphur | cellulose | 60 – 90 | 10 – 40 |
| vat | cellulose | 80 – 95 | 5 – 20 |

Comme les colorants azoïques représentent la classe la plus importante de colorants organiques (60-70%), il est à noter que les colorants de cette classe représentent la majorité des colorants rejetés par les industries textiles

II-4 / Les colorants et l'environnement

Plusieurs colorants sont visibles à des concentrations aussi faibles qu' 1 mg/l. Les rejets d'industrie textile, avec des concentrations dans l'intervalle 10-200 mg/l [13], sont généralement fortement colorés, d'où les décharges en eau sont confrontés à des problèmes de qualité et d'esthétique. Comme les colorants sont chimiquement stables, d'où leur caractère faiblement biodégradable dans l'environnement naturel [19,20]. Par conséquent, leur présence dans les eaux résiduaires présente un danger potentiel à la vie aquatique [21] et humaine [22].

II-4-1 / Toxicité des colorants : [21]

Les colorants, qui ont pour but d'améliorer l'aspect de notre vie quotidienne, présentent, cependant, pour la plupart, des dangers pour l'organisme humain, en cas de dosage excessif. Ils sont soumis à des contrôles toxicologiques rigoureux.

Actuellement, de nombreuses stations d'épuration des industries textiles rejettent des quantités importantes d'eau et de boues colorées dans la nature [6]. Ces rejets peuvent se transmettre à l'être humain par : actions de vent ou par infiltration des colorants dans les nappes phréatiques.

La plupart des colorants sont azoïques et certain d'entre eux sont reconnus dangereux pour la santé publique [23]. La présence des colorants dans l'eau, même à de basses concentrations peut être à l'origine d'une importante pollution visuelle [13], donc la couleur est le premier

paramètre contaminant que l'on observe, ce qui pousse certain pays à établir une réglementation environnementale accordant la priorité à la décoloration [24].

- ↳ Les eaux résiduaires des effluents peuvent causer la formation des produits toxiques cancérogènes [25].
- ↳ L'interception par la substance colorée du rayonnement solaire au travers des couches d'eau affectées, a une incidence sur la photosynthèse chlorophyllienne.
- ↳ Ces rejets rendent plus difficile la production d'eau potable. En effet, l'eau délivrée par les usines d'eau potable est soumise à une norme sur la couleur.

Il est donc vital de traiter les eaux usées.

De nombreuses recherches divergent leurs études de toxicité vers les organismes aquatiques (poissons, algues, bactéries, etc.) ainsi que les mammifères. Cependant, ces recherches ont suivis les effets des eaux polluées sur l'activité des bactéries aérobiques et anaérobiques sur les systèmes des traitements des eaux.

La croissance des algues (photosynthèse), testée avec respectivement 56 et 46 colorants commerciaux, n'ont généralement pas d'effet à des concentrations au dessous de 1 mg/l. Actuellement, les colorants basiques (cationiques) sont les plus toxiques pour les algues [26,27]. Les tests de mortalité sur des poissons montrent que 2% sur 3000 colorants commerciaux testés présentent un danger à des concentrations au dessous de 1 mg/l. La plupart des colorants basiques sont toxiques pour les poissons, spécialement ceux avec la structure triphenylmethane. De plus, les poissons sont relativement sensibles à plusieurs colorants acides [28]. Les tests de mortalité sur des rats ont montrés que 1% sur les 4461 colorants testés sont dangereux au dessous de 250 mg/kg de poids [28]. Donc, la chance de mortalité humaine due à la toxicité est probablement faible. Cependant, les réactions sensibles aux colorants souvent surviennent aux humains. Spécialement quelques colorants dispersés causent des réactions allergiques, i.e. eczéma ou au contact de la peau [29]. Des effets chroniques ont aussi été montrés, spécialement pour les colorants azoïques. Principalement, les chercheurs ont mis au point les effets causés par les colorants alimentaires, généralement des composés azoïques. De plus, les effets toxiques des colorants sur l'exposition continue des travailleurs en industrie ont aussi été investigués. Les colorant azoïques pures sont rarement directement muta-géniques et carcinogéniques, excepté pour quelques colorants azoïques ayant des groupements amino libres [30]. Cependant, la réduction des colorants azoïques mène à la formation d'amines aromatiques et plusieurs amines aromatiques sont connues mutagènes et carcinogènes. Chez les mammifères,

l'activation métabolique (=réduction) des colorants azo est surtout due à l'activité des bactéries anaérobiques du tractus gastro-intestinal. Autres organes, spécialement le foie et les reins peuvent aussi réduire les colorants azoïques.

Après la réduction des colorants azo dans le tractus intestinal, les amines aromatiques formées sont absorbées par les intestins et secrétées dans l'urine. Ces amines aromatiques sont cancérogènes, et cause dans ce cas le cancer de la vessie [30].

L'activité muta génique des amines aromatiques est fortement reliée à la structure moléculaire. En 1975 et en 1982, **l'Agence Internationale pour les Recherches du Cancer (IARC)** établie la liste des colorants azo suspect, surtout les colorants azo amino substitué, les colorants azo benzidine, les colorants azo soluble dans le gras, ainsi que quelques colorants azo sulfonés [31,32]. La plupart des colorants dans la liste de l'IARC sont interdit en production [30].

En Allemagne, en juillet 1995, des colorants et des composés contenant des colorants, spécialement des amines aromatiques ont été formellement interdits tableau 3 (Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetz (LMBG) § 5, Sect. 1, No. 6). En 1998, la même restriction s'applique en Netherlands (Warenwetbesluit Azo-Kleurstoffen, 1998 Staatsblad number 339) et en Australie (Verordnung der Bundesministerin für Frauenangelegenheiten und Verbraucherschutz über das Verbot der Verwendung bestimmter Azofarbstoffe und Azopigmente bei Gebrauchsgegenständen (Azofarbstoffverordnung), 1998 Bundesgesetzblatt II, number 241, page 1235, 29 July 1998).

Généralement, la génotoxicité est associée à toutes les amines aromatiques ayant la structure de la benzidine, aussi bien que quelques amines aromatiques ayant la structure du toluène, aniline et naphthalène. La toxicité des amines aromatiques dépend fortement de la structure spatial de la molécule ou –en d'autres termes- la position des groupements amino. Par exemple, le 2-naphthylamine est carcinogène par contre le 1-naphthylamine est beaucoup moins toxique [33]. De plus, la toxicité des amines aromatiques dépend de la nature et la position des autres substituants. Comme par exemple, la substitution avec le nitro, les groupes méthyle ou méthoxy ou des atomes d'halogènes augmente la toxicité, par contre la substitution avec des groupements carboxyle ou sulfonate diminue généralement la toxicité [22]. Comme les colorants azoïques commerciaux les plus solubles contiennent un ou plusieurs groupes sulfonate, la perspicacité dans le danger potentiel des amines aromatiques sulfonatées est particulièrement importante. Dans un examen étendu des données de littérature sur la génotoxicité et la cancérogénicité des amines aromatiques sulfonatées, il a été conclu que les amines aromatiques sulfonatées, contrairement à certains de leurs analogues non

sulfonatés, n'ont généralement pas de potentiel génotoxique ni de tumorigène ou très faible [34].

Tableau 3 : les amines spécifiques interdites en Allemagne, Netherlands et l'Australie

| Composés | Synonyme |
|---|--|
| amines aromatiques avec deux noyaux benzene (benzidines/toluidines/dianilines) | |
| benzidine | 4,4'-diaminobiphenyl |
| 4,4'-thiodianiline | di(4-aminophenyl)sulphide |
| 3,3'-dichlorobenzidine | --- |
| o-dianisidine | 3,3'-dimethoxybenzidine |
| 4-aminobiphenyl | biphenyl-4-ylamine |
| 3,3'-dimethylbenzidine | 4,4'-bi-toluidine |
| o-toluidine | 2-methylbenzenamine |
| 4-chloro-o-toluidine | 4-chloro-2-methyl-benzamine |
| 5-nitro-o-toluidine | 2-methyl-5-nitro-benzeneamine |
| 6-methoxy-m-toluidine | 2-methoxy-5-methyl-benzamine |
| 4,4'-bi-toluidine | 3,3'-dimethylbenzidine |
| 4,4'-methylenedi-o-toluidine | 3,3'-dimethyl-4,4'-diamino-diphenylmethane |
| 4-o-tolylazo-o-toluidine | 4-amino-2',3-dimethylazobenzene |
| 4,4'-methylenebis(2-chloroaniline) | --- |
| 4,4'-methylenedianiline | 4,4-diaminodiphenylmethane |
| 4,4'-oxydianiline | di (4-aminophenyl) ether |
| amines aromatiques avec un noyau benzene | |
| 4-chloroaniline | 4-chloro-benzenamine |
| 2,4,5-trimethylaniline | 2,4,5-trimethylbenzenamine |
| 4-aminoazobenzene | 4-(phenylazo)-benzenamine |
| o-anisidine | 2-methoxy-benzeneamine |
| 4-methoxy-m-phenylenediamine | 4-methoxy-1,3-benzenediamine |
| 4-methyl-m-phenylenediamine | 4-methyl-1,3-benzenediamine |
| <i>aromatic amines with a naphthalene structure:</i> | |
| 2-naphthylamine | --- |

II-4-2 / L'élimination des colorants :

Pour minimiser la pollution des eaux par les colorants de l'industrie textile, on fait appel à des procédés qui ont apportés des preuves de leur efficacité dans le traitement des effluents industriels contaminés par ces substances. Plusieurs techniques de traitement chimiques, physiques et biologiques peuvent être employées pour éliminer les colorants des eaux polluées [35-42]. On peut citer des techniques physico-chimiques: coagulation/floculation combinée aux sels de fer ou d'aluminium [43], l'électroflotation, la filtration sur membranes (ultrafiltration, osmose inverse) [35,37,42], précipitation, adsorption, échange ionique, minéralisation ultrasonique, électrolyse, oxydation (l'ozonation [44], chloration,

oxydation photocatalytique) et réduction chimique. Des techniques biologiques sont aussi employées incluant la biosorption et biodégradation des bactéries dans des processus de traitement aérobie, anaérobies et des traitements combinés aérobie/anaérobies. Selon certains auteurs [45,46], il y a parmi ces méthodes, celle qui ne sont pas rentables [45,46] ou bien coûteuse. Le procédé préconisé comme étant le plus efficace pour éliminer des colorants textiles dans l'eau est celui de l'adsorption [45]. Les adsorbants utilisés sont nombreux. Cela va de l'utilisation des plantes aquatiques [46] aux déchets de cendres volantes des cimenteries [47-49], de bagasse de canne à sucre [50], d'enveloppe des grains de riz [51], d'épi de maïs [50,52], de sciure de bois [53,54], et d'autres [55]. Les matériaux siliceux [56], et argileux naturels ou modifiés [57-63] ont été testés sur l'élimination de colorants en solution aqueuse ainsi que quelques types de charbon actif commercialisés ou fabriqués au laboratoire [48,54, 64- 70].

Parmi les matériaux cités ci-dessus certains auteurs recommandent le charbon actif comme étant l'adsorbant le plus efficace pour traiter un effluent chargé en colorant [45, 48, 67].

Toutefois, le traitement par ce matériau s'avère très onéreux [54,68,60], en raison de son coût élevé et la difficulté rencontrée pour sa régénération. Ce qui a permis de traiter les effluents de l'industrie textile par d'autres matériaux de faible coût. Parmi ces matériaux on trouve les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) [71-74]. Ces derniers ont fait l'objet d'un vif intérêt depuis quelques années ; en raison de leurs propriétés électrochimiques et leur capacité d'échange anionique élevée.

II-5/ Nécessité de traiter les effluents textiles

Les colorants de synthèses ont été conçus de façon à répondre aux exigences du consommateur à savoir que le tissu coloré doit garder sa couleur le long de sa durée de vie. Ainsi le colorant doit résister aux produits chimiques des différentes lessives, aux attaques des microorganismes et à la lumière solaire. C'est pourquoi, les eaux de rejets de l'industrie textile sont généralement traitées par les procédés physico-chimiques, coagulation floculation en particulier.

II-5-1/ Les dangers évidents

II-5-1-1/ Eutrophisation

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces derniers, en quantités importantes peuvent devenir toxiques à la

vie et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques conduit également à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

II-5-1-2/ Couleur, turbidité et odeur

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goût, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Une coloration peut être perçue par l'œil nu à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/l [75]. En plus de l'aspect inesthétique, les colorants peuvent interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, en bloquant la photosynthèse des plantes aquatiques.

II-5-2/ Les dangers à long terme

II-5-2-1/ La persistance

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossible à épurer par dégradation biologiques naturels [75]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant,
- Les substituant halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles

II-5-2-2/ Bioaccumulation

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques pour empêcher la résorption d'une substance ou pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

IV-5-2-3/ Cancer

Si la plupart es colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolisme le sont. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiales en sous-produit d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques.... [75].

IV-5-2-4/ Sous produit de chloration (SPD)

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/l. Les SPD sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [75].

Dans cette optique, nous nous sommes proposés d'étudier l'élimination de la couleur des solutions aqueuse du Bleu d'Evans, colorant acide de l'industrie textile par sorption sur des hydrotalcites de synthèse (HDL) et leurs précurseurs calcinés (CHDL)

A cet effet, nous avons étudié l'effet du temps et de la température du traitement hydrothermale des HDLs, le pH de la solution, le temps de contact et testé les modèles cinétiques appliqués au processus d'adsorption du colorant sur les différents matériaux.

D'autre part, nous avons étudiés la régénération de ces matériaux en vue d'une éventuelle utilisation comme adsorbants recyclables pour le traitement des eaux polluées par ces colorants.

Par ailleurs, nous nous sommes intéressés à étudier la sorption du même colorant sur des matériaux mésoporeux, et des méso-macroporeux.

Références

- [1] J. D. Robert, M. C. Caserion Chimie organique moderne, Inter Edition, Paris, (1979)
- [2] M. Capon, V. Courilleau, C. Valt, « Chimie des couleurs et des odeurs » Edition F.O.F, Berlin Spinger, 14, 1996
- [3] R. Perrin, J.P. Scharff ; « Chimie industrielle » 2^{ème} Edition Dunod, Paris, 661 (1999)
- [4] M. Lefustec, Technologie des matières et industries textiles. Edition Eyrolles, Paris, (1979).
- [5] J. Lederer, « encyclopedie moderne de l'hygiène alimentaire, Tome II, Paris 159 (1980)
- [6] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaoui, C. Guillard, J. M. Hermann, App. Catal. Environ. 31 (2001).
- [7] D. K. Singh, B. Srivastava, Indian Journal of Chemical Technologie, 8 (2), 133-139, (2001)
- [8] K. Winnacker, L. Kucheler, "Chimie organique" 3^{ème} partie, Edition Eyrolles, Paris, 5 (1968)
- [9] Welham, A., The theory of dyeing (and the secret of life). J. Soc. Dyers Colour, **116**, (2000) 140-143.
- [10] M. Mioque, C. Combet Farnoux, H. Moskowitz, Abrégé de Chimie Organique, tome 2, 2^{ème} édition Masson, Paris, p 211-222
- [11] H. Nozet, Textiles Chimiques et Fibres Moderne, Editions Eyrolles, Paris, (1976)
- [12] H. Roques, Fondements théoriques du traitement chimiques des eaux, Techniques et documentation – Lavoisier, Paris, (1991)
- [13] C. O'Neill, F. R. Hawkes, N. D. Lourenco, H. Pinheiro, W. Delee, Colour in textile effluents - sources, measurement, discharge consents and simulation, Review, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 74, (1999), 1009-1018
- [14] S. Yariv, H. Cross, In « Organo-Clay Complexes and Interactions », (S. Yariv, H. Cross, Eds), Marcel Dekker, New York, (2001) p. 463-566
- [15] Mir Hedayatullah, les Colorants Synthétiques, 1^{ère} édition, 4^{ème} trimestre (1976)
- [16] Brown, D. (1987) Effects of colorants in the aquatic environment. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **13**: 139-147.
- [17] Øllgaard, H., Frost, L., Galster, J. and Hansen, O.C., Survey of azo-colorants in Denmark: Consumption, use, health and environmental aspects. 1998, Ministry of Environment and Energy, Denmark.
- [18] Easton, J.R., The dye maker's view, in Colour in dyehouse effluent, P. Cooper, Editor. 1995, Society of Dyers and Colourists: Bradford, England. p. 9-21.
- [19] Pagga, U. and Brown, D. (1986) The degradation of dyestuffs: Part II. Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*, **15**: 479-491.
- [20] Shaul, G.M., Holdsworth, T.J., Dempsey, C.R. and Dostal, K.A. (1991) Fate of water soluble azo dyes in the activated sludge process. *Chemosphere*, **22**: 107-119.
- [21] Clarke, A.E. and Anliker, R., Organic dyes and pigments, in The handbook of environmental chemistry, Hutzinger, Editor. 1980, Springer-Verlag: Berlin
- [22] Chung, K.T. and Cerniglia, C.E. (1992) Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships. *Mutat. Res.*, **277**: 201-220.
- [23] K.R. Ramakrishna, T. Viraraghavan, *Water. Science Technology*, 36, 189, (1997)
- [24] K.T. Chung, C.E. Cerniglia, *Mutat. Res.*, 77, 201, (1992)
- [25] M.V. Corria, T. Stephenson, S.J. Judd, a review, *Environ. Tech.*, 15, 917,(1994)
- [26] Greene, J.C. and Baughman, G.I. (1996) Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*. *Text. Chem. Color.*, **28**: 23-30.
- [27] Little, L.W. and Chillingworth, M.A., in Reports on selected dyes and their effect, A.D.M. Institute, Editor. 1974, American Dye Manufacturers Institute: New York

- [28] Basibuyuk, M. and Forster, C.F. (1997). "The use of sequential anaerobic/aerobic processes for the biotreatment of a simulated dyeing wastewater". *Environ. Technol.*, **18**: 843-848.
- [29] Specht, K. and Platzek, T. (1995) Textile dyes and finishes - Remarks to toxicological and analytical aspects. *Deut. Lebensm.-Rundsch.*, **91**: 352-359.
- [30] Brown, M.A. and DeVito, S.C. (1993) Predicting azo dye toxicity. *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.*, **23**: 249-324.
- [31] IARC, Some aromatic azo compounds. Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Vol. 8. 1975, Lyon, France: IARC (World Health Organization International Agency for Research on Cancer).
- [32] IARC, Some industrial chemicals and dyestuffs. Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Vol. 29. 1982, Lyon, France: IARC (World Health Organization International Agency for Research on Cancer).
- [33] Cartwright, R.A. (1983) Historical and modern epidemiological studies on populations exposed to N-substituted aryl compounds. *Environ. Health Persp.*,: 4913-9.
- [34] Jung, R., Steinle, D. and Anliker, R. (1992) A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic aminosulphonic acids. *Food Chem. Toxicol.*, **30**: 635-660.
- [35] Cooper, P. (1993) Removing colour from dyehouse waste waters - a critical review of technology available. *J. Soc. Dyers Col.*, **109**: 97-100.
- [36] Grau, P. (1991) Textile industry wastewaters treatment. *Water Sci. Technol.*, **24**: 97-103.
- [37] Hao, O.J., H., K. and Chang, P.C. (2000) Decolorization of wastewater. *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.*, **30**: 449-505.
- [38] Judkins Jr, J.F. (1984) Textile waste-water. *J. Water Pollut. Control Fed.*, **56**: 642.
- [39] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. and Nigam, P. (2001) Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Biores. Technol.*, **77**: 247-255.
- [40] Southern, T.G., Technical solutions to the colour problem: a critical review, in *Colour in dyehouse effluent*, P. Cooper, Editor. 1995, Society of Dyers and Colourists: Bradford, England. p. 73-91.
- [41] Tunay, O., Kabdasli, I., Eremektar, G. and D., O. (1996) Color removal from textile wastewaters. *Water Sci. Technol.*, **34**: 9-16.
- [42] Vandevivere, P.C., Bianchi, R. and W., V. (1998) Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **72**: 289-302.
- [43] S. Kacha, M. Ouali, S. Elmalah (1997) "élimination des colorants résiduaire de l'industrie textiles par la bentonite et des sels d'aluminium" *Revue des sciences de l'eau*, **2**, p 233-248
- [44] Wu, J. and Wang, T. (2001) Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor. *Water Res.*, **35**: 1093-1099.
- [45] Y. Fu, T. Viraraghavan (2001), "Fungal decolorisation of dye wastewater: a review" *Bioresource Technology* **79**, p. 251-262
- [46] Y. Fu, T. Viraraghavan (2000), "removal of dye of aqueous solution by the fungus *Aspergillus niger*" *Water Quality Research Journal of Canada* **35** (1), p. 95-111
- [47] T. Viraraghavan, K.R. Ramakrishna (1999), "Fly ash for colour removal from synthetic dye solution" *Water Quality Research Journal of Canada* **33** (3), p. 505-517
- [48] G.S. Gupta, S.P. Shukla, (1996), "An inexpensive adsorption technique for the treatment of carpet effluent by low cost materials", *Adsorption Science and Technology* **13** (1), p. 15-26
- [49] S.K. Khare, K.K. Panday, R.M. Srivastava (1987), "removal of Victoria blue from aqueous solution by fly ash" *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **38**, p. 99-104

- [50] M.M. Nasser, M.S. El-Geundi, (1991), "Comparative cost of colour removal from textile effluents using natural adsorbents", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **50** (2), p.257-264
- [51] D.K. Singh, B. Srivastava, (2001), "Basic dye removal from wastewater by adsorption on rice husk carbone", *Indian Journal of Chemical Technology* **8** (2), p. 133-139
- [52] M.S. El-Geundi, (1991), "colour removal from textile effluents by adsorption techniques", *Water Research* **25** (3), p. 271-273
- [53] H.M. Asfour, O.A. Fadali, M.M. Nasser, M.M. El-Guendi, (1985), "Equilibrium studies on adsorption of basic dye on hardwood", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **35A** p. 21-27
- [54] O. Dusart, D. Marmier-Dussoubs, B. Serpaud (1991), « Elimination de colorant industriels sur tourbe, celluloses gréffées, sciure et charbon de bois », *Tribune de l'Eau* **554** (6) p. 15-22
- [55] Z. Aksu (2001), "Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling (short communication)" *Biochemical Engineering Journal* **7** p. 79-84
- [56] F. Alexander, V.G.P. Poots, G. Mckay (1978), "Adsorption Kinetics and diffusional mass transfer processes during color removal from effluent using silica" *Industrial and engineering Chemistry Process Design and Development* **17** (4) p. 406-410
- [57] M.M. El-Guendi, "Adsorption kineticsof cationic dyestuffs on to natural clay" *Adsorption Science and Technology* **13** (4), p. 295-303
- [58] D. Garfinkel-Shweky, S. Yariv , (1999), "Metachromasy in clay dye systems: the adsorption of acridine orange by Na-Beidellite" *Clay Minerals* **34** (3) p.459-467
- [59] G.S. Gupta, S.P. Shukla, G. Prasad, V.N. Singh (1992), "China clay as adsorbent for dye house wastewaters" *Environmental Technology* **13** (10) p. 925-936
- [60] M. Bagane, S. Guiza (2000), "Elimination d'un colorant des effluent de l'industrie textile par adsorption ». *Annale de Chimie Science des Matériaux* **25** p. 615-626
- [61] R.S. Juang, F.C. Wu, R.I. Tseng (1997), "the ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions" *Environmental Technology* **18** p. 525-531
- [62] F.C. Wu, R.L. Tseng, R.S. Juang, "Kinetics of colour removal from water using activated clay" *Environmental Technology* **22** (6) p. 721-729
- [63] S.H. Lee, D.I. Song, Y.W. Jeon, (2001), "An investigation of the adsorption of organic dyes onto organo-montmorillonite". *Environmental Technology* **22** (3) p. 247-254
- [64] X.Y. Yang, B. Al-Duri, (2001), "Application of branched pore diffusion model in the adsorption of reactive dyes on activated carbon". *Chemical Engineering Journal* **83** p. 15-23
- [65] C. Pelekani, .L. Snoeyink (2001), "A kinetic and equilibrium study of competitive adsorption between atrazine and congo red dye on activated carbon : the importance of pore size distribution". *Carbon* **39** p. 25-37
- [66] S. Souabi, A. Yaakoubi, A. Froudji, E. Belkhadir (1996), « Etude de l'élimination des colorants des rejets de l'industrie textile ». *Techniques Sciences Méthodes, Génie Urbain Génie Rural* **3** p. 181-185
- [67] D. Marmier-Dussoubs, M. Mazet, J. Pronost, « Etude de l'élimination de colorants par des charbon de bois ». *Environmental Technology* **12** (7) p. 625-34
- [68] A. Houas, I. Bakir, E. Elaloui (1999), « Etude de l'élimination du bleu de méthylène dans par le charbon actif commercial CECA40 ». *Journal de Chimie Physique* **96** (3) p. 479-486
- [69] M. Belmoudene, A Assabane, Y. Ait Ichou (2001) « Removal of 2-4 dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution by adsorption on activated carbon: a kinetic study ». *Annales de Chimie Sciences des Matériaux* **26** (2) p. 79-85
- [70] Gay. Mc K (1982), « Adsorption of dyestuffs from aqueous solution with activated carbon I: equilibrium and batch contact time studies ». *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **32** p. 759-772

- [71] M.Z. Hussein, Z.I. Zainal, T.C. Beng, « The use of Mg/Al layered double hydroxide for colour removal of textile wastewater ». *J. Environ. Sci. Health Part A Tox. Hazard Subst. Environ. Eng.*, **36** (2001) 565-573
- [72] S.D. Lambert, N.J.D. Graham, C.J. Sollars, G.D. Fowler, "Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides" *Water Science and technology*, **36** (1997) 173-180
- [73] T. Yamagishi, W.Ogasawara, E. Narita, "Uptake of anionic dispersed dye by layered double hydroxide siliceous porous substances" *Clay Sciences*, **11** (1999) 1-10
- [74] N.K. Lazaridis, T.D. Karapantsios, D. Georgantas," Kinetic analysis for the removal of reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption". *Water Research*, **37** (2003) 3023-3033
- [75] E. Zawlotzki Guivarch, traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée " Electro-Fenton" Application à la minéralogie des colorants synthétiques, Thèse de doctorat en Chimie, Université de Marne-La-Vallée, France (2004)

CHAPITRE III.

Adsorption et les modèles mathématiques d'adsorption

III-1/ Introduction

De nombreux laboratoires ont récemment développé leurs activités dans le domaine de l'environnement en vue de valoriser les propriétés des argiles ou des matériaux poreux dans le piégeage de polluants toxiques minéraux ou organique [1].

Pour notre part, nous avons envisagés l'exploitation des possibilités offertes par différents matériaux (tels que : des argiles anioniques HDLs, des matériaux mésoporeux silicatés hautement structurés, des méso-macroporeux) à retenir des polluants dans des applications tel que l'élimination par adsorption d'un colorant anionique de l'industrie textile.

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles. D'où la théorie prévoit que l'adsorption d'une substance à la surface d'un solide se traduit par la formation à l'interface, soit d'une couche ou mono-moléculaire, soit d'une couche poly-moléculaire. Ces couches peuvent être stationnaire ou mobiles [2]. Dans notre cas, l'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase liquide sur la surface de l'adsorbant. Le terme surface doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface externe et interne engendrées par les pores et les fissures¹⁴. Par conséquent, pour caractériser l'adsorption d'un composé sur un adsorbant, il est nécessaire de connaître la surface spécifique de l'adsorbant, qui représente la surface accessible par l'adsorbat par gramme d'adsorbant.

III-2/ Rétention des polluants par les solides

Des mécanismes distincts peuvent conduire à la rétention d'éléments par une surface solide. Ces mécanismes sont:

- *la précipitation*, engendrant l'apparition d'une nouvelle phase solide sur la surface du matériau. Elle résulte d'une rupture de sursaturation, après nucléation hétérogène;
- *l'absorption*, correspondant à la migration d'espèces dissoutes vers l'intérieur du solide;
- *l'adsorption*, correspondant à la fixation physique ou chimique des espèces ou d'éléments dissous;
- *l'échange d'ions*, correspondant au remplacement d'un ion initialement présent en position échangeable (ex : interfoliaire), par un ion présent à l'état dissous.
- *la diffusion* dans la phase solide.

L'adsorbant ou le solide d'adsorption est caractérisé par une grande surface grâce à l'existence de pores dans le solide. Cette surface est définie comme l'espace accessible aux

particules minérales ou organiques, c'est ainsi que chaque solide possède une capacité d'adsorption vis-à-vis d'une substance. Cette capacité d'adsorption dépendra :

- ↪ De la surface spécifique du solide.
- ↪ De la dimension, de la vitesse et de la concentration des substances à adsorber.
- ↪ Des paramètres hydrodynamiques : temps de contact, température, vitesse d'agitation et du pH.

Dans cette thèse, on se limitera à l'adsorption.

III-2-1/ Description théorique de l'interface solide-solution

Dans le système biphasé constitué par une suspension de particules solides dans un milieu aqueux, l'interface est une zone dans laquelle s'effectuent des réactions chimiques particulières. Le comportement des réactifs dans la phase liquide au contact du solide et en solution est différents et les réactions se produisant à la surface du solide ne sont ni celles du solide massif ni celles de l'ion en solution. Les ions situés en surface du solide sont immobilisés et subissent des contraintes liées à la surface du solide.

III-2-2/ Aspect quantitatif de la sorption

Le traitement quantitatif des réactions de sorption à l'interface solide-liquide est similaire à celui utilisé pour la spéciation en solution. La description mathématique est fondée sur les principes thermodynamiques de la loi d'action de masse et de la conservation de la matière. Les réactions de sorption peuvent donc être décrites par des relations combinant ces deux principes. Les isothermes de Langmuir et de Freundlich ainsi que le coefficient de distribution sont les plus couramment utilisés.

III-3/ Différents types d'adsorption

Selon l'importance des énergies mises en jeu, les phénomènes d'adsorption peuvent être classés en deux catégories :

III-3-1/ Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption est un processus dans lequel les forces mises en jeu pour attirer les molécules à la surface de l'adsorbant (solide) sont les forces de physisorption qui sont de trois types :

- ↪ Les forces de dispersion (Van Der Waals, London) toujours présentes.
- ↪ Les forces polaires résultantes de la présence de champ électrique dans les micropores.
- ↪ Les liaisons hydrogènes dues aux groupements hydroxyles ou amine.

L'interaction entre l'adsorbant et la molécule adsorbée va dépendre de l'adéquation entre les propriétés des deux entités (polaires, non polaire), de la masse molaire, de la forme de la molécule. Cette adsorption physique se caractérise également par une chaleur d'adsorption très faible, soit une enthalpie d'adsorption de l'ordre de 30 KJ/mole, une réversibilité parfaite, c'est-à-dire que par simple chauffage ou baisse de pression les molécules adsorbées sont immédiatement libérées.

III-3-2/ Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption est un processus qui conduit à la formation, entre la surface du solide et la molécule adsorbée, des liaisons covalentes ou électrovalentes du même type de celles qui lient entre eux les atomes d'une molécule. Cette adsorption chimique se caractérise par une chaleur importante, généralement supérieure à 50 KJ/mole. La valeur de la chaleur d'adsorption peut être considérée comme une mesure quantitative de la « force d'adsorption » c'est-à-dire de la stabilité des liaisons qui se forment entre la surface du solide et les molécules adsorbées. L'adsorption chimique se limite à la formation d'une seule couche moléculaire et, contrairement à l'adsorption physique. La méthode consiste à adsorber sur les atomes d'agents actifs (solide) superficiels une molécule susceptible de donner lieu en surface à une réaction complète conduisant à la formation d'une monocouche chimisorbée.

III-4/ Modèles d'adsorption

Les modèles d'adsorption classiques peuvent être appliqués dans le cas des phénomènes d'échange, si les sites d'échanges sont assimilés à des sites d'adsorption et cela, lorsque la répartition de ses sites est régulière ; et proportionnelle à la surface spécifique du matériel solide. Cette utilisation de ces modèles est reportée dans de nombreux travaux de la littérature

dans des études se rapportant aux phénomènes, qui régissent les interactions entre les solides et les espèces chimiques.

Plusieurs modèles mathématiques peuvent être utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption en solution aqueuse, mais seules les modèles de Langmuir et de Freundlich sont fréquemment appliqués.

Une isotherme d'adsorption permet d'évaluer la répartition d'un polluant entre deux phases, à l'équilibre et à la température donnée. La notion d'isotherme a été utilisée pour décrire l'adsorption du gaz sur des solides poreux. Elle a été ensuite étendue rapidement à l'adsorption de soluté en phase aqueuse.

Une courbe isotherme d'adsorption est définie par le tracé de la quantité adsorbée par unité de masse du solide q_e (mg/g) en fonction de la concentration d'adsorbant en équilibre C_e (mg/l) dans la solution et à la température constante.

La quantité adsorbée par unité de masse du solide à l'équilibre est déterminée par la relation suivante :

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} \times V$$

m : masse du solide (g)

C_i : concentration initiale du soluté (mg/l)

C_e : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/l)

V : volume de la solution (l)

III-4-1/ Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est un modèle d'adsorption monocouche très simple. Il considère une unique espèce issue de la solution adsorbée sur un unique adsorbant composée d'un nombre fini de sites d'adsorption. La relation connue sous l'appellation isotherme de Langmuir est le plus souvent formulée par [2]:

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e}$$

C_e : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/l).

q_e : quantité adsorbée du soluté par unité de masse du solide à l'équilibre (mg/g).

q_{\max} : capacité maximum d'adsorption du solide (mg/g) ou capacité maximale de sorption du solide.

b : constante de Langmuir est une fonction de l'énergie d'adsorption dépend de la température et croit avec la force d'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant (l/g ou dm^3/g).

Cette isotherme peut être généralisée à plusieurs espèces adsorbées ou à plusieurs sites d'adsorption. L'ajustement de points expérimentaux avec une relation de type Langmuir ne signifie pas forcément que les hypothèses qui sous-tendent le modèle sont satisfaites. Il permet malgré tout de déterminer empiriquement une capacité de sorption maximale d'une surface donnée pour une espèce donnée.

La linéarisation de l'équation du modèle de Langmuir peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} + \frac{C_e}{q_{\max}}$$

Le tracé de la courbe $\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$ permet de déterminer les valeurs de q_{\max} et b .

III-4-2/ Modèle de Freundlich

C'est un modèle semi empirique traduisant une fixation de faibles quantités de soluté par l'adsorbant. La relation de Freundlich est souvent utilisée pour ajuster graphiquement des points expérimentaux lorsque la relation de Langmuir ne permet pas cet ajustement. Elle est formulée par la relation suivante [2]:

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n}$$

C_e : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/l) .

q_e : quantité du soluté adsorbée par unité de masse du solide à l'adsorbant (mg/g) .

K_F et n : constantes de Freundlich dépendant de la température, K représente la quantité adsorbée (mg/g) pour une concentration unitaire en solution dans la solution à l'équilibre.

$1/n$: est le paramètre d'intensité de la réaction d'adsorption de l'isotherme, reflétant le degré de son linéarité de l'isotherme ; la valeur de n permet d'estimer l'efficacité d'adsorption ainsi pour $1/n < 1$, on a une fixation qui suit un phénomène d'adsorption.

La linéarisation de l'équation du modèle de Freundlich peut être donnée selon l'équation suivante :

$$\text{Log}q_e = \frac{1}{n}\text{Log}C_e + \text{Log}K_F$$

Le tracé de la courbe $\text{Log}q_e = f(\text{Log}C_e)$ permet de déterminer les valeurs des constantes K et n de Freundlich

III-4-3/ Coefficient de distribution

Le coefficient de distribution K_d est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide de concentration de soluté restante en solution.

K_d [3,4] caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant et peut se traduire par l'expression suivante :

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} \times \frac{V}{m} \quad (\text{cm}^3 / \text{g})$$

m : masse du solide (g)

C_i : concentration initiale du soluté (mg/l)

C_e : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/l)

V : volume de la solution (cm^3)

III-6/ Modèles cinétiques

Pour examiner le processus d'adsorption des solutés tel que la vitesse d'adsorption et la diffusion intra-particulaire, des modèles cinétiques sont souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux [5-9].

III-6-1/ modèle cinétique du pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre est souvent formulé par l'équation de Lagergren de la forme [10] :

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

Après intégration et l'application des conditions aux limites ($t = 0, q_t = 0$) et ($t = t, q = q_t$), l'équation devient :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

q_t : quantité du soluté adsorbée (mg / g) par unité de masse de l'adsorbant au temps t .

q_e : quantité du soluté adsorbée (mg / g) à la saturation en monocouche.

t : temps de contact (min).

k_1 : constante de vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre (mn^{-1}).

Le tracé de $\log(q_e - q_t) = f(t)$ donne une droite linéaire de pente $(-k_1/2,303)$ et l'ordonnée à l'origine $\log q_e$, ceci nous permet de déduire q_e .

Sous une autre formulation ce modèle est exprimé par :

$$\frac{1}{q_t} = \frac{k_1}{q_m} \cdot \frac{1}{t} + \frac{1}{q_m}$$

Le tracé de $1/q_t$ en fonction de $1/t$ donnera une droite de pente k_1/q_m et d'ordonnée à l'origine $1/q_m$. Les valeurs obtenues nous permettront de calculer la constante de vitesse k_1 et q_m (quantité maximale adsorbée).

III-6-2/ modèle cinétique du pseudo-second ordre

Ce modèle peut être exprimé par une équation de la forme suivante [11] :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$$

après l'intégration suivie de la linéarisation, l'équation devient sous la forme suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

q_e et q_t : représentent les quantités adsorbées (mg / g) du soluté par unité de masse de l'adsorbant respectivement à l'équilibre et au temps t .

t : temps de contact (min).

k_2 : constante de vitesse d'adsorption du pseudo-second ordre ($g/mg^{-1} \cdot mn^{-1}$).

Le tracé de la courbe $\frac{t}{q_t} = f(t)$ donne une droite de pente $(1/q_e)$ et l'ordonnée à l'origine

$\frac{1}{k_2 q_e^2}$. ces valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente k_2 et

quantité adsorbée du soluté par unité de masse de l'adsorbant à la saturation q_e .

La vitesse de sorption initial peut être obtenue quand le rapport $\frac{q_t}{t}$ tend vers zéro :

$$h = k_2 \cdot q_e^2$$

Où h est la vitesse de sorption initial exprimée en mg/g.mn

III-7/ Diffusion intra particulaire de molécule du soluté dans le solide

La cinétique de diffusion intra particulaire est exprimée par la relation de Weber et Morris [6,7], elle est de la forme suivante :

$$q_t = k_{diff} \times \sqrt{t}$$

où q_t représente le quantité adsorbée (mg / g) du soluté par unité de masse de l'adsorbant au temps t .

k_{diff} (mg/g.mn^{-0.5}), la constante de vitesse de diffusion intra particulaire

t : temps de contact (min).

Le tracé de la courbe $q_t = f(t^{0.5})$ présente généralement deux parties dont une partie qui est linéaire. Cette dernière traduit l'étape de la diffusion intra particulaire [6,7].

Références

- [1] K. Itaya, H.C. Yang, I. Uchida, Anion exchanged hydrotalcite like-clay-modified electrode, *Inorganig Chemistry*, 26 (1987) 624-626.
- [2] P.C. Pavan, E.L. Crepaldi, G.A. Gomes, J.B. Valim, Adsorption of sodiumdodecylsulfate on a hydrotalcite-like compounds, Effect of temperature, pH and ionicstrength, *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 154 (1999) 399-410.
- [3] D.G. Krishna, G. Bhattacharyya, Adsorption of methylene blue on kaolinite, *Appl. Clay. Sci.* 20 (2002) 259-303.
- [4] T. Vengris, R. Binkiene, A. Sveikauskaite, Nickel, Copper and Zinc removal from wasta water by a modified clay sorbent, *Applied Clay Science* 18 (3-4) (2001) 183-190.
- [5] M. Badredine, A. Legrouri, A. Barroug, A. Roy, J.P. Bess, Ion exchange of different phosphate into the Zinc-Aluminium-chlorid layered double hydroxide, *Materials Letters*, 38 (1999) 391-395.
- [6] Y. Seida, Y. Nakano, Removal of phosphate in dissolution-coagulation process of layered double hydroxide, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 34 (2001) 906-911.
- [7] R.L. Goswamee, P. Sengupta, K.G. Bhattacharyya, D.K. Dutta, Adsorption of Cr(VI) in layered double hydroxide, *Applied Clay Science*, 13 (1998) 21-34.
- [8] E.L. Crepaldi, P.C. Pavan, B. Valim, Anion exchange in layered double hydroxide by surfactant salt formation, *Journal of Materials Chemistry*, 10 (2000) 1337-1343.
- [9] F. Kooli, W. Jones, Direct synthesis of polyoxovanadate-pillared layered hydroxide, *Inorganic Chemistry*, 34 (1995) 6237-6238.
- [10] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substance, *Handlingar*, Vol. 16 (1998) 1-39.
- [11] Y.S. Ho, G. Mc Kay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451-465.

CHAPITRE IV.

*Synthèse des Hydroxydes Doubles Lamellaires carbonatés
à base de Ni et Fe*

INTRODUCTION

La synthèse des matériaux HDLs carbonatés à base de Nickel et Fer est une étape importante. En effet, ces matériaux seront utilisés comme support pour l'adsorption du colorant Bleu d'Evans. Afin d'effectuer une étude de l'influence du traitement hydrothermal sur les propriétés texturales et sur le taux d'élimination du polluant (colorant textile Bleu d'Evans), la modulation de la taille des cristallites s'avérait nécessaire. Pour cela, différents traitements hydrothermal en fonction du temps et de la température ont été réalisés. Dans le but d'obtenir ces HDLs de différentes tailles de cristallites, nous nous sommes particulièrement concentrés sur la variation du temps et de la température du traitement hydrothermal.

IV-1 Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires carbonatés (HDL) à base de Nickel et Fer

IV-1-1 Préparation de la phase [NiFeCO₃]

Effet du rapport molaire Ni/Fe

La phase carbonatée [NiFeCO₃] (HDL_S) est obtenue par coprécipitation directe à pH constant [1]. La solution des sels métalliques est préparée, dans 50 mL d'eau distillée, d'un mélange en proportions adéquates de NiCl₂.6H₂O (Prolabo 99%) et de FeCl₃.6H₂O (Prolabo 99%) selon le rapport molaire : Ni/Fe = 2, 3, 4, 5. Cette solution est introduite à débit constant dans un milieu réactionnel initialement constitué de la solution (NaOH + Na₂CO₃) (Prolabo 99%) de concentrations 1 et 2 moles/l respectivement et ceci, sous forte agitation et à température ambiante. La précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents est provoquée par l'addition goutte à goutte dans la solution alcaline. Le pH est ajusté et maintenu à 11, à température ambiante, jusqu'à formation d'un gel dense. Ce dernier est laissé sous agitation durant 1h à pH constant afin d'homogénéiser la solution. Le gel obtenu est ensuite mis dans une gaine en téflon qu'on introduit dans un autoclave en acier inoxydable en vue d'un traitement hydrothermale sous pression et à la température de 120°C durant 7 jours (fig. IV.1).

Après, le traitement hydrothermale, la solution du gel est refroidie à température ambiante, puis filtrée et le gel obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau distillée, afin d'éliminer les ions Na⁺ et Cl⁻ qui se forment lors de la réaction de synthèse, jusqu'au test négatif avec le nitrate d'argent. Ensuite, le matériau est séché dans l'étuve à 60 °C durant 24 heures. Les matériaux sont analysés après broyage par différentes techniques de caractérisation (DRX, IR, MEB, MET, BET, ATG).

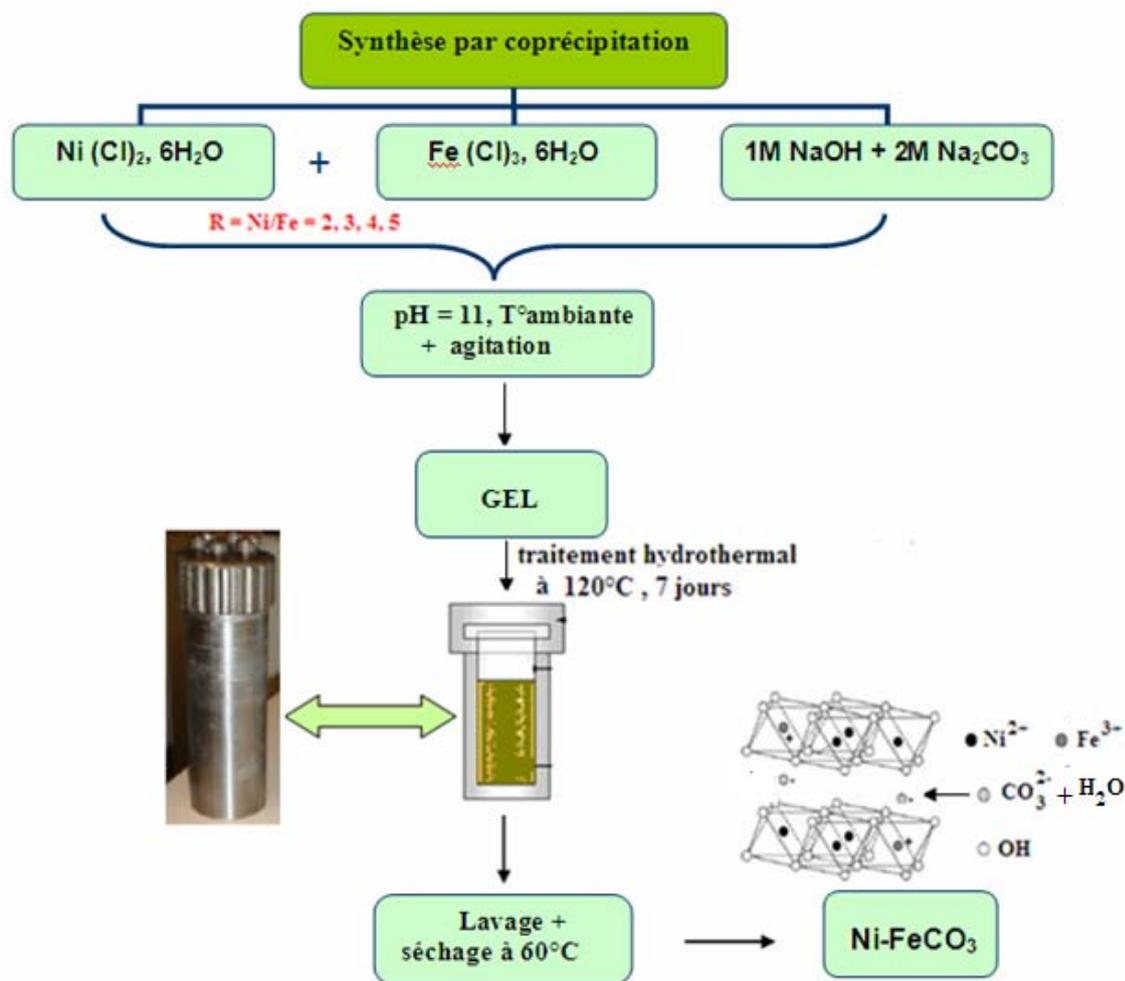


Figure IV.1 : représentation schématique du protocole de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires

IV-1-2 Préparation de la phase [NiFeCO₃] (R = 3)

a/ Mûrissement du matériau dans des flacons

Le même protocole de synthèse de la phase carbonatée [NiFeCO₃] (HDL) à rapport molaire R = 3 est suivi mis à part que le mûrissement (cristallisation) du matériau se fait dans des flacons à 85°C durant 4 jours.

b/ Mûrissement du matériau dans des autoclaves

Le même protocole de synthèse de la phase carbonatée [NiFeCO₃] à rapport molaire R = 3 est suivi mis à part que le mûrissement du matériau se fait dans des autoclaves à la température de 85°C durant 4 jours.

c/ Effet du temps et de la température du traitement hydrothermal dans les autoclaves

Le protocole de synthèse de la phase carbonatée [NiFeCO₃] à rapport molaire R = 3 est obtenu par coprécipitation directe à pH constant. La solution des sels métalliques est préparée, dans 250 mL d'eau distillée, d'un mélange en proportions adéquates de 1.5 mole de NiCl₂ .6H₂O (Prolabo 99%) et 0.5 mole de FeCl₃.6H₂O (Prolabo 99%). Le protocole suivi est identique au précédent (fig. IV.1).

Le gel obtenu est ensuite mis dans une gaine en téflon qu'on introduit dans un autoclave en acier inoxydable en vue d'un traitement hydrothermale sous pression et aux températures variant entre 85 et 180°C. Le temps et la température du traitement hydrothermal sont des paramètres essentiels sur lesquels il est possible de jouer afin de moduler la taille des cristallites et avoir une meilleure cristallisation des argiles [2]. Les temps du traitement hydrothermal étudiés dans cette partie varient de quelques heures à plusieurs jours. Plusieurs valeurs de températures ont été examinées : 85, 100, 120, 140, 160 et 180°C.

Après, le traitement hydrothermal, la gel est refroidi à température ambiante, puis filtrée et est lavé plusieurs fois à l'eau distillée. Ensuite, le matériau est séché dans l'étuve à 60 °C durant 24 heures. Les matériaux sont analysés après broyage par différentes techniques de caractérisation.

IV-1-3 Préparation de la phase calcinée [NiFe-320]

Le matériau [NiFe-320] (HDL_c) est obtenu par calcination de la phase carbonatée dans un four à programmation de température avec une montée en température de 1°C/min, à partir de la température ambiante jusqu'à 320°C [3], on maintien la température de la calcination pendant 2h. Cette de température de calcination a été choisi par l'analyse thermogravimétrique. La calcination permet d'augmenter la surface spécifique et le volume poreux grâce au départ des molécules d'eau et à la transformation des anions CO₃⁻² en CO₂ dans le système HDL_c. Ceci permettra d'éliminer une grande partie des ions carbonates par décomposition et conduit à la formation d'oxyde mixte de couleur marron foncé (fig. IV.2). Celui-ci, remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, se réhydrate pour reformer la phase HDL [1,3]. Les matériaux sont ensuite caractérisés par différentes techniques de caractérisation.

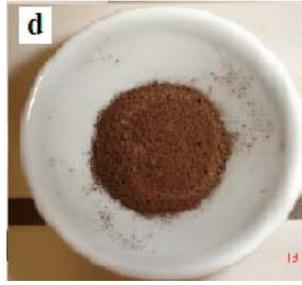


Figure IV.2 : l'aspect de la poudre du matériau NiFeCO_3 après calcination à 320°C

IV-2 Techniques de caractérisation

Durant la première partie de ce travail, l'argile anionique a été synthétisée et caractérisée par différentes techniques. Les diffractogrammes de rayons X (**DRX**) ont été collectés sur un Siemens D5000 en utilisant la raie K_α du cuivre ($1,54 \text{ \AA}$).

La spectroscopie infrarouge (**IR**) a été réalisée sur un appareil de type Spectrum 2000 Perkin Elmer, en phase solide. Les pastilles sont préparées en dispersant l'échantillon à 1% dans du KBr et en pressant le mélange à 5 tonnes pendant quelques minutes, jusqu'à obtention d'une pastille.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote (**BET**) ont été enregistrées à la température de l'azote liquide sur un appareil de type Tristar 3000 de Micromeritics. Les surfaces spécifiques ont été déterminées à partir des graphes BET pour des faibles valeurs de P/P_0 . Les diamètres et volumes poreux ont été calculés par la méthode Barret-Joyner-Halenda (**BJH**).

Les clichés en microscopie électronique à balayage (**MEB**) ont été réalisés sur un microscope Philips XL20. Les échantillons ont été préalablement métallisés par un film d'or de 20 à 30 nm d'épaisseur, dans un plasma d'électrons, sous atmosphère d'argon.

La microscopie à transmission (**MET**) est réalisée sur un microscope Philips Tecnai 10, à 100 kV, muni d'un filament en tungstène. La poudre est tout d'abord coulée dans une résine époxy qui est découpée en fines tranches par un microtome. Les tranches de résine récoltées sont alors déposées sur des grilles, déposées sur le porte échantillon du microscope.

Les thermogrammes (**TG**) utilisés pour cette étude ont été mesurés sur une thermobalance analytique SETERAM TG-DSC 111, en utilisant des nacelles en platine et en balayant un domaine de température entre 20°C et 650°C à une vitesse de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

Voir les méthodes de caractérisation en détail en annexe.

IV-3 Caractérisations des matériaux synthétisés

IV-3-1 Effet du rapport molaire Ni/Fe

IV-3-1-1 Analyse des spectres de diffraction des rayons X

La figure IV.3A montre les diffractogrammes correspondants à l'argile anionique carbonatée NiFeCO_3 avec les différents rapports molaires. Les diffractogrammes sont traduits verticalement et horizontalement pour plus de clarté (figure IV.3 B).

L'allure générale des diffractogrammes est typique des matériaux de type argile anionique (ou hydrotalcite) [4-6]. Ces diffractogrammes présentent des pics intenses et symétriques aux faibles valeurs de 2θ et des pics moins intenses et asymétriques aux valeurs 2θ plus élevées.

Les positions angulaires (2θ) donnent directement accès aux des distances interlamellaires d_{hkl} tels que [$d_{hkl} = d_{(003)} = 2 d_{(006)}$], et par conséquent au paramètres de la maille hexagonale c (Å) = $3 d_{(003)}$. Ceci est la conséquence de la maille unitaire de l'hydrotalcite qui contient trois empilements de couches brucitiques ; chacune ayant des séquences différentes des groupements hydroxyles [7].

Le premier pic situé au environ de $2\theta = 11,40^\circ$ ($R = 2$) ; $11,40^\circ$ ($R = 3$) ; $11,15$ et $11,22^\circ$ ($R = 4$ et 5 respectivement) correspondent à la valeur de l'espace interlamellaire $d_{(003)} = 7,75$ ($R = 2, 3$), et $d_{(003)} = 7,92$ et $7,87$ Å ($R = 4, 5$ respectivement).

Par ailleurs, on peut bien distingué la différence de l'intensité des deux premiers pics d'indexation (003) et (006) pour chacun des matériau à différents rapport molaire Ni/Fe. En effet, ces deux pics sont plus intenses pour le rapport molaire Ni/Fe = 3 (Fig. IV.3). Ceci peut être expliqué par une meilleure cristallisation.

On remarque également que les diffractogrammes des rapports molaires Ni/Fe = 2, 4, 5 présentent d'autres pics. Pour le rapport molaire $R = 2$: $2\theta = 18,36^\circ$; $35,60^\circ$; $57,19^\circ$; $43,30^\circ$ et $62,80^\circ$, dont les deux derniers attribués à l'oxyde de Nickel NiO selon le fichier JCPDS 4-835. Pour le rapport molaire $R = 4$: $2\theta = 20,47^\circ$ et pour le rapport molaire $R = 5$: $2\theta = 20,06^\circ$; $20,47^\circ$ et $59,15^\circ$ non identifiés. Ceci est probablement dû à des impuretés ou bien à un défaut de réarrangement ou empilement. La raie (110) est observable sur le diffractogramme à $2\theta = 60^\circ$ avec $d_{110} = 1,52$ Å. Cette réflexion dépend de la nature des cations métalliques ainsi que de l'arrangement de ces derniers dans les feuillets brucitiques ou du taux de substitution du métal divalent par le métal trivalent.

Cette distance permettra de calculer le paramètre de la maille unitaire a (Å), avec a (Å) = $2 d_{(110)}$. Ce dernier représente la distance cation-cation. Le paramètre c de la maille hexagonale est égal à trois fois la valeur de $d_{(003)}$, soit c (Å) = $3 d_{(003)}$. Le tableau IV.1 regroupe les valeurs des paramètres de maille expérimentaux :

Tableau IV.1 : paramètre de maille pour [NiFeCO₃] à différents rapport molaires R=Ni/Fe

| NiFeCO ₃ | 2θ (°) | d ₍₀₀₃₎ (Å) | d ₍₀₀₆₎ (Å) | d ₍₁₁₀₎ (Å) | c(Å) | a(Å) |
|---------------------|--------|------------------------|------------------------|------------------------|-------|-------|
| R=2 | 11,40 | 7,75 | 3,88 | 1,541 | 23,25 | 3,080 |
| R=3 | 11,40 | 7,75 | 3,89 | 1,539 | 23,25 | 3,079 |
| R=4 | 11,15 | 7,92 | 3,94 | 1,552 | 23,76 | 3,104 |
| R=5 | 11,22 | 7,87 | 3,94 | 1,547 | 23,61 | 3,094 |

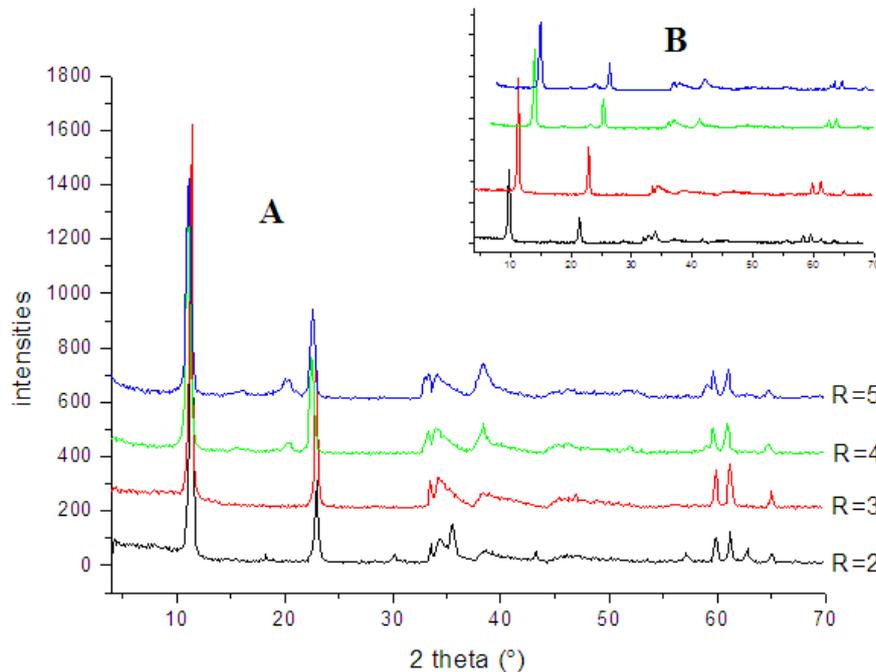


Figure IV.3 : diffractogrammes de l’argile anionique NiFeCO₃ à différent rapport molaire Ni/Fe : (A) spectres superposés ; (B) spectres décalés

D’après les résultats de l’analyse des spectres de diffraction des rayons X, le diffractogramme du matériau NiFeCO₃ avec le rapport molaire R=3 présente une meilleure cristallisation avec le pic d’indexation (003) le plus intense, traduisant ainsi des cristallites de tailles plus importants ainsi qu’un meilleur réarrangement des feuillets.

IV-3-1-2 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB):

Les observations effectuées par microscopie électronique à balayage (MEB) montrent des plaquettes plates bien cristallisées de l’HDL NiFeCO₃ dont la taille diffère en

fonction des rapports molaires $R=Ni/Fe$ (Fig. IV.4). En effet, le matériau à rapport molaire $R=3$ présente des plaquettes sphériques et hexagonal es bien cristallisées de l'ordre 200 à 500 nm. Tandis que les matériaux à rapports molaires $R= 2, 4, \text{ et } 5$ et présentent des empilements de particules sphériques et hexagonales plus petites.

En comparant ces images MEB avec les diffractogrammes des différents rapports molaires de la figure IV.3, on peut confirmé la meilleure cristallinité du rapport molaire $R=3$. Cependant, nous nous sommes contentés de travailler avec le matériau à rapport molaire $R=3$.

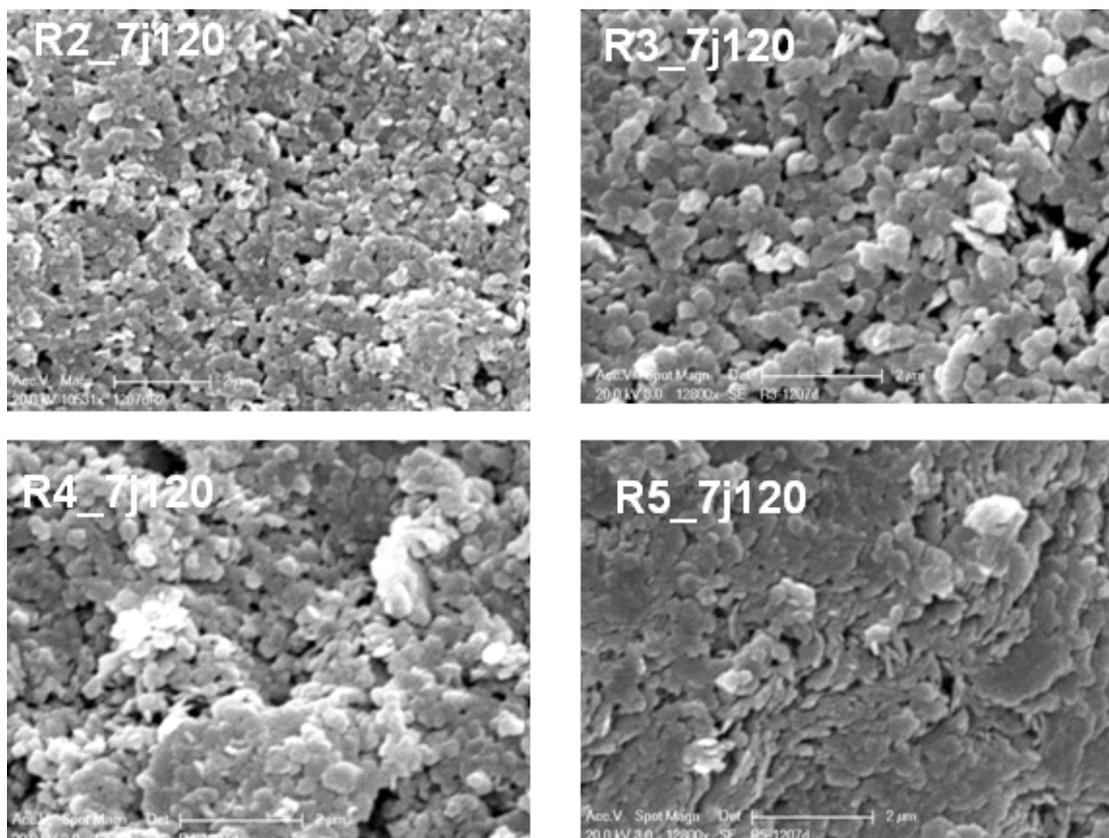


Figure IV.4: image MEB de l'échantillon $[NiFeCO_3]$ à différent rapport molaire ($R=Ni/Fe=2,3,4,5$) traité durant 7 jours à 120 °C.

IV-3-1-3 Analyse des spectres infrarouges du $NiFeCO_3$

Les spectres IR du $NiFeCO_3$ à différent rapport molaires ont la même allure et sont typique aux hydrotalcites [8]. La figure IV.5 représente le spectre IR du $NiFeCO_3$ avec un rapport molaire de 3. Il présente une bande d'absorption large et intense à 3450 cm^{-1} correspondante à la vibration de valence des groupements hydroxyles libre ou à ceux des molécules d'eau inter lamellaires liées aux groupements hydroxyles par des liaisons

hydrogènes. La bande de vibration à 2930 cm^{-1} est assignée au mode de liaison $\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ [9]. À 1630 cm^{-1} apparaît une bande d'absorption associée à la déformation des molécules d'eau. Une autre bande à 1358 cm^{-1} , est attribuée à la présence des carbonates. La bande de vibration à 1490 cm^{-1} est assignée au mode de vibration des carbonates libres. Les bandes de vibration à des fréquences faibles (en dessous de 1000 cm^{-1}) sont attribuées aux liaisons métal-oxygène-métal formant les couches du matériau lamellaire. La bande faible à 989 est assignée à la présence des groupes hydroxyles [10].

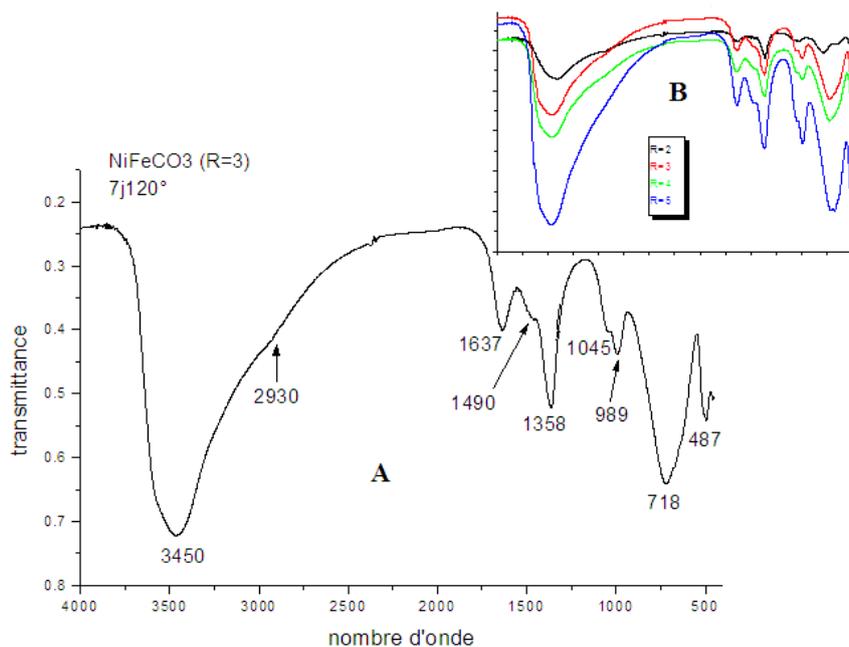


Figure IV.5 : spectre IR de l'argile anionique NiFeCO_3 : (A) à rapport molaire Ni/Fe = 3 ; (B) à rapports molaires Ni/Fe = 2, 3, 4, 5.

IV-3-1-4 : Analyse texturale (méthode BET)

La surface spécifique est une caractéristique physique essentielle de l'état de surface du solide étudié. Elle constitue par ailleurs un paramètre important, et dépend principalement de sa cristallisation et de sa granulométrie.

La surface spécifique des matériaux étudiés a été déterminée par adsorption de N_2 en utilisant la méthode BET après un dégazage de 20 heures à 100°C . La surface spécifique du

Les surfaces spécifiques déterminées expérimentalement pour le matériau à rapport molaire Ni/Fe = 2, 3, 4, 5 sont respectivement 31, 27, 34 et $39\text{ m}^2/\text{g}$.

IV-3-2 Effet des conditions du traitement

Notons que les matériaux traités dans des flacons sont dénommés HT_{fl} , et enfin ceux dont le traitement hydrothermal s'est fait dans les autoclaves sont dénommés HT_{aut} .

IV-3-2-1 Analyse des spectres de diffraction des rayons X

La figure IV.5 montre les diffractogrammes correspondants à l'argile anionique carbonatée NiFeCO_3 et dont le traitement se fait à des conditions différentes. Les diffractogrammes sont translatés verticalement pour plus de clarté.

L'allure générale du spectre est typique des matériaux de type argile anionique (ou hydrotalcite) [4-6]. Ces diffractogrammes présentent des pics intenses et symétriques aux faibles valeurs de 2θ et des pics moins intenses et asymétriques aux valeurs 2θ plus élevées.

Par ailleurs, on peut bien distinguer la différence de l'intensité des deux premiers pics d'indexation (003) et (006) pour chacun des matériaux. En effet, ces deux pics sont plus intenses pour le matériau traité dans des autoclaves (Fig. IV.5). Ceci peut être expliqué par une meilleure cristallisation sous pression et température ainsi qu'une taille des cristallites plus élevées. Ces résultats nous ont permis de choisir les autoclaves pour le traitement hydrothermal de nos produits.

D'après les résultats précédents (fig. IV.3 et 5), le matériau NiFeCO_3 synthétisé avec un rapport molaire $R = 3$ et dont le traitement hydrothermal était dans des autoclaves sera choisi pour la suite de notre travail.

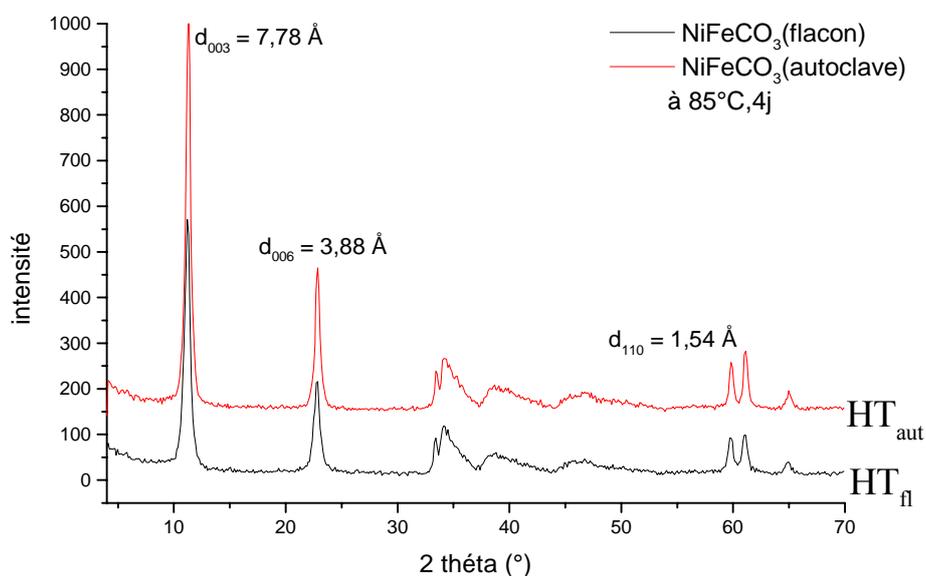


Figure IV.5 : diffractogrammes de l'argile anionique NiFeCO_3 à différent traitement hydrothermal

IV-3-3 Effet du temps et de la température du traitement hydrothermal

Les conditions du traitement hydrothermal ont été appliquées afin d'améliorer la cristallinité du matériau [11]. Le matériau NiFeCO_3 à rapport molaire $R=3$ a été soumis à un traitement hydrothermal dans des autoclaves [2] à différentes températures et durées de cristallisation. Il a été constaté que différentes caractéristiques physiques et chimiques dépendaient des conditions du traitement utilisées ; en particulier, la cristallinité, la surface spécifique, la porosité, et la pureté peuvent tous varier avec le traitement hydrothermal. La synthèse des matériaux NiFeCO_3 donne lieu à des poudres de différentes couleurs (fig. IV.6) correspondantes aux conditions du traitement hydrothermal. La couleur des échantillons est verte pour le traitement à 85°C jusqu'à 120°C pour des temps allant de quelques heures à 15 jours ainsi que pour le matériau traité à 140°C durant 7 jours. La couleur des échantillons est vert marron pour ceux traités à 140°C durant 15 jours et au-delà de cette dernière température.

Les matériaux sont nommés en fonction de leur traitement hydrothermal : NiFeCO_3tT (t : temps et T : température du traitement hydrothermal).

Par exemple :

$\text{NiFeCO}_3\text{4j85}$ est le matériau soumis à un traitement hydrothermal à 85°C durant 4 jours.

Ou bien $\text{NiFeCO}_3\text{8h160}$ est le matériau soumis à un traitement hydrothermal à 160°C durant 8 heures.



Figure IV.6 : l'aspect des poudres du matériau NiFeCO_3 après traitement hydrothermal : (a) traité à $85, 100, 120^\circ\text{C}$ durant 1 à 15 jours ; à 140°C de 1 à 4 jours et à 160 et 180°C durant quelque heures ; (b) traité à 140 et 160°C de 4 à 7 jours ; (c) traité à 160°C durant 15 jours.

IV-3-3-1 Analyse structurale

a/ Analyse des spectres de diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de l'argile anionique NiFeCO_3 à différentes températures du traitement hydrothermal et pour des temps variés sont représenté sur les figures 7, 8, 9, 10, et

11. L'allure générale des diffractogrammes est typique des matériaux de type argile anionique carbonaté (ou hydrotalcite) [4-6] et présentent la structure lamellaire. Néanmoins, les différentes conditions du traitement hydrothermal étaient limitées afin d'obtenir un matériau pur en hydrotalcite. Ceci est probablement dû au mécanisme de formation des HDL en fonction des conditions du traitement.

Il a été montré que les diffractogrammes des échantillons $\text{NiFeCO}_3(8-12\text{h})180$ (figure IV.7), $\text{NiFeCO}_3(1-15\text{j})160$ (figure IV.8) et $\text{NiFeCO}_315\text{j}140$ (figure IV.9) présentaient des pics additionnelles par rapport aux hydrotalcites. Ces derniers augmentent d'intensités avec l'augmentation de la température et du temps du traitement hydrothermal. Cet effet, est plus prononcé lorsque le traitement hydrothermal est à des températures élevées (160 et 180°C) et des temps très prolongé.

Ceci peut probablement être expliqué par la formation d'autres phases avec l'hydrotalcite ou bien par un réarrangement désordonné de la structure.

Les figures 7 à 12 montrent des diffractogrammes typique aux hydrotalcites avec des pics intenses et symétriques aux bas angles 2θ et plusieurs pics asymétriques aux hauts angles 2θ . Ceci s'explique par une bonne cristallinité [11, 12]. L'intensité du premier pic indexé (003) augmente et devient plus fin avec l'augmentation de la température du traitement hydrothermal (figure IV. 11 et 12) indiquant une amélioration de la cristallinité ainsi qu'une augmentation de la taille des cristallites [2,13]. Miyata a montré qu'un traitement hydrothermal à une température élevée augmente la taille des cristallites [14].

Les positions 2θ (en Å) des pics (003) et les attributions des plans hkl correspondants sont données dans le tableau IV.2 pour les échantillons $\text{NiFeCO}_34\text{j}85$, $\text{NiFeCO}_37\text{j}140$ et $\text{NiFeCO}_315\text{j}160$. Del Arco et al. [15] a reporté des résultats de DRX pour le matériau NiFeCO_3 traité à 100°C durant 6 jours (tableau IV.2). En effet, les positions en degrés (2θ) et les intensités relatives des maxima pour nos échantillons coïncident avec ceux reporté dans la littérature [12] pour $[\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}(\text{CO}_3)_{0,125}(\text{OH})_2 \cdot 0,38\text{H}_2\text{O}]$ (fichier JCPDS 40-0215) [16].

Les paramètres c de la maille hexagonale est calculé pour les hydrotalcites tel que c (Å) = $3 d_{(003)}$ [17,18] et a (Å) = $2 d_{(110)}$ [19]. Le tableau IV.3 regroupe les valeurs des paramètres de maille expérimentaux.

Par ailleurs, on peut bien distingué, sur le diffractogramm de l'échantillon $\text{NiFeCO}_315\text{j}160$, l'apparition de plusieurs pics non attribués aux hydrotalcites. En comparant les données expérimentaux avec les tables JCPDS, on a pu attribués ces pics à la phase spinel NiFe_2O_4 (JCPDS 44-1485), ou à la phase NiO (JCPDS 4-835). Trois pics de réflexion intense apparaissent respectivement aux $2\theta = 19,28^\circ$ (plan 001); $33,12^\circ$ (plan 100); et $38,61^\circ$ (plan

101) correspondent à l'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (JCPDS 14-0117) (figure IV.7 et 8). Des réflexions d'intensité faibles montre la présence de traces du $\text{Ni}(\text{OH})_2$ dans l'échantillon NiFeCO_3 . Notons que ces réflexions se réduisent d'intensité ou disparaissent complètement en fonction de la diminution du temps du traitement hydrothermal à des température élevée (figure IV.7, 8 et 9).

Le paramètre de maille a est presque constant pour tous les échantillons NiFeCO_3 (tableau IV.3). Néanmoins, les valeurs des distances d_{hkl} augmentent avec l'élévation de la température du traitement hydrothermal de 85 à 160°C, et par conséquent le paramètre c augmente. Ceci peut être expliqué par une différence de réarrangement structural et probablement un meilleur empilement des feuillets.

Il est bien connu que la méthode de synthèse et les conditions du traitement hydrothermal [20] ont une grande influence dans les propriétés finales des hydrotaalcites.

Il est donc important de noter que l'espace basale peut être changé en fonction des conditions du traitement hydrothermal. Par conséquent, on peut optimiser la taille des mésopores valable pour des applications variées telles que des réactions catalytiques ou en adsorption [21].

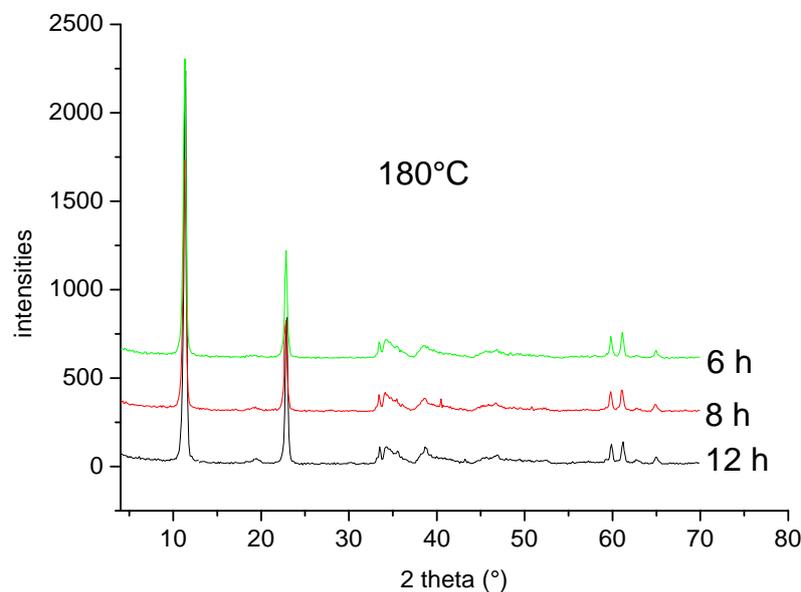


Figure IV.7 : diffractogrammes de l'argile anionique NiFeCO_3 soumis à traitement hydrothermal à 180°C durant 6, 8 et 12h.

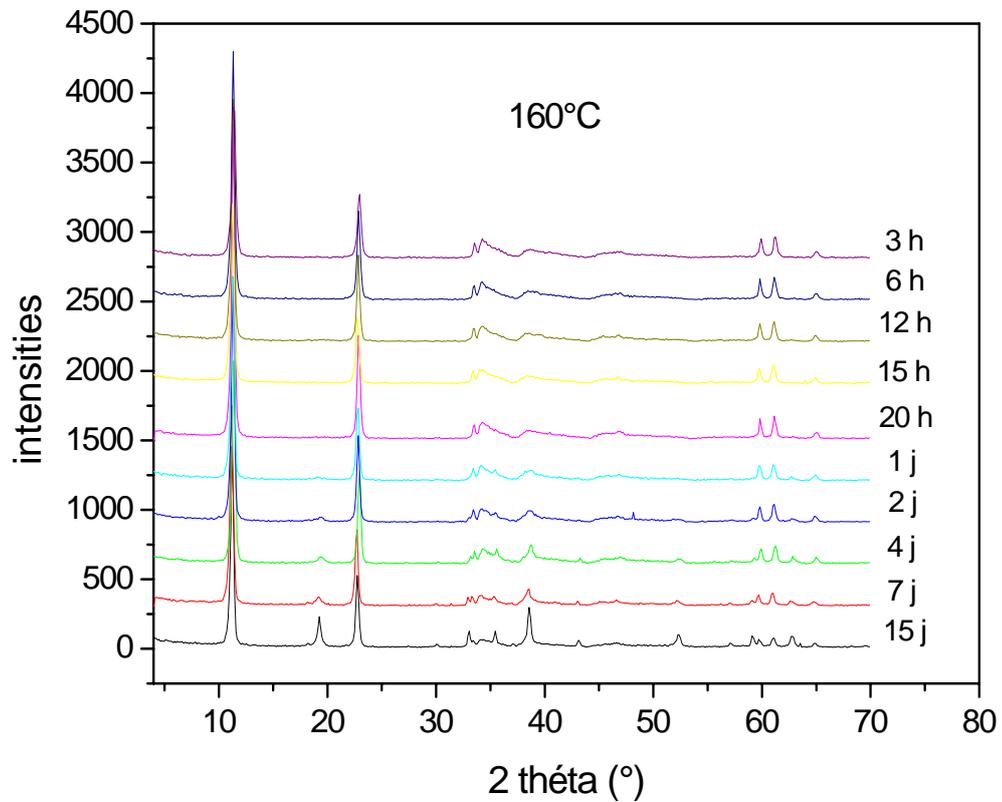


Figure IV.8 : diffractogrammes de l'argile anionique NiFeCO₃ soumis à traitement hydrothermal à 160°C durant 3 à 20h et de 1 à 15 jours.

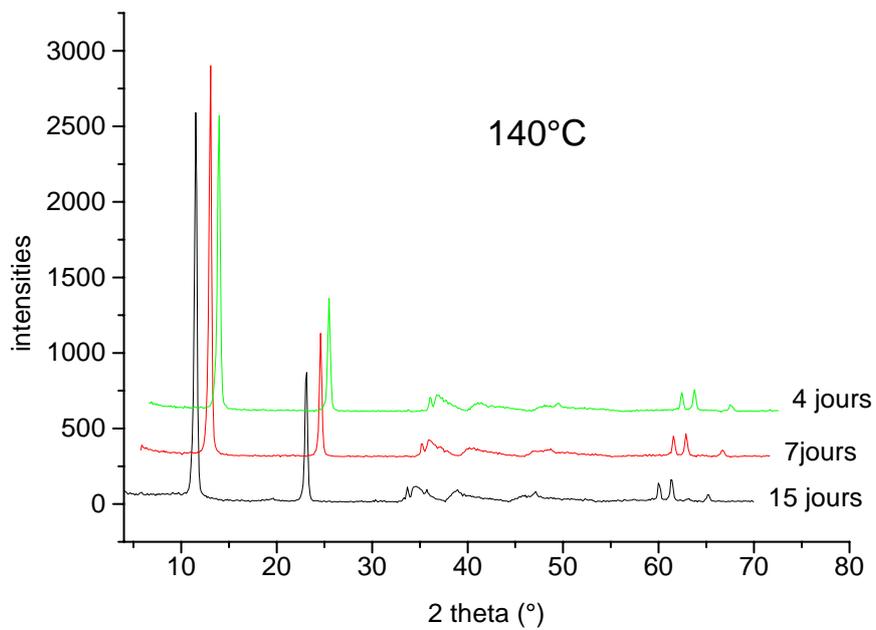


Figure IV.9 : diffractogrammes de l'argile anionique NiFeCO₃ soumis à traitement hydrothermal à 140°C durant 4 à 15 jours

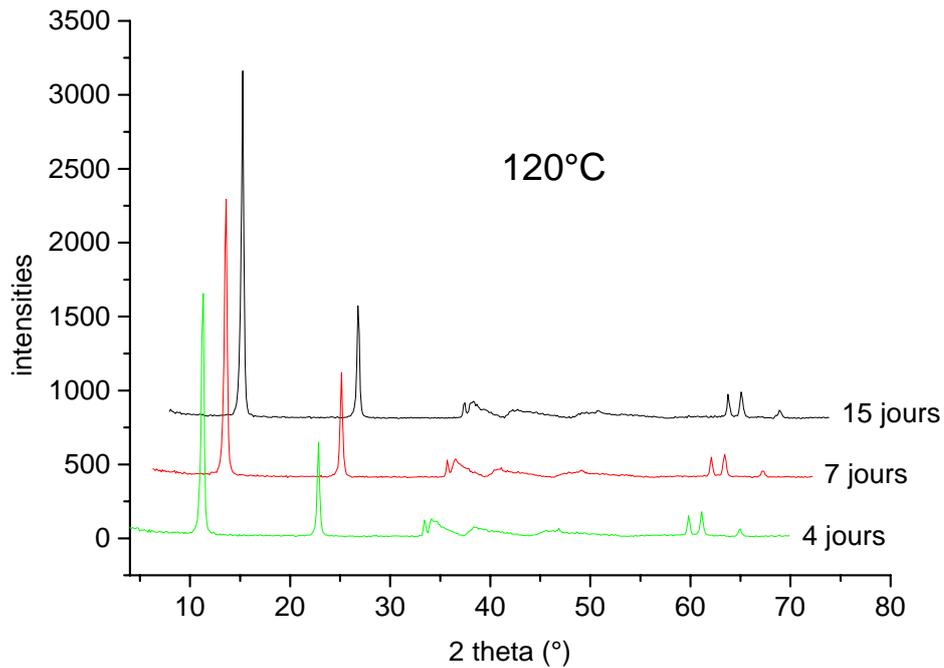


Figure IV.10 : diffractogrammes de l'argile anionique NiFeCO₃ soumis à traitement hydrothermal à 120°C durant 4 à 15 jours

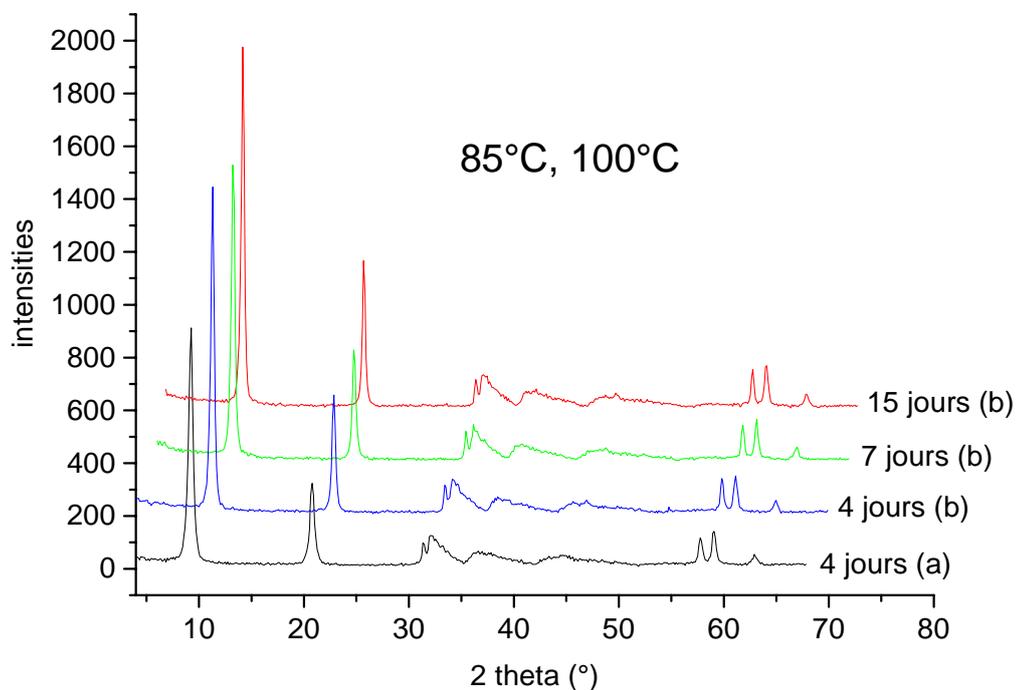


Figure IV.11 : diffractogrammes de l'argile anionique NiFeCO₃ soumis à un traitement hydrothermal à : (a) 85°C durant 4 jours ; (b) 100°C durant 4, 7 et 15 jours

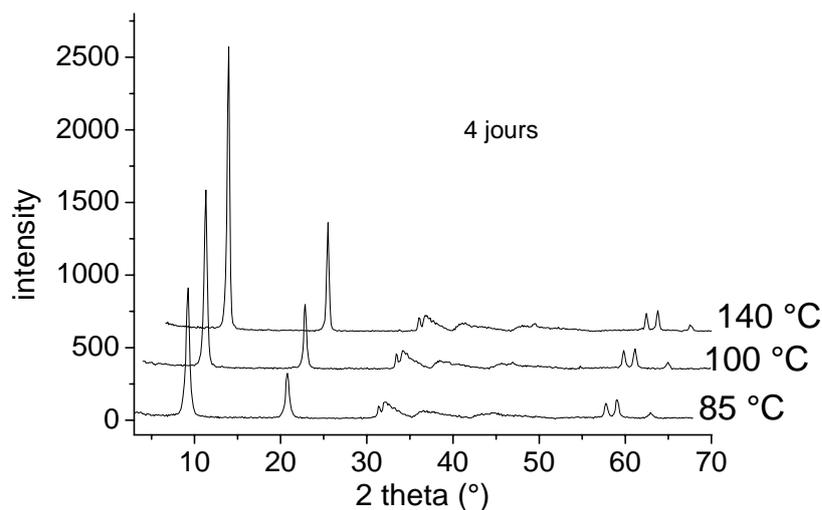


Figure IV.12 : diffractogrammes de l'argile anionique NiFeCO₃ soumis à un traitement hydrothermal durant 4 jours à différentes températures

Tableau IV.2 : résultats d'analyse de diffractions de rayons X pour le matériau NiFeCO₃ soumis à différent traitement hydrothermal

| d _{hkl} (Å) | | | | |
|----------------------|-----------|------------|----------------|--------------------|
| NiFe4j85 | NiFe7j140 | NiFe15j160 | Ref [15] | Attributions (hkl) |
| 7,727 | 7,755 | 7,857 | 7,717 4,806 | 003 H 111 S |
| | | 4,611 | | 001 NH |
| 3,834 | 3,857 | 3,894 | 3,845 | 006 H |
| | | 2,969 | 2,956 | 220 S |
| | | 2,709 | | 100 NH |
| 2,677 | 2,688 | 2,682 | 2,661 | 101 H |
| 2,609 | 2,598 | 2,617 | 2,587 | 012 H |
| | | 2,532 | 2,525 | 311 S |
| | | | 2,412 | 222 S |
| 2,329 | 2,338 | 2,335 | 2,321 | 015 H, 101NH |
| | | 2,103 | 2,090 | 400 S, 012 O |
| 1,949 | 1,936 | 1,948 | 1,920 | 018 H |
| | | | 1,710 | 1010 H, 422 S |
| | | 1,743 | | 400 S |
| | | 1,612 | 1,608 | 1011 H, 511 S 333S |
| | | 1,561 | | 110 NH |
| 1,544 | 1,549 | 1,547 | 1,541 | 110 H |
| 1,518 | 1,518 | 1,516 | 1,511 | 113 H |
| | | 1,477 | 1,476 | 1013H, 440 S |
| | | | | 110 O |
| 1,434 | 1,437 | 1,438 | 1,430 | 116 H |
| | | | 1,410 | 531 S |

H = hydrotalcite; S = NiFe₂O₄ spinel; NH = Ni(OH)₂ hydroxydede nickel; O = NiO oxyde de nickel.
Les positions des pics sont données en (Å).

Tableau IV.3 : calculs expérimentaux des paramètres de maille du matériau NiFeCO_3 soumis à différent traitement hydrothermal.

| Échantillons | a(Å) | c(Å) | d (003) (Å) |
|--------------|-------|-------|-------------|
| NiFe4j85 | 3,088 | 23,18 | 7,727 |
| NiFe7j140 | 3,098 | 23,26 | 7,755 |
| NiFe15j160 | 3,094 | 23,57 | 7,857 |

b/ Analyse par microscopie électronique à transmission (MET)

Les observations effectuées par microscopie électronique à transmission (MET) montrent que tous les matériaux synthétisés, présentent la structure typique aux hydrocalcite (Figure IV.13 et IV.14). Néanmoins, la taille des cristallites diffère en fonction des conditions du traitement hydrothermal

▪ **Effet du temps du traitement hydrothermal dans la taille des particules**

La taille des particules dépend fortement du temps du traitement hydrothermal. La figure IV.13 montre qu'après un traitement hydrothermal à 160°C durant des temps allant de 3 à 20 h, les particules de l'hydrocalcite NiFeCO_3 deviennent très uniformes avec des cristallites de morphologie hexagonale. De plus, la figure IV.13 montre que la taille des cristallites augmente et le degré d'agrégation diminue avec l'augmentation du temps du traitement hydrothermal. En comparant les images, il est bien apparent, que le traitement à 160°C durant 3h mène à des cristallites agrégées (figure IV.13a) par rapport à des cristallites individuelles (traitement à 20h : figure IV.13c). Durant le traitement à 3h les particules sont plus petites, quant au traitement à 20h les particules du matériau se dispersent et la taille des cristallites augmente indiquant une croissance continue des cristallites avec le temps [22].

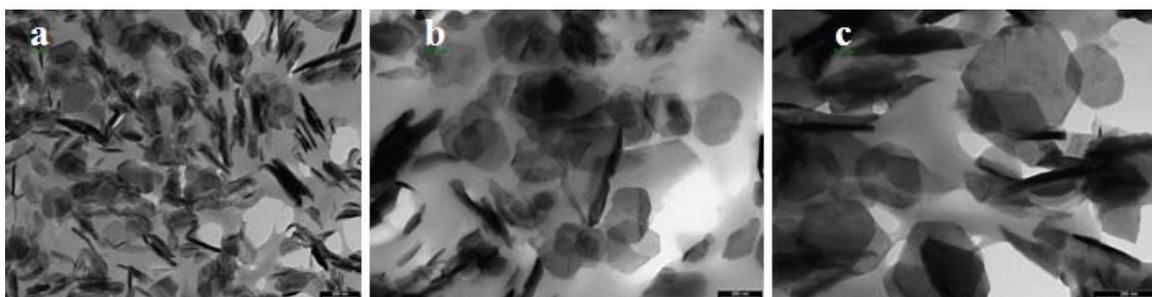


Figure IV.13: image MET de l'échantillon $[\text{Ni-FeCO}_3]$ traité à 160°C : (a) 3 h, (b) 12 h et (c) 20 h.

- **Effet de la température du traitement hydrothermal dans la taille des particules**

La taille des particules dépend également de la température du traitement hydrothermal. La figure IV.14 montre qu'après un traitement hydrothermal durant 4 jours aux températures 85, 100 et 140°C, les particules de l'hydrotalcite NiFeCO_3 deviennent très uniformes avec des cristallites de morphologie hexagonale. La figure IV.14 montre que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la température du traitement hydrothermal [22]. Une augmentation de la température de 15°C (figure IV.14 a et b) peut doubler et plus la taille moyenne des cristallites (20-150 nm pour NiFeCO_3 à 85°C ; Fig. IV.14a; 200-500 nm pour NiFeCO_3 à 140°C (Fig. IV.14c). Ceci montre une croissance rapide des cristallites du NiFeCO_3 à des températures élevées [22,23,24,25].

- **La croissance des particules durant le traitement hydrothermal**

La dispersion d'agrégat d'HDL en particule primaire ou cristallites est fortement affectée par les conditions du traitement hydrothermal. Durant le traitement, plusieurs événements ont lieu [22]. Dans les premières heures du traitement hydrothermal, la désagrégation provoque la croissance des cristallites individuelle via le processus appelé « Oswald ripening » ou bien Processus **3-D** : **D**issociation, **D**éposition, et **D**iffusion [25]. Ceci dit qu'après la désagrégation, les petites cristallites se dissolvent, suivi d'une déposition des cations métalliques (Ni^{2+} , et Fe^{3+}) sur les grandes cristallites et ensuite la diffusion de ces cation mène à la croissance et la bonne cristallisation [23,24,25]. Ce processus est plus prononcé pour les temps prolongé.

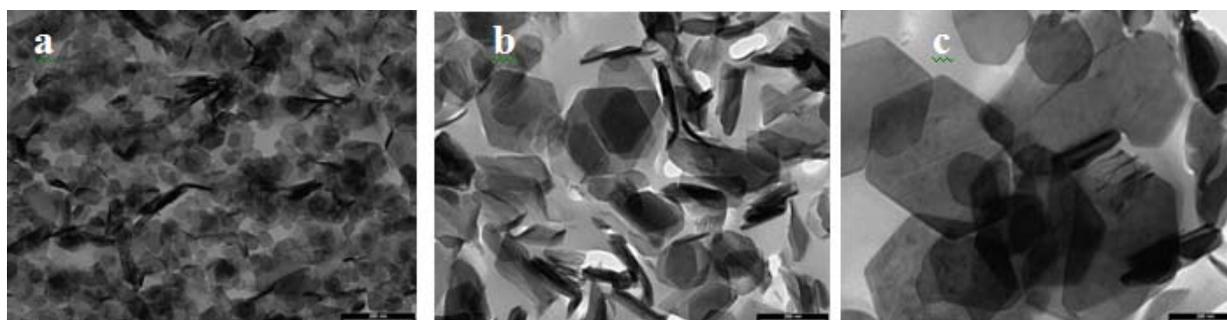


Figure VI.14 : image MET de l'échantillon $[\text{Ni-FeCO}_3]$ traité durant 4 jours à : (a) 85 °C, (b) 100 °C et (c) 140°C.

En se basant sur les résultats de DRX, et des images MET, les échantillons traités à 85 jusqu'à 140°C ne présentent pas d'impuretés ou de phases amorphes. Néanmoins, les

échantillons traités à 140°C durant 15 jours, ainsi que ceux traités à des températures plus élevées (160 et 180°C) et des temps prolongés, présentent d'autres phases apparentes sur les images MET (figure IV.15a, b et c) en plus de la phase HDL. Ces phases disparaissent lors du traitement durant 20 h (figure IV.15d). Ces résultats sont conformes à ceux de la diffraction des rayons X.

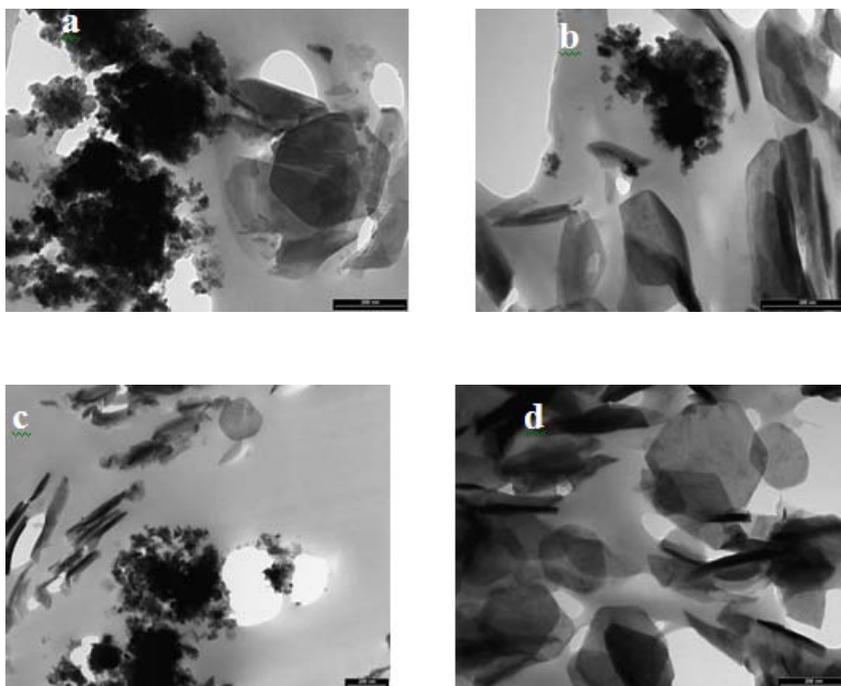


Figure IV.15 : image MET de l'échantillon [Ni-FeCO₃] traité à 160°C durant : (a) 15 jours, (b) 7 jours, (c) 4 jours, et (d) 20 heures.

IV-3-3-2 Analyse des spectres infrarouges

Les spectres d'absorption infrarouge (IR) des échantillons hydrotalcite NiFeCO₃ sont similaires (figure IV.16) et sont typiques aux hydrotalcites dans la littérature excepté quelques différences qui sont notés en fonctions des conditions du traitement hydrothermal. Les bandes d'absorption larges centrées à 3600 et 3500 cm⁻¹ sont assignées aux groupements hydroxyl des complexes formés par les cations dans les feuillets brucitiques (Ni/Fe OH) et des molécules d'eau interlamellaires et interparticulaires. Les bandes de vibration à 2937 et 3441 cm⁻¹ sont assignées au mode de liaison CO₃-H₂O et au mode ν_{OH} des groupements hydroxyles libres et ceux liés par des liaisons hydrogènes aux molécules d'eau [9]. À 1630 cm⁻¹ apparaît la bande d'absorption associée à la déformation des molécules d'eau. La bande à 1360 cm⁻¹ est associée à la présence des carbonates (fig. IV.16 A). L'apparition des bandes à 1428 et 1366 cm⁻¹ (fig. IV.16 B) sont attribuées au mode antisymétrique des espèces CO₃²⁻. Ce

dédoublément de la bande des carbonates est dû à l'abaissement de symétrie dans l'espace interlamellaire. Ceci est probablement dû à la déformation causée par des liaisons hydrogènes avec l'un ou les deux oxygènes de l'anion carbonate. Ces résultats coïncident avec ceux reportés par Hernandez-Moreno et al. pour l'hydrotalcite Al-Li [10] et par F. M. Labajos et al. pour l'hydrotalcite Mg-Al [2]. Cet abaissement de symétrie est aussi à l'origine de l'activation du mode ν_1 des espèces CO_3^{2-} qui apparaît en une faible bande à 1057 et 1050 cm^{-1} (fig. IV.16 A et B). Ces dernières bandes n'apparaissent pas sur les spectres des autres matériaux. Ceci est probablement dû à leur meilleure cristallisation avec une augmentation dans l'ordre des anions carbonate dans l'espace interlamellaire.

De plus, le spectre IR des échantillons NiFeCO_3 15j100 et ceux traités à des températures élevées durant des temps prolongés, montre clairement un dédoublement de la bande autour de 3500 cm^{-1} . Cette position est caractéristique des groupements OH liés aux cations métalliques M. s'il existe plusieurs type de liaison M-OH, alors cette bande se dédouble ou devient plus faible [2].

Néanmoins, les analyses DRX et MET montre la présence d'impuretés pour l'échantillon NiFeCO_3 15j160 qui diminue la cristallinité. Ceci est aussi apparent en IR (fig. IV.16 B) par des dédoublements de la bande ν_{OH} . Des bandes d'absorption à 3634 et 3568 cm^{-1} , une bande faible à 3447 cm^{-1} et deux autres bandes faibles à 3245 et 2930 cm^{-1} apparaissent en causant une structure désordonnée.

La bande à 2937 cm^{-1} (fig. IV.16 A) est attribuée aux anions carbonate interlamellaires liés aux molécules d'eau par des liaisons hydrogènes [2,26,27].

Les bandes de vibration à des fréquences faibles (en dessous de 1000 cm^{-1}) sont attribuées à d'autres modes de vibrations des espèces carbonates et aux liaisons métal-oxygène-métal formant les feuillettes du matériau lamellaire. La bande faible à 960 est assignée à la présence des groupes hydroxyls [10].

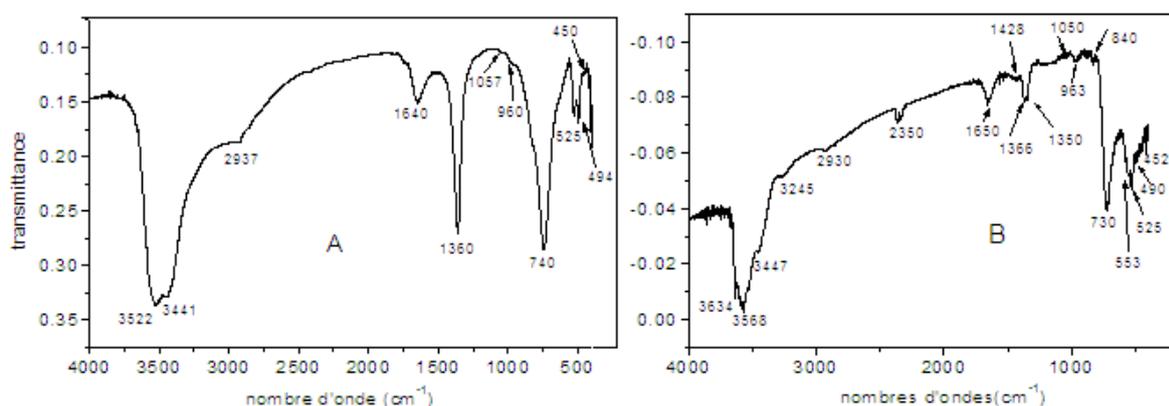


Figure IV.16 : spectres IR des HDL NiFeCO_3 ; (A) NiFeCO_3 4j140 and (B) NiFeCO_3 15j160.

IV-3-3-3 Analyse thermogravimétriques

La figure IV.17 montre les thermogrammes ATD/TG des matériaux NiFeCO_3 à différents traitements hydrothermaux. Tous les échantillons présentent une allure similaire.

Les matériaux ont été soumis à des rompes de températures de 20 à 650°C.

L'évolution massique en fonction de la température du matériau NiFeCO_3 est caractérisée par deux pertes de masse sur la courbe TG, qui coïncident avec deux pics endothermiques sur la courbe d'ATD.

La première perte de masse à 210°C est attribuée à la perte de l'eau adsorbée à la surface et l'eau interlamellaire.

La seconde perte de masse, à des températures plus élevée allant de 240 jusqu'à 650°C est attribuée à l'élimination du CO_2 qui provient des anions interlamellaires et des hydroxyles des feuillets [19,28]. Cette dernière perte conduit à un effondrement de la structure lamellaire du matériau et formation d'oxydes mixtes $\text{M}^{\text{II}}_x\text{M}^{\text{III}}_y\text{O}_z$. La perte totale de l'échantillon NiFeCO_3 15j120 (fig. IV.17A) est approximativement 35%. Les pertes totales des échantillons NiFeCO_3 15j160 (fig. IV.17 B) et NiFeCO_3 12h180 (fig. IV.17 C) sont approximativement 26 et 31% respectivement.

La position du premier pic endothermique coïncide avec la première perte de masse au environ de 14% entre 20-232°C pour l'échantillon NiFeCO_3 15j120 (fig. IV.17A). Par contre pour les échantillons NiFeCO_3 15j160 et NiFeCO_3 12h180, la première perte de masse au environ de 8 et 12% s'effectuent entre les intervalles de température 20-227°C et 20-235°C respectivement (fig. IV.17 B et C). Le second pic ATD est assigné à la perte de masse entre 227°C jusqu'à 650°C et qui représente 20-22 % pour NiFeCO_3 15j120 (hydrotalcite pur) et 18-19 % pour les échantillons traités à 160 et 180°C durant des temps prolongés.

Tous les matériaux synthétisés ont la même courbe ATD/TG, ceci indique que les positions des pics sont indépendantes des variations de la cristallinité durant les différents traitements hydrothermal [29].

En comparant tous les échantillons avec ces trois matériaux représentés sur la figure IV.17, on remarque que l'effet du second pic endothermique est comparable pour tous les échantillons. Par contre, l'effet du premier pic endothermique est plus prononcé pour NiFeCO_3 15j120 (figure IV.17A) (le même cas est observé pour les échantillons NiFeCO_3 100 et NiFeCO_3 120 traité à différents temps) par rapport à celui des échantillons traités à 160 et 180°C durant des temps prolongés (figure IV.17B et C).

Ces derniers présentent une réduction de l'intensité de l'effet du premier pic endothermique. Ceci est probablement dû à la présence des impuretés et à la diminution de la concentration relative de la phase HDL avec l'augmentation du temps de traitement.

Ou bien c'est probablement dû à un changement de la structure du HDL. Le même effet est aussi observé dans la perte totale de masse lors du traitement thermique et qui est plus prononcé pour l'échantillon NiFeCO₃15j160 (26%). Cet effet est accompagné par la diminution de l'intervalle de température du premier pic endothermique (20-227°C).

L'échantillon NiFeCO₃15j160 présente également une faible perte de masse d'eau interlamellaire (8%) par rapport aux autres composés (autour de 14-15%). Ce qui est attribué à la présence d'une faible quantité d'eau dans ce solide. De même, le spectre IR (fig. IV. 16) montre que la bande à (3700-3500 cm⁻¹), et la bande de vibration autour de 1630 cm⁻¹ correspondante à l'eau interlamellaire sont plus intenses pour tous les matériaux synthétisés excepté pour le solide NiFeCO₃15j160 traduisant ainsi une diminution de l'eau interlamellaire dans ce dernier.

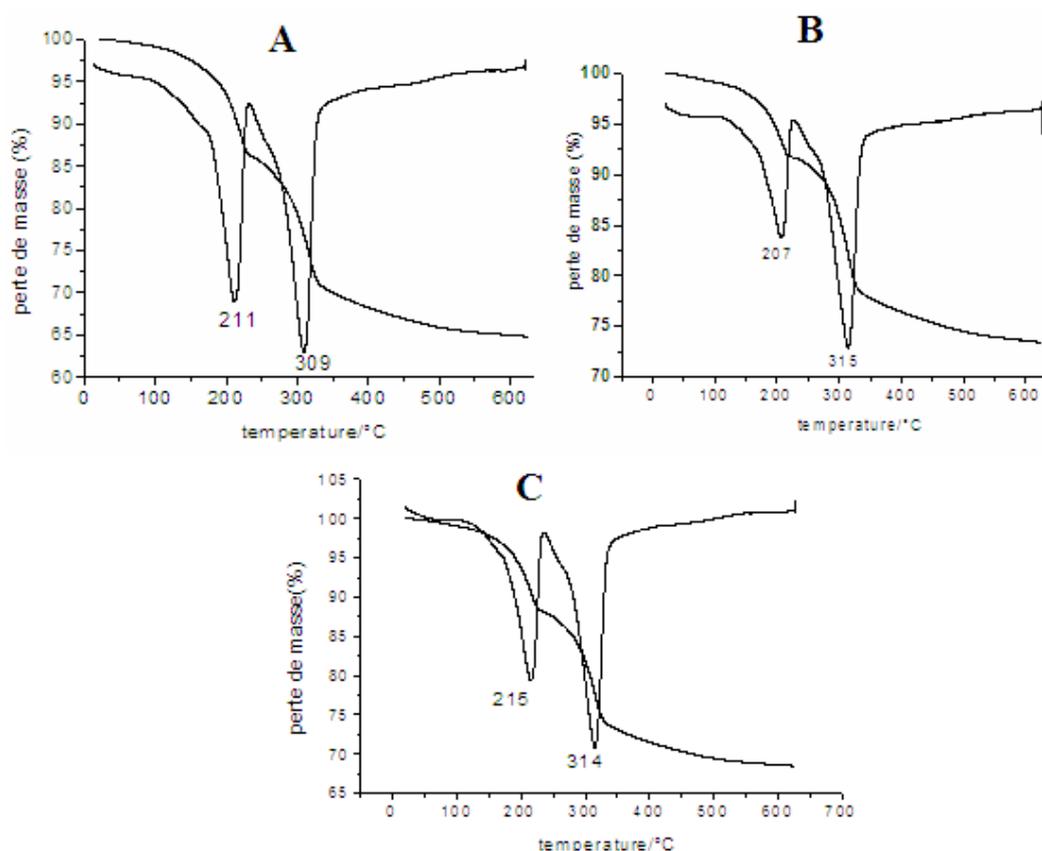


Figure IV.17 : courbe TG/DTG de l'HDL NiFeCO₃ à différents températures et temps du traitement hydrothermal: (A): NiFeCO₃15j120, (B): NiFeCO₃15j160 et (C): NiFeCO₃12h180.

IV-3-3-4 Analyse texturale : méthode BET

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote du NiFeCO_3 est présentée sur la figure IV.18. Les matériaux ont été préalablement dégazé à 100°C durant toute l'après midi.

Les propriétés texturales du matériau (la surface spécifique et le volume poreux) seront obtenues par la technique d'adsorption-désorption d'azote (BET : théorie de Brunauer, Emmett et Teller) [30]. La valeur de la taille de pores sera, quant à elle, estimée par la méthode Barret-Joyner-Halenda (BJH) [31] (voir annexe).

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote du matériau NiFeCO_3 synthétisé est de type II, caractéristique des matériaux mésoporeux selon la classification de l'IUPAC (Figure IV.18). L'allure de la courbe peut être expliquée par l'existence d'espace (pores) entre les particules de taille nanométrique formant ainsi une porosité interparticulaire.

La désorption débute immédiatement après l'adsorption formant une boucle hystérésis étroite caractéristiques des types H3. Ce type d'hystérésis correspond aux mésopores ouverts aux deux extrémités. Néanmoins, la boucle hystérésis change avec les différentes conditions du traitement hydrothermal. Les valeurs des surfaces spécifiques S_{BET} données par l'appareil sont illustrées dans le tableau IV.4.

L'effet des températures ($85-180^\circ\text{C}$) et des temps du traitement hydrothermal sur la surface du matériau a été étudié. A 85°C la boucle hystérésis se ferme à une pression relative $(P/P_0)=0,7$ avec un petit plateau de saturation à une pression relative élevée. Ce qui confirme la nature mésoporeuse de ces échantillons. Par ailleurs, la boucle hystérésis des échantillons NiFeCO_3 4j100 et NiFeCO_3 4j140 se ferme autour des pressions relatives de 0,85 à 0,9. Ces résultats indiquent que le solide NiFeCO_3 4j85 présente de petits mésopores que les échantillons NiFeCO_3 4j100 et NiFeCO_3 4j140. Ces boucles ne présentent pas d'adsorption limite aux valeurs élevées de pression et sont souvent vertical et parallèle. Cette allure des boucles suggère des tailles non uniformes avec des agrégats formés de particules plates engendrant la formation de fentes ou une porosité interparticulaire. Ainsi, ce type de microstructure est une particularité des hydrotalcites [32].

On remarque également que le comportement de l'isotherme de l'échantillon NiFeCO_3 15j160 (fig. IV.18C) ainsi que celles des solides NiFeCO_3 4j160 et NiFeCO_3 7j160 sont différentes. La boucle d'hystérésis est plus large et se ferme à une pression relative autour de 0,45. Ce comportement mène à la formation de pores intraparticulaires probablement due à la présence d'autre phases amorphes ou impuretés avec la phase HDL.

Les résultats du tableau IV.4 montre la diminution de la surface spécifique avec l'augmentation du temps et de la température du traitement hydrothermal traduisant une meilleure cristallinité.

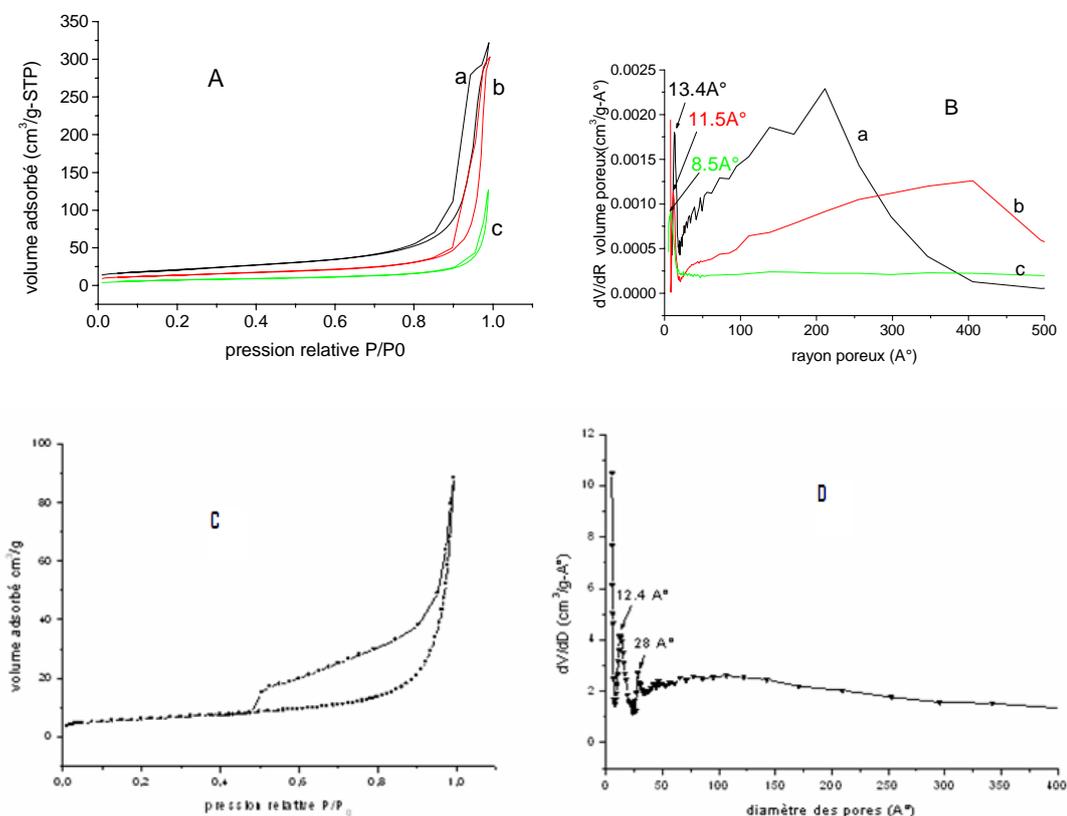


Figure IV.18: isotherme d'adsorption-désorption N₂ (A et C) et distribution de la taille des pores (B and D) de l'HDL [Ni-FeCO₃]. A et B : 4 jours à (a) 85°C, (b) 100°C, (b), (c) 140°C. C and D : 15 jours à 160 °C.

Tableau IV.4: propriétés texturales des matériaux HDL à différents traitements hydrothermaux et des oxydes mixtes NiFe320.

| échantillons | HDL | | | HDL Calcinés à 320°C | | |
|--------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | S _{BET} ^a | V _p ^b | D _p ^c | S _{BET} ^a | V _p ^b | D _p ^c |
| NiFe4d85 | 72 | 0,49 | 137 | 206 | 0,6 | 118 |
| NiFe4d100 | 47 | 0,46 | 198 | 185 | 0,6 | 130 |
| NiFe7d100 | 50 | 0,50 | 201 | 160 | 0,6 | 150 |
| NiFe15d100 | 38 | 0,40 | 208 | 168 | 0,58 | 136 |
| NiFe4d120 | 31 | 0,24 | 159 | 159 | 0,26 | 64 |
| NiFe7d120 | 27 | 0,18 | 268 | - | - | - |
| NiFe15d120 | 26 | 0,22 | 173 | 150 | 0,18 | 50 |
| NiFe4d140 | 26 | 0,19 | 145 | 142 | 0,24 | 68 |
| NiFe7d140 | 25 | 0,15 | 122 | 128 | 0,25 | 80 |
| NiFe15d140 | 22 | 0,20 | 176 | 137 | 0,22 | 64 |
| NiFe3h160 | 44 | 0,35 | 161 | - | - | - |
| NiFe6h160 | 38 | 0,25 | 133 | - | - | - |

| | | | | | | |
|------------|----|------|-----|-----|------|----|
| NiFe12h160 | 33 | 0,22 | 132 | 125 | 0,22 | 72 |
| NiFe15h160 | 32 | 0,19 | 121 | - | - | - |
| NiFe20h160 | 22 | 0,15 | 144 | - | - | - |
| NiFe1d160 | 32 | 0,17 | 110 | 135 | 0,27 | 82 |
| NiFe2d160 | 28 | 0,18 | 130 | 176 | 0,21 | 66 |
| NiFe4d160 | 26 | 0,17 | 131 | 125 | 0,23 | 74 |
| NiFe7d160 | 25 | 0,15 | 123 | 129 | 0,21 | 66 |
| NiFe15d160 | 20 | 0,13 | 131 | 111 | 0,18 | 66 |
| NiFe3h180 | 35 | 0,21 | 120 | - | - | - |
| NiFe6h180 | 23 | 0,16 | 136 | - | - | - |
| NiFe8h180 | 28 | 0,17 | 120 | - | - | - |
| NiFe12h180 | 29 | 0,16 | 108 | - | - | - |

^a l'aire de la surface Spécifique (m²/g), ^b volume poreux (cm³/g), ^c diamètre Poreux (Å)

IV-3-3-5 Analyse morphologique

Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations effectuées par microscopie électronique à balayage (MEB) montrent des plaquettes plates bien cristallisées du solide NiFeCO₃ dont la taille diffère en fonction des conditions du traitement (Fig. IV.19).

Les matériaux synthétisés lors de l'étude de l'influence de la température du traitement hydrothermal (Fig. IV.19) montrent, quant à eux, une variation de morphologie importante. En effet, le matériau traité durant 4 jours à une température de 85°C (Figure IV.19a) présente des agrégats formés de petites particules. Tandis que les autres matériaux traités à 100 et 140°C (Figure IV.19b et c) présentent des empilements de particules sphériques et hexagonales. Cet effet est plus marqué pour l'échantillon NiFeCO₃4j140 (Figure IV.19 c).

Les images MEB, en parallèle avec les méthodes d'analyse précédentes, montrent une meilleure cristallinité de l'argile en fonction de l'augmentation de la température et du temps du traitement hydrothermal.

Néanmoins, les images MEB des échantillons NiFeCO₃15j140 ainsi que ceux traités à 160 et 180°C durant des temps prolongés révèlent la présence d'une phase amorphe granulaire dispersée en agglomérats avec la phase HDL (Figure IV.20). Notons que la quantité de cette phase amorphe augmente avec l'augmentation du temps de traitement hydrothermale à température élevée (160 et 180°C) (Figure IV.20 a, b et c). Cet effet a été déjà démontré par les analyses DRX et MET.

En comparant les résultats de la DRX (Figure IV.7 et 8) avec les images MEB des échantillons NiFeCO₃1j160 et NiFeCO₃2j160 ainsi que ceux traité à 180°C durant 12 et 8h, on remarque que la phase additionnelle n'est pas détecté sur les images MEB (Figure IV.20 f et g). Ceci est dû à la faible quantité (des pics de faible intensité en DRX, figure IV.7 et 8).

Par ailleurs, les échantillons traités à 160°C (de 4 à 15 jours) ainsi que ceux traités à 180°C montrent des agrégats de particules primaire agglomérés en rose des sables (Figure IV.20 b, d, e et f) ; ces agrégats sont formés par de fortes interactions surface coté latéral des plaquettes traduisant une faible surface spécifique [33]. Ceci est probablement la cause des empilements désordonnés des particules et des agrégats lors du traitement hydrothermal à des températures et temps élevés.

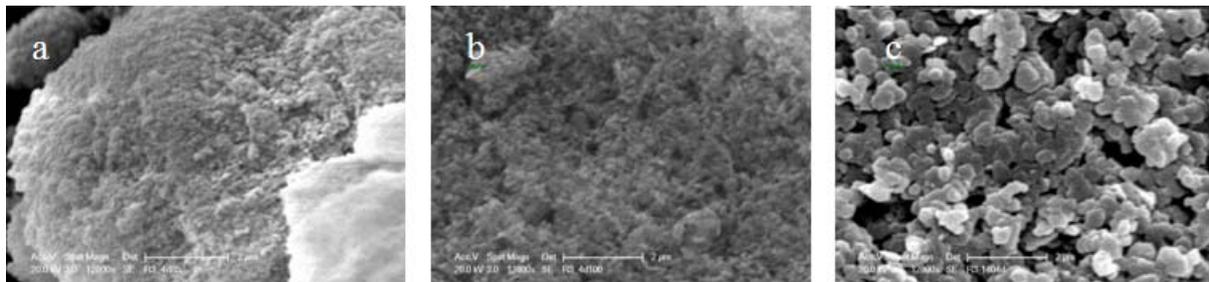


Figure IV.19 : image MEB de l'échantillon [Ni-FeCO₃] traité durant 4 jours: (a) 85 °C, (b) 100 °C and (c) 140°C.

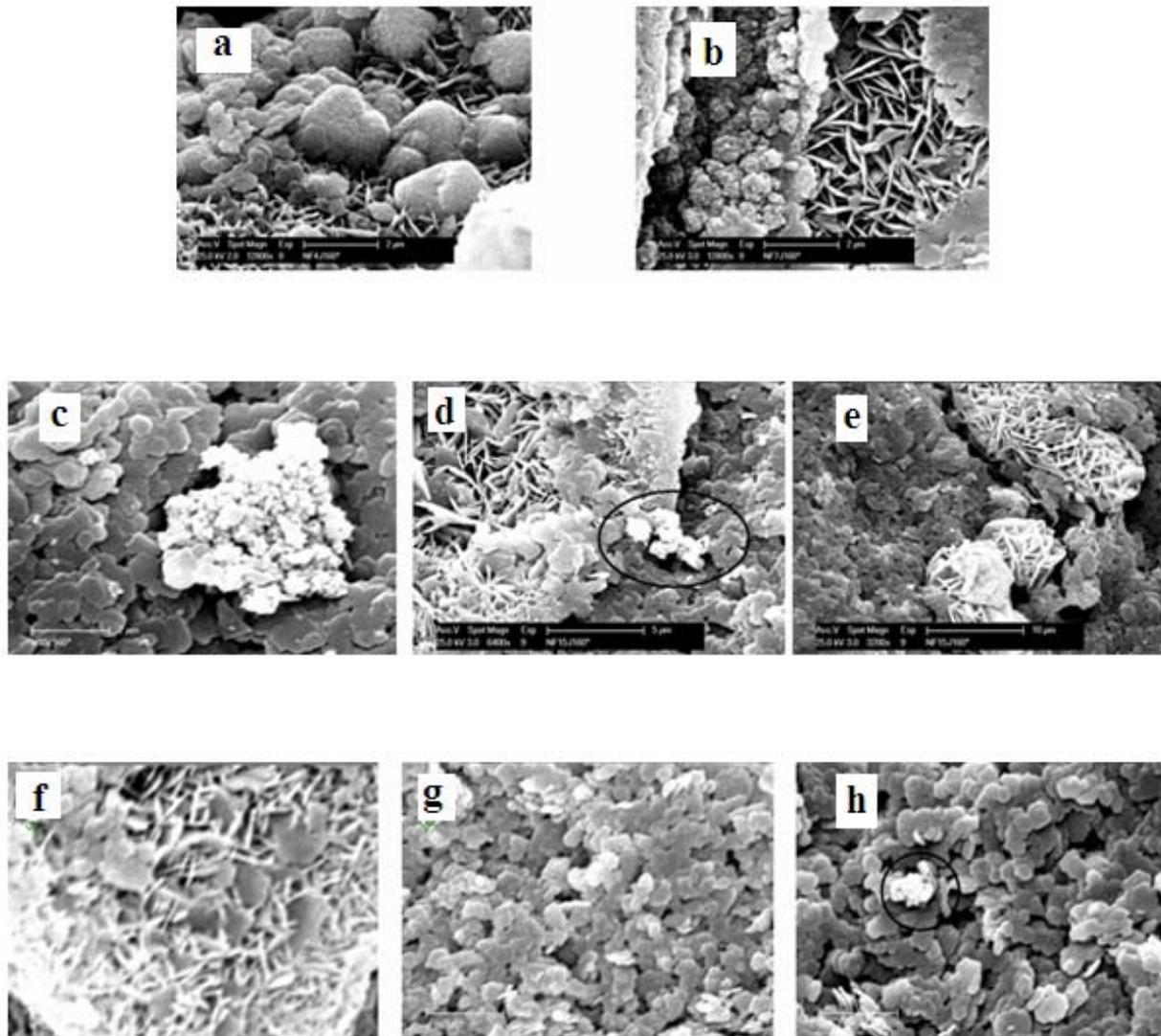


Figure IV.20: image MEB de l'échantillon $[\text{NiFeCO}_3]$ traité : (a) 4 jours 160 °C; (b) 7 jours 160°C; (c), (d) et (e) 15 jours 160 °C, (f) 12 h 180 °C, (g) 8 h 180 °C et (h) 15 jours 140°C. Les phases amorphes sont entourées en noir sur les images d et h.

IV-3-4 Effet de calcination

IV-3-4-1 Analyse des spectres de diffraction des rayons X

La figure IV.21 montre le diffractogramme du solide calcinée à 320°C, ce matériau est dénommé $\text{NiFeCO}_3\text{-320}$. On constate la disparition des deux premières raies de diffraction (003) et (006) caractéristiques de la structure lamellaire (aux valeurs 2θ élevées). Ce qui traduit la destruction de la structure lamellaire. Ce comportement s'explique par le départ de l'eau interfoliaire et des anions carbonates lors du traitement thermique. Le diffractogramme (fig. IV.21) montre l'apparition trois raies caractéristiques de phases amorphes moins cristalline. Ces pics à $2\theta = 37^\circ$ due au plan (111), à $2\theta = 43^\circ$ due au plan (200), et à $2\theta = 63^\circ$ due au plan (220). Ces positions coïncident avec les raies de diffraction de l'oxyde de nickel

NiO (fichier JCPDS 4-0835). Tous les échantillons synthétisés présentent la même allure de la courbe.

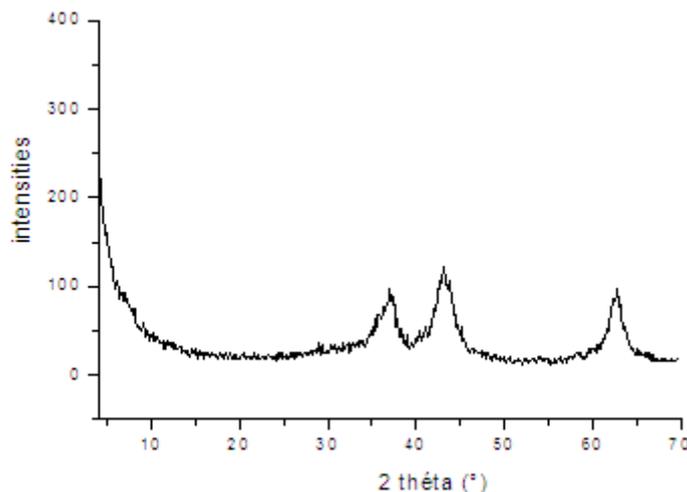


Figure IV.21: diffractogrammes de l'argile anionique NiFeCO₃ calcinée à 320°C

IV-3-4-2 Analyse texturale: méthode BET

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote du NiFeCO₃320 est présentée sur la figure IV.22. Les matériaux ont été préalablement dégazé à 100°C durant toute l'après midi.

Les propriétés texturales du matériau (la surface spécifique et le volume poreux) seront obtenues par la technique d'adsorption-désorption d'azote (BET : théorie de Brunauer, Emmett et Teller) [30]. La valeur de la taille de pores sera, quant à elle, estimée par la méthode Barret-Joyner-Halenda (BJH) [31] (voir annexe).

La surface spécifique des échantillons calcinés augmente d'un facteur de 3 jusqu'à 4 en fonction des conditions du traitement hydrothermal des échantillons de départ. Ceci peut être expliqué par l'élimination des molécules d'eau et des dioxydes de carbone provenant des carbonates interlamellaires durant la calcination. Ce qui se traduit par la formation des pores et augmentation des surfaces spécifiques [33].

Par contre, les résultats ont montrés que la surface spécifique de l'échantillon NiFeCO₃15j160 calciné est faible et plus marqué en la comparant avec les autres échantillons (Tableau IV.4). Ceci est probablement due à l'existence des phases amorphes ou impuretés en quantités importantes, comme il a été montré par les analyses DRX et MET.

IV-3-4-3 Analyse par microscopie électronique à transmission (MET)

Les observations effectuées par microscopie électronique à transmission (MET) présentent une porosité apparente des cristallites après la calcination.

Ces résultats confirment ceux des analyses précédentes.

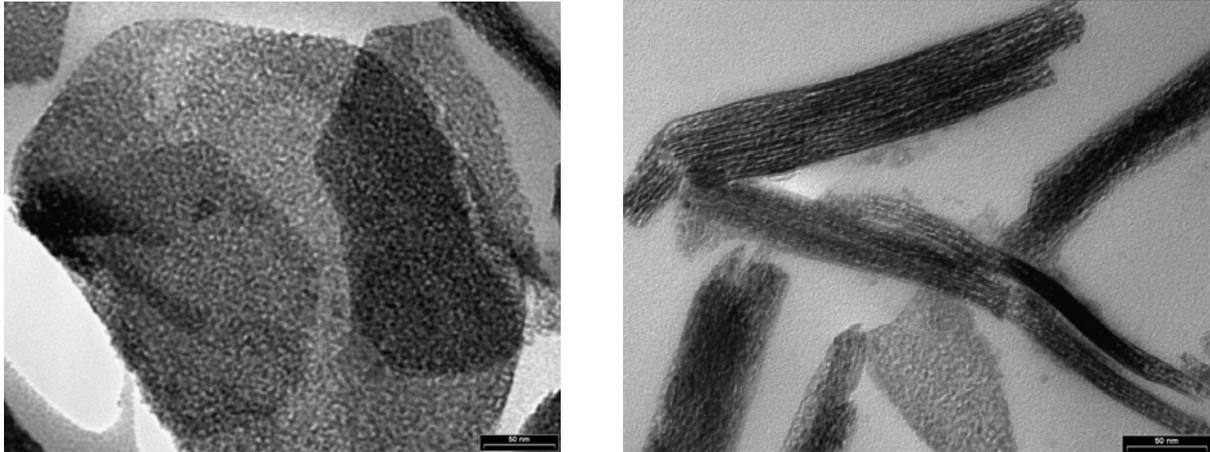


Figure IV.22 : Image MET de l'échantillon $[\text{NiFeCO}_3]$ calciné à 320°C

Conclusion

Dans ce chapitre a été synthétisée l'argile anionique carbonatée à base de Nickel et Fer (NiFeCO_3) avec les différents rapports molaires $R=2, 3, 4,$ et 5 par la méthode de coprécipitation. Les résultats des caractérisations ont révélés une meilleur cristallinité pour le solide à rapport molaire $R=3$.

Ce dernier a été synthétisé est soumis à un traitement hydrothermale à différentes températures durant des temps variés. Il a été montré que la cristallinité des matériaux synthétisés augmente en fonction de l'augmentation de la température et le temps du traitement hydrothermale. Néanmoins, des phases amorphes ont été détectés, en parallèle des phases HDL quand les solides sont soumis à des températures élevées durant des temps très prolongés.

Dans l'intention d'améliorer la performance de l'adsorption des colorants textiles sur nos matériaux, on a étudié la capacité d'adsorption en fonction des conditions du traitement hydrothermal et la calcination. Ceci sera l'objet du chapitre suivant (chapitre V).

Références

- [1] W.T. Reichle, *J. Catal.* 94 (1985) 547–557.
- [2] F.M. Labajos, V. Rives, M. A. Ulibarri, Effect of hydrothermal and thermal treatments on the physicochemical properties of Mg-Al hydrotalcite-like materials, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 1546-1552.
- [3] W. Kagunya, M. Chibwe, W. Jones, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 244 (1994) 155–160.
- [4] L. Pesic, S. Salipurovic, V. Markovic, D. Vuselic, W. Jones, Thermal characteristics of a synthetic hydrotalcite-like mineral, *J. Mater. Chem.* 2 (1992) 1069-1073.
- [5] C.A.S. Barboza, P.M. Diaz, A.M. Da, C. Ferreira, V.R.L. Constantino, Mg-Al hydrotalcite-like compounds containing iron-phthalocyanine complex: effect of aluminium substitution on the complex adsorption features and catalytic activity, *Appl. Clay Sci.* 28 (2005) 147-158.
- [6] Y.J. Lin, D.Q. LI, D.G. Evans, X. Duan, Modulating effect of Mg-Al CO₃ layered double hydroxide on the thermal stability of PVC resin, *polym. Degrad. Stabil.* 88 (2005) 286-293.
- [7] V.A. Drits, C. Tchoubar, X-ray diffraction by disordered lamellar structure: Theory and application to microdivided silicates and carbons. Springer Verlag. New York, Berlin, Heidelberg, (1990) 371-389.
- [8] S. Miyata, and T. Kumura, synthesis of new hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties. *Chemistry Letters*, (1973) 843-848.
- [9] L. Hickey, J. T. Kloprogge, R. L. Frost, The effects of various hydrothermal treatments on magnesium-aluminium hydrotalcites, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 4347- 4355.
- [10] J. M. Hernandez-Moreno, M.A. Ulibarri, J. L. Rendon and C.J. Serna, IR characteristics of hydrotalcite-like compounds, *Phys. Chem. Minerals* 12 (1985) 34.
- [11] M.A. Ulibarri, Pavlovic, C. Barriga, M.C. Hermosin, J. Cornejo, Adsorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds: effect of interlayer anion and crystallinity, *Appl. Clay Sci.* 18 (2001) 17-27.
- [12] Y. You, H. Zhao, G.F. Vance, Adsorption of dicamba (3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid) in aqueous solution by calcined-layered double hydroxide, *Appl. Clay Sci.* 21 (2002) 217-226.
- [13] S. Miyata, *Clays Clay Miner.* 23 (1975) 369
- [14] S. Miyata, *Clays Clay Miner.* 28 (1980) 50
- [15] M. del Arco, P. Malet, R. Trujillano, and V. Rives, Synthesis and Characterization of Hydrotalcites Containing Ni(II) and Fe(III) and Their Calcination Products, *Chem. Mater.* 11 (1999) 624-633.
- [16] A. Mendiboure, R. Schollhora, Formation and anion exchange reactions of layered transition metal hydroxides $[\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x](\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{x/2}(\text{H}_2\text{O})_z(\text{M}=\text{Fe},\text{Co})$, *Rev. Chem. Miner.*, 23 (1986) 819-827.
- [17] A. S. Bookin, V. I. Cherkashin, A. Drits, Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals; II, Determination of the polytypes of experimentally studied varieties, *Clays Clay Miner.*, 41 (1993) 558-564.
- [18] A. S. Bookin, A. Drits, Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals; I, Possible polytypes and their diffraction features, *Clays Clay Miner.*, 41 (1993) 551-557.
- [19] F. Cavani, F. Trifiro, F. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications, *Catal. Today* 11(1991) 173-301.
- [20] S. Kannan, *Journal of Materials science* 39 (2004) 6591-6596.
- [21] E. Kanezaki, Variable interlayer distance of intercalates of naphthalene disulfonate isomers in hydrotalcite-like Zn and Al layered double-hydroxides, *J. Inclus. Phenom. Mol. Recog. Chem.*, 24 (1996)341-351.

- [22] Zhi Ping Xu, Gregory Stevenson, Chao-Qing Lu, and Gao Qing (Max) Lu, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 16923-16929.
- [23] P.H. Karpinski, J.S. Wey, In *handbook of industrial crystallization*, 2nd ed.; A.S. Myerson, Ed.; Butterworth Heinemann: Melbourne, 2002; p 141.
- [24] L. Bresevic, D. Krallj, In *Interfacial Dynamics, Surfactant Science Series Vol. 88*; N. Kallay, Ed.; Marcel Dekker, New York, 2000, p 435.
- [25] Z. P. Xu, G. Q. Lu (M.), *Chem. Mater.* 2005, 17, 1055.
- [26] E. F. kruissink, L. L. Van Reijden and J. R. H. Ross, Coprecipitated nickel–alumina catalysts for methanation at high temperature. Part 1.—Chemical composition and structure of the precipitates, *J.C.S. Faraday I*, 77 (1981) 649-663.
- [27] D. L. Bish and G. W. Brindly, A reinvestigation of takovite, a nickel aluminum hydroxy-carbonate of the pyroaurite group, *Amer. Mineral.* 62 (1977) 458-464.
- [28] V. Rives, Comment on "Direct Observation of a Metastable Solid Phase of Mg/Al/CO₃-Layered Double Hydroxide by Means of High-Temperature in Situ Powder XRD and DTA/TG", *Inorg. Chem.* 38 (1998) 406-407.
- [29] S. K. Yun, T. J. Pinnavaia, Water Content and Particle Texture of Synthetic Hydrotalcite-like Layered Double Hydroxides, *Chem. Mater.* 7 (1995) 348-354.
- [30] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309.
- [31] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373.
- [32] S. Mohmel, I. Kurjowski, D. Uecker, D. Muller, W. Gebner, The Influence of a Hydrothermal Treatment using Microwave Heating on the Crystallinity of Layered Double Hydroxides, *Cryst. Res. Technol.* 37 (2002) 359-366.
- [33] F. Malherbe, C. Forano and J.P. Besse, Use of organic media to modify the surface and porosity properties of hydrotalcite-like compounds, *Micropor. Mater.*, 10 (1997) 67-84.

CHAPITRE V.

*Application à l'élimination d'un colorant acide sur
l'hydroxyde double lamellaire à base de Ni et Fe*

V-1 Introduction

Ce chapitre a pour objectif d'exposer l'intérêt de l'effet du traitement hydrothermal d'une argile anionique (hydroxyde double lamellaire) synthétisée, pour la dépollution des eaux de rejet industriels, chargés de colorant synthétiques et plus particulièrement les colorants azoïques. Le colorant choisi pour cette étude est un diazoïque (anionique), soluble dans l'eau, en l'occurrence « le Bleu d'Evans (ou Bleu Direct 53 ; Aldrich) ». C'est un colorant appartenant à la famille des azoïques et présentant deux fonctions $-N=N-$ (figure V.1). Le Bleu d'Evans (poudre bleu marine), dont la formule brute $C_{34}H_{24}N_6Na_4S_4O_{14}$, atteint une solubilité de 10 g/l dans l'eau à température ambiante $20^{\circ}C$, un poids moléculaire de 960,80 g/mol, et un maximum d'absorbance à la longueur d'onde de 605 nm [1].

Le suivi de la décoloration des solutions aqueuses du colorant par nos matériaux a été effectué par spectrophotométrie d'absorption UV/visible.

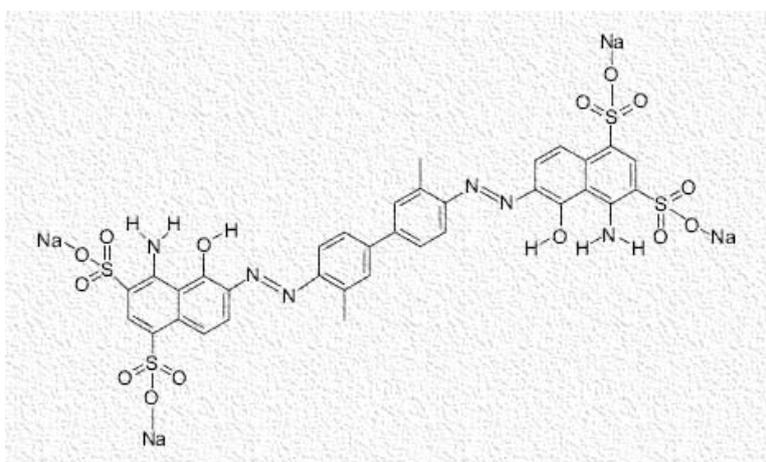


Figure V.1 : Structure chimique du colorant Bleu d'Evans (Bleu direct 53)

V-2 Elimination du Bleu d'Evans

V-2-1 Matériaux et méthodes

Nous avons utilisés l'hydroxydes double lamellaire carbonaté à base de nickel et fer synthétisé au laboratoire $NiFeCO_3$. L'étude a porté sur l'effet des conditions du traitement hydrothermal, l'effet du pH de la solution et l'effet de calcination sur l'efficacité d'élimination du Bleu d'Evans.

Enfin, nous allons utilisés nos matériaux comme adsorbant recyclables dans le traitement des eaux polluées.

V-2-1-1 Détermination de la longueur d'onde maximum

Nous avons effectués un balayage de longueurs d'onde entre 400 et 700 nm de solutions de colorant au pH de la solution.

La valeur de la longueur d'onde maximum est de $\lambda_{\max} = 605$ nm. A cette dernière valeur, nous avons établi la courbe d'étalonnage. Cette dernière représente l'absorbance en fonction de la concentration des solutions du Bleu d'Evans, allant de 0 à 25 mg/l). Cette droite d'étalonnage obéit à la loi de Beer-Lambert avec un coefficient de détermination R^2 proche de 1.

V-2-1-2 Influence du pH sur la longueur d'onde maximum

Nous avons ajustés le pH initial des solutions du colorant entre 2 et 13 pour la concentration initiale des solutions de 15 mg/l ($V=10$ ml). La courbe obtenue, absorbance en fonction du pH initial des solutions du colorant, a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible à une longueur d'onde $\lambda_{\max} = 605$ nm muni d'une cuve en quartz de 1 cm de trajectoire optique.

Toutes les mesures de pH ont été effectuées à température ambiante avec une électrode en verre et étalonnée avec 3 tampons commerciaux (à pH = 4 ; 7 ; et 10).

V-2-1-3 Effet du pH de la solution sur l'élimination du Bleu d'evans

Des suspensions de 25 mg d'HDL dans 20 ml à 50 mg/l de solution du Bleu d'Evans sont préparées. Le pH des solutions est ajusté à l'aide des solutions d'acide chlorhydrique et d'hydroxyde de sodium. Les solutions sont soumises à une agitation constante durant quelques heures. Une fois le temps de contact épuisé, le pH est mesuré immédiatement.

Le solide est ensuite séparé par centrifugation et les concentrations à l'équilibre en colorant dans le surnageant, sont déterminées par spectrophotométrie à 605 nm.

V-2-1-4 L'étude cinétique

La cinétique de sorption nous a permis de déterminer le temps de contact ou le temps optimum à l'équilibre. Nous avons également mis en évidence l'effet des conditions du traitement hydrothermal du matériau sur le taux d'élimination du colorant.

La détermination de l'étude de sorption a été réalisée à la température ambiante et au pH 6,4 de la solution sur une suspension de 250 mg de matériau NiFeCO_3 dans 100 ml de solution aqueuse de colorant Bleu d'Evans à concentration initiale de 50 mg/l. La suspension est mise sous agitation constante (400 tpm) pendant des durées allant de 2 à 90 et 180 minutes. Après chaque temps désirés, on effectue des prélèvements de 5 ml de solution de

colorants. Les suspensions obtenues sont centrifugées à 6500 tpm pendant 5mn; ensuite diluées et centrifugées à nouveau. La concentration résiduelle en colorant dans le surnageant est mesurée à la longueur d'onde $\lambda_{\max} = 605$ nm. La quantité du colorant fixée a été exprimée en milligramme de colorant par gramme de matériau et notée x/m ou q_t . Cette dernière s'obtient à partir de la différence de la concentration initiale (C_i) et la concentration à l'instant t (C_t ou C_e : concentration à l'équilibre).

Les taux d'élimination du colorant sont calculés par la formule suivante :

Taux d'élimination :
$$R\% = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100$$

Voir le chapitre III.

V-2-1-5 les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorptions ont été effectuées en utilisant des suspensions de 50 mg de NiFeCO_3 dans 20 ml de solution aqueuse de colorant Bleu d'Evans à concentration initiale allant de 50 à 600 mg/l et au pH de la solution. les suspensions sont agitées durant toute la nuit à température ambiante, puis centrifugées et diluées. Les surnageants sont ensuite analysés à 605 nm.

Les quantités adsorbées du Bleu d'Evans par unité de masse du matériau (mg/g) à l'équilibre sont déterminées par la relation suivante :

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} \times V$$

V-2-1-6 Effet de calcination des matériaux

Les matériaux ont été calcinés à une vitesse de 2°C/mn jusqu'à 320°C, cette température a été maintenue pendant deux heures.

L'étude de sorption a été réalisée à la température ambiante, selon la même procédure que la section (V.2.1.4.) afin de déterminer l'efficacité des solides calcinés sur la sorption du colorant par rapport au précurseur initial.

V-2-1-7 Régénération et réutilisation des matériaux

Vu leur faible coût et leur tendance à se reconstruire, il serait intéressant de réutiliser les argiles anioniques après une éventuelle utilisation.

L'effet de la réutilisation des matériaux a été étudié en effectuant trois cycles de régénération. Ces cycles ont été étudiés après la désorption du Bleu d'Evans retenue sur les solides par calcination ; ensuite la réutilisation des solides à nouveau. Une suspension de 500 mg de NiFeCO_3 dans 100 ml de solution de Bleu d'Evans à une concentration initiale 100mg/l. Après quelques heures d'agitation, le matériau est récupéré par centrifugation séché, broyé et calciné à 320°C afin d'éliminer le colorant retenu sur les matériaux. Les surnageants sont analysés par spectrophotométrie à 605 nm. Ensuite, le solide récupéré est réutilisé en le dispersant dans une nouvelle solution de Bleu d'Evans.

V-2-2 Résultat et discussions

V-2-2-1 Effet du pH de la solution sur l'élimination du Bleu d'Evans par NiFeCO_3

Le pH des solutions a une contribution ionique importante qui peut influencer le processus d'adsorption. Les figures 4 et 5 présentent la variation du taux de colorant éliminé en fonction du pH initial des solutions. A un pH = 2, la capacité d'adsorption du colorant sur NiFeCO_3 atteint le maximum 100%, ceci peut être expliqué sur la base des caractéristiques de la surface des matériaux. En effet, quand la solution est acide, la surface de l'HDL est plus positive. Par ailleurs, les anions carbonates interlamellaires se déplacent facilement en milieu aqueux acide (pH=2) et les molécules du colorant peuvent être protonées et deviennent dipolaires ($\text{NH}_3^+ - \text{R} - \text{SO}_3^-$), d'où la molécule du colorant s'adsorbe à la surface externe positive menant à un processus de chimisorption en plus du phénomène d'adsorption.

La figure V.5 montre également une adsorption rapide, plus marquée au pH=2 ; 98% adsorbé dès les deux premières minutes. Suivi d'une adsorption lente, probablement due aux empêchements électrostatiques entre les espèces chargées négativement adsorbées sur la surface de l'argile et les espèces d'adsorbant anioniques en solution. Par ailleurs, un abaissement significatif de l'adsorption est apparent entre le pH 3 jusqu'au pH 10,5 (fig. 4). La diminution à des valeurs de pH faible peut être attribuée à la dissolution de l'HDL et à des valeurs de pH élevées à l'adsorption compétitive des OH^- sur l'HDL. Miyata [2] a rapporté que les anions monovalents OH^- ont une grande affinité pour les HDL. Cependant, la fig. 4 montre une augmentation d'adsorption du EB entre les valeurs de pH 11-13. En comparant les figures 2-4, il est probable que ce comportement n'est pas attribué à l'adsorption mais à la

réaction avec l'hydroxyde de sodium. Afin de prouver ceci, des échantillons de 10 ml de solution de colorant EB à 15 mg/l ont été ajustées à différent pH allant de 2 à 13 sans l'ajout de l'HDL (fig. 3). Au pH 11-13, la couleur de la solution du colorant EB change du bleu au mauve foncé traduisant ainsi le changement de la longueur d'onde maximum $\lambda_{\max} = 570$ nm. Ceci est en accord avec les dernières observations; d'où le colorant a réagit avec NaOH et / ou change sa structure moléculaire [3, 4].

La figure 3 montre la relation entre le pH initial et le pH à l'équilibre pour l'adsorption du Bleu d'Evans sur NiFeCO₃. Ceci suggère que cette argile a des capacités de pH tampon élevées. Ainsi, quand le pH initial est faible, le pH d'équilibre augmente due à la dissolution partielle de l'HDL [5] et qui résulte d'une solution tampon entre les H⁺ et les OH⁻ libérés par l'HDL. Par ailleurs, quand le pH initial dépasse 10,5, les valeurs du pH initial et final sont presque constantes. Ce phénomène est similaire à celui rapporté par You et autres [6].

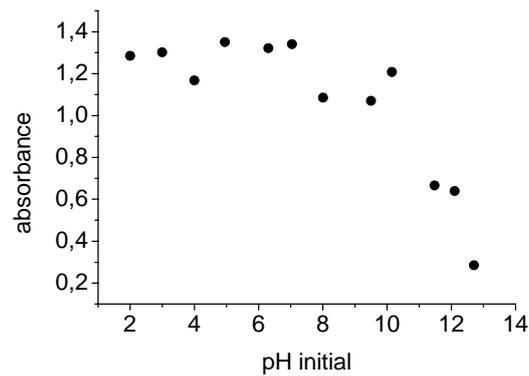


Figure V.2 : L'effet du pH initial sur la longueur d'onde maximum du Bleu d'Evans

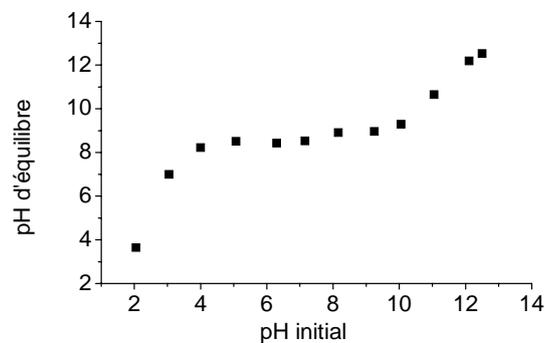


Figure V.3 : la capacité du pH tampon de l'hydrotalcite NiFeCO₃

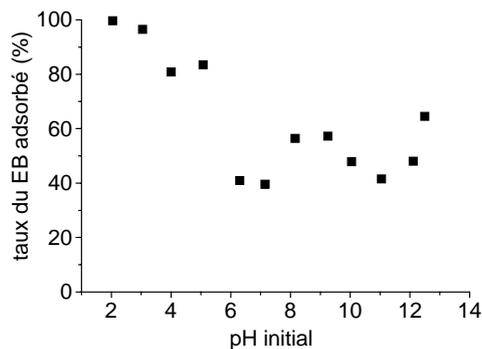


Figure V.4 : l'adsorption du Bleu d'Evans sur NiFeCO₃ en fonction du pH d'équilibre

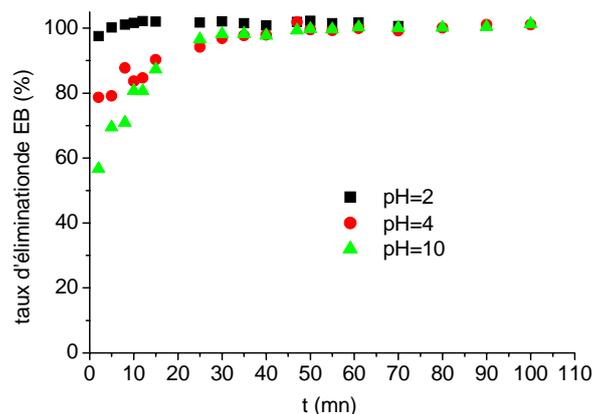


Figure V.5 : L'effet du pH initial sur l'adsorption du Bleu d'Evans [EB] sur NiFeCO₃4j120, m_{HDL} = 250 mg avec concentration [EB]=50 mg/l.

V-2-2-2 Effet du temps de contact sur la sorption du Bleu d'evans

Le tracé du taux d'élimination (R%) du Bleu d'Evans retenue sur les solides NiFeCO₃ en fonction du temps de contact pour une concentration initiale de 50 mg/l a été effectué en fonction des conditions du traitement hydrothermal des solides et est reporté sur la figure V.6A et V.6B. il en ressort que le taux d'élimination du colorant est rapide dès les premières minutes. Plus de 70%, 50% et 20% de colorant s'élimine dans les deux premières minutes pour NiFeCO₃4j140, NiFeCO₃4j100 et NiFeCO₃4j85 respectivement. La vitesse de sorption augmente avec l'augmentation de la température du traitement hydrothermal, ceci est probablement dû à la meilleure cristallinité ainsi que l'augmentation de la taille des cristallites du solide NiFeCO₃4j140. Le temps de contact correspondant à 100% de sorption est de 50, 48, et 45 minutes pour NiFeCO₃4j85, NiFeCO₃4j100, et NiFeCO₃4j140 respectivement (figure V.6A). Par ailleurs, la capacité de sorption à l'équilibre augmente de 20 à 24 mg/g avec l'augmentation de la température du traitement hydrothermal de 85 à 140°C.

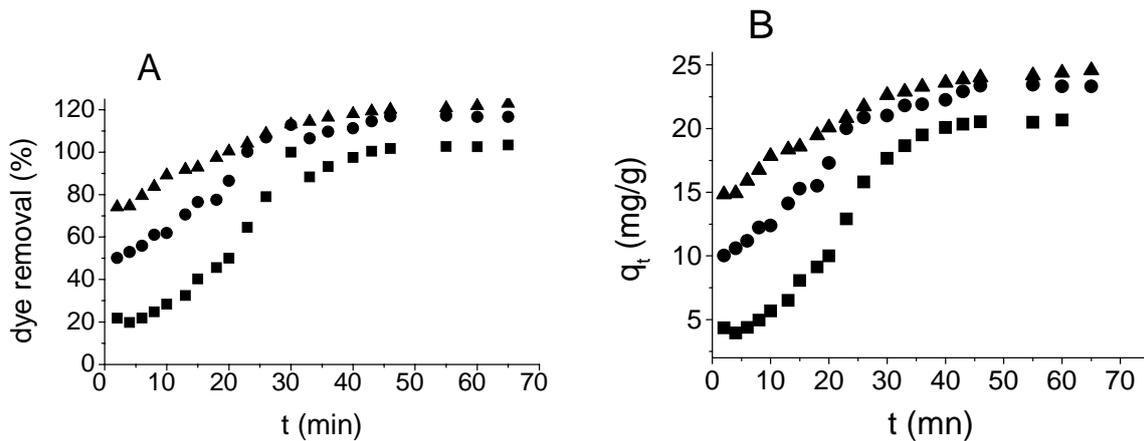


Figure V.6: Effet de la température du traitement hydrothermal : (A) sur le taux d'élimination (B) sur la capacité d'adsorption du Bleu d'Evans en solution aqueuse à concentration initiale $C_0=50$ mg/L et $T = 24^\circ\text{C}$, de l'échantillon $[\text{NiFeCO}_3]$ traité durant 4 jours à: $\blacksquare = 85^\circ\text{C}$, $\bullet = 100^\circ\text{C}$ et $\blacktriangle = 140^\circ\text{C}$.

La figure V.7A montre que la capacité d'adsorption du colorant a été trouvée plus élevée pour les solides traités à température élevée. La figure V.7B montre que le taux d'élimination du colorant diminue pour NiFeCO_3 15j160, avec une vitesse de sorption très lente (figure V.7B(c)), que ceux traités durant 4 et 7 jours à la même température (figure V.7B(a)et (b)). Ceci peut être expliqué par la présence des impuretés en quantité plus importante dans les solides traités à température élevée durant un temps très prolongé (comme a été montré en analyse DRX et MET). Ces impuretés vont influer sur les sites d'adsorption. Le temps de contact à l'équilibre est de 18 minutes avec un maximum d'adsorption de 100% pour le NiFeCO_3 4j160 et NiFeCO_3 7j160.

Le même comportement est aussi observé pour les solides traités à 180°C durant quelques heures (figure V.7C). La figure V.7C(c) montre que le taux d'élimination du colorant pour le matériau NiFeCO_3 8h180 est faible avec une vitesse de sorption très lente par rapport à ceux traité à la même température durant 3 et 6 heures (figure V.7C(a)et (b)). Le temps de contact à l'équilibre est de 50 minutes environ avec un maximum d'adsorption de 97% pour le NiFeCO_3 8h180 et 100% pour NiFeCO_3 6h180 et NiFeCO_3 3h180.

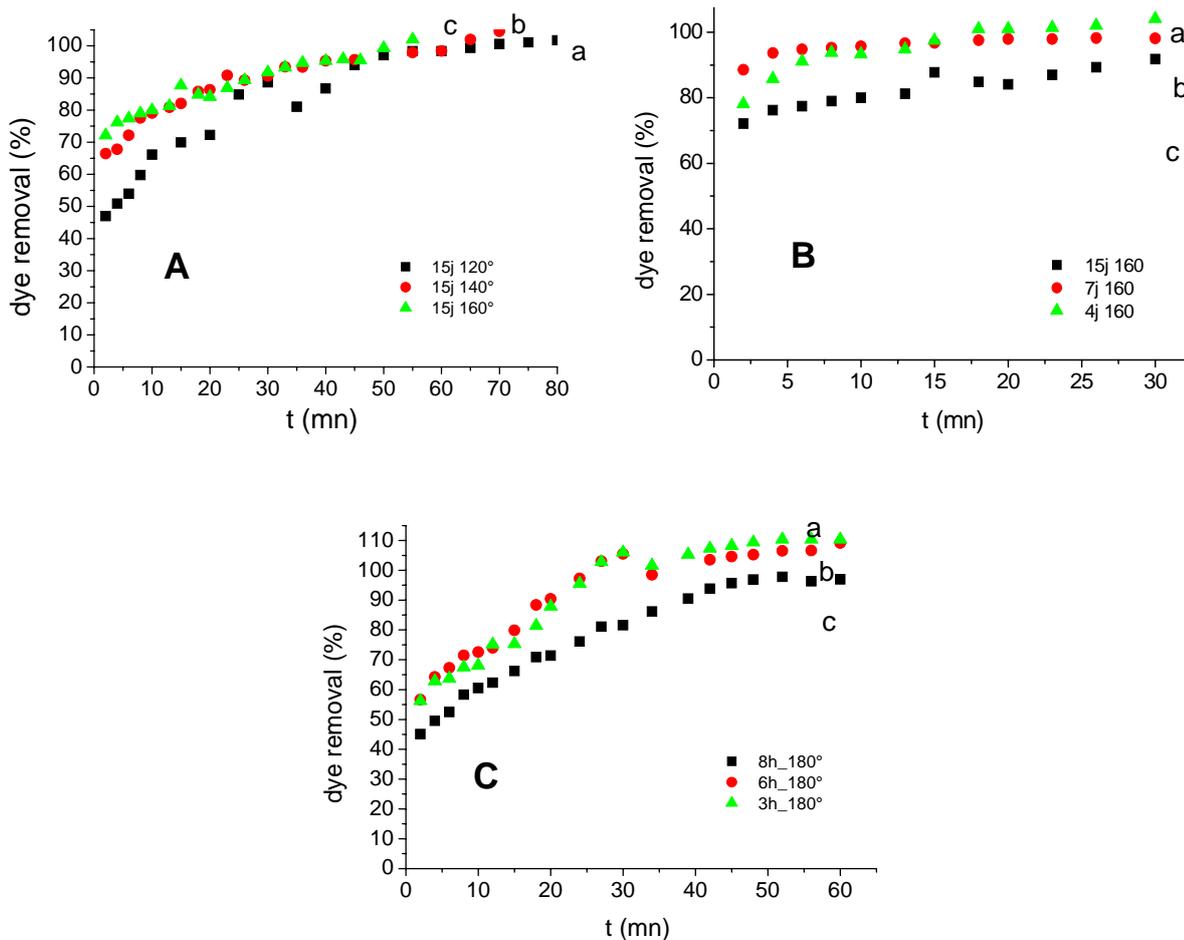


Figure V.7: Effet du traitement hydrothermal sur l'efficacité d'élimination du colorant d'une solution aqueuse à concentration initiale de $C_0 = 50 \text{ mg/L}$ sur le solide NiFeCO_3 traité: (A) 15 jours (a) 120°C , (b) 140°C et (c) 160°C ; (B) 160°C (a) 4 jours (b) 7 jours (c) 15 jours; (C) 180°C (a) 3h (b) 6h (c) 8h.

V-2-2-3 Effet de calcination

La figure V.8 montre que les solides calcinés présentent une capacité de sorption élevée. L'équilibre de sorption atteint un maximum aux 5 premières minutes avec un taux d'élimination de 100% pour une concentration initiale du colorant de 50 mg/l (figure non présentée). Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la surface spécifique du matériau.

Afin d'étudier le mécanisme de sorption sur CNiFeCO_3 (précurseur calciné), nous avons suivi la cinétique de sorption du colorant à une concentration initiale $C_0 = 100 \text{ mg/l}$ sur NiFeCO_3 15j120 calciné (figure V.8).

Le temps de contact à l'équilibre est de 36 minutes avec un taux d'élimination de 100% et une capacité de sorption de 42,1 mg/g.

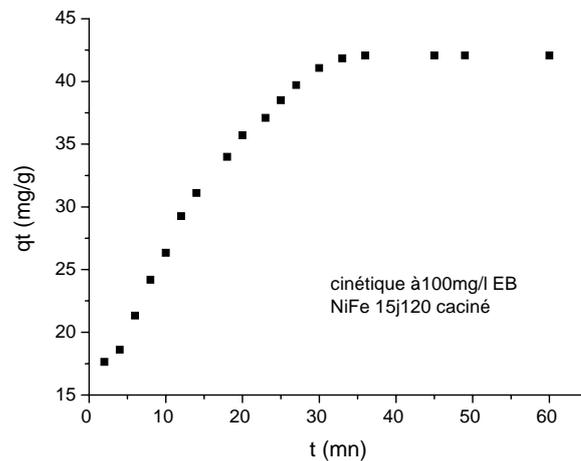


Figure V.8: Effet de la calcination sur la capacité d'adsorption de l'échantillon calciné noté CNiFeCO_3 , ($T = 24\text{ }^\circ\text{C}$, $C_0 = 100\text{ mg/L}$).

La figure V.9 montre l'effet de calcination de l' HDL NiFeCO_3 en fonction de son traitement hydrothermal sur la sorption du colorant EB (fig. 9Aa, b, c, et d). Il en ressort que le taux d'élimination du colorant sur les solides calcinés est rapide dès les premières minutes. En comparant les courbes sur la figure 9Aa à c, 43,5 ; 42,5 ; 32 et 30% de colorant s'élimine dans les deux premières minutes pour $\text{CNiFeCO}_315j120$; $\text{CNiFeCO}_315j140$; CNiFeCO_34j120 , et CNiFeCO_37j100 respectivement. Le taux de sorption à l'équilibre vaut 100 % avec un temps d'équilibre de 36 minutes pour $\text{CNiFeCO}_315j120$ (fig. 9Ad). Par ailleurs, le taux de sorption à l'équilibre du colorant EB sur les solides calcinés $\text{NiFeCO}_315j140$, NiFeCO_34j120 et NiFeCO_37j100 vaut 96,6% avec un temps d'équilibre de 50 minute (fig. 9Aa, b et e).

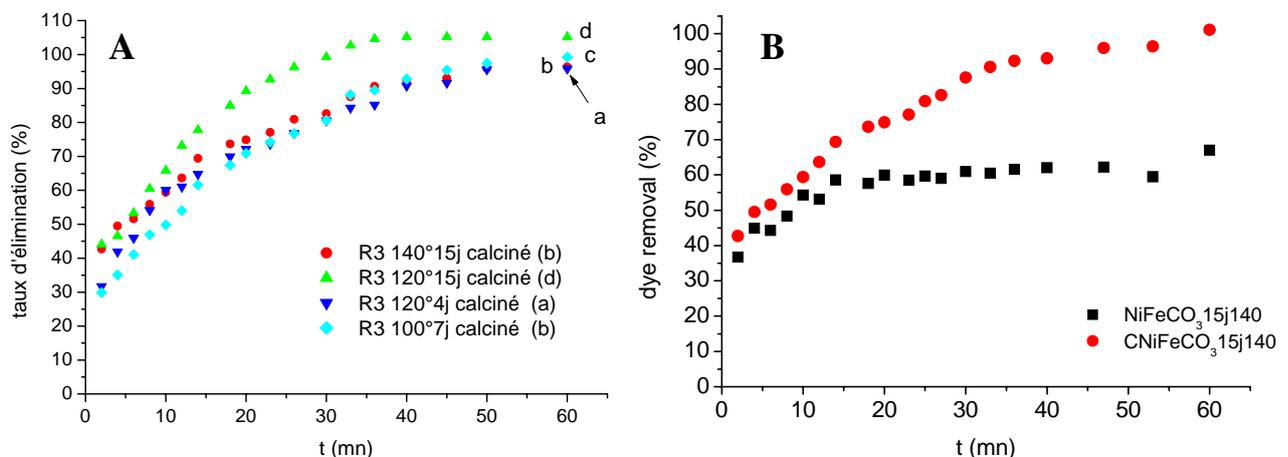


Figure V.9: (A) Effet de calcination des HDL à différent traitement hydrothermal, (B) Effet de calcination du précurseur $\text{NiFeCO}_315j140$ sur la capacité d'adsorption ($T = 24\text{ }^\circ\text{C}$, $C_0 = 100\text{ mg/L}$).

Les courbes de la figure V.9B montre également l'efficacité de la sorption du colorant sur ces argiles calcinées par rapport aux précurseurs initial. Les courbes de la figure V.10 montrent que le taux d'élimination du colorant sur le solide NiFeCO₃15j120 calciné est plus élevé que NiFeCO₃15j140 et NiFeCO₃12h160 calcinés. Ceci peut être expliqué par la présence d'impureté dans le précurseur initial (voir l'analyse structurale par DRX et MET). On peut donc conclure que le matériau calciné CNiFeCO₃ possédant la meilleure efficacité d'adsorption est celui dont le précurseur initial NiFeCO₃ possède la meilleure cristallinité.

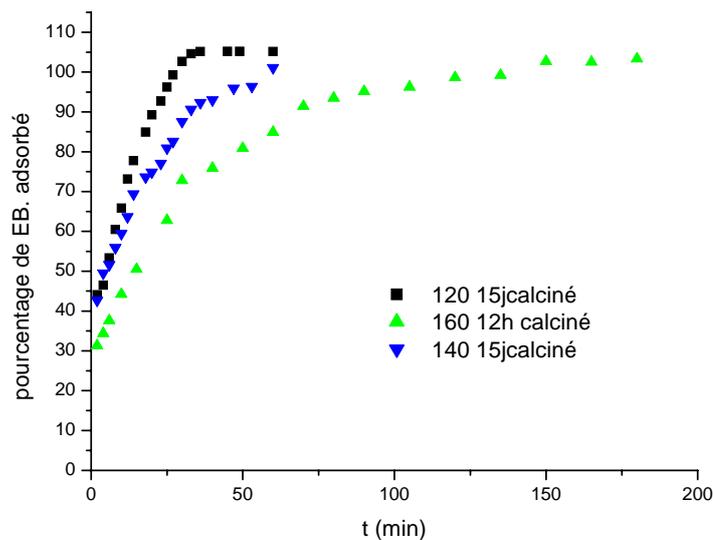


Figure V.10: l'effet de calcination des argiles à différents traitement hydrothermale sur la sorption du Bleu d'evans.

V-2-2-4 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Le contrôle du mécanisme d'adsorption du Bleu d'Evans sur NiFeCO₃ traité à différentes températures hydrothermales a été effectué en appliquant les deux modèles connus : pseudo-premier ordre de Lagergren et le pseudo-second ordre de Ho et McKay [7-9] (voir chapitre III).

Les résultats de la cinétique d'élimination du Bleu d'Evans par les matériaux NiFeCO₃ traité durant 4 jours à 85, 100 et 140°C, ont été tracés selon les deux modèles cinétiques cités ci- dessus. Les cinétiques d'adsorption des différents matériaux sont décrites par le modèle cinétique du pseudo-second ordre, avec des coefficients de corrélation de l'ordre de 0,99 (figure V.11).

Une comparaison des résultats calculés et expérimentaux d'adsorption du Bleu d'Evans sur l'HDL est présenté sur le tableau V.1.

Tableau V.1: paramètres cinétiques d'adsorption du Bleu d'Evans sur NiFeCO₃ HDL traité aux températures 85, 100 et 140°C, et le précurseur calciné.

| matériaux | $q_{e(\text{exp})}$ | k_2 | h | q_t | R^2 | k_{diff} | R^2 |
|---|---------------------|-----------------------|-----------|--------|-------|---------------------------|-----------------------|
| | (mg/g) | (g/mg mn) | (mg/g mn) | (mg/g) | | (mg/g mn ^{1/2}) | |
| NiFeCO ₃ 4j85 Jusqu'a 20 mn | 20,5 | 0,55 10 ⁻³ | 0,79 | 38 | 0,740 | 3,55 2,57 | 0,947 0,978 |
| NiFeCO ₃ 4j100 | 23,4 | 4,33 10 ⁻³ | 3,15 | 27 | 0,990 | 0,33 | 1 |
| NiFeCO ₃ 4j140 | 24,0 | 8,53 10 ⁻³ | 5,76 | 26 | 0,997 | 1,78 | 0,974 |
| CNiFeCO ₃ 15j120 Jusqu'a 35 mn | 43,5 | 2,3 10 ⁻³ | 5,98 | 51 | 0,997 | 4,98 6,81 | 0,956 0,992 |

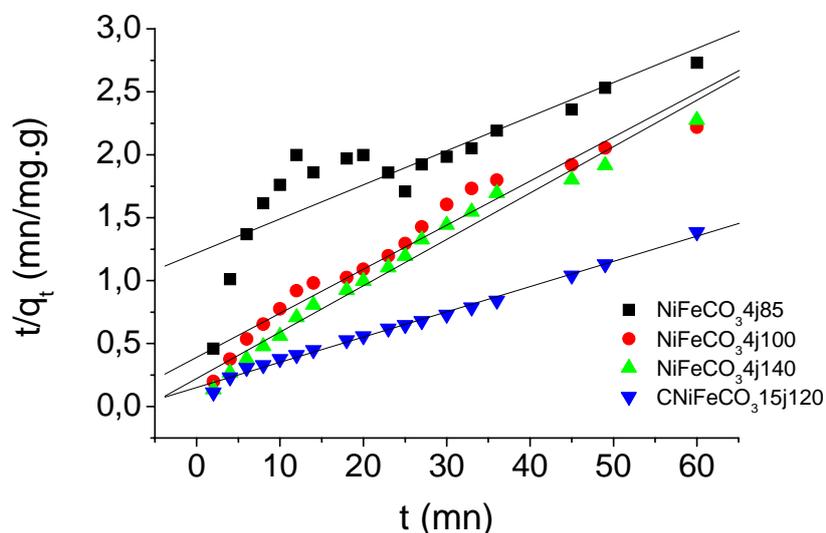


Figure V.11 : cinétique du pseudo-second ordre d'élimination du Bleu d'Evans sur l'HDL : ■ = NiFeCO₃4j85, ● = NiFeCO₃4j100, ▲ = NiFeCO₃4j140; $T = 24\text{ °C}$, $C_0 = 50\text{ mg/l}$. l'HDL calciné: ▼ = CNiFeCO₃ 15j120; $T = 24\text{ °C}$, $C_0 = 100\text{ mg/l}$.

En examinant les résultats expérimentaux des deux modèles cinétiques (tableau V.1) ; il apparaît que la sorption du colorant est mieux décrites par le modèle du pseudo-second ordre. Le tableau V.1 présente des valeurs des coefficients de détermination supérieure à 0,99. Les valeurs expérimentales et les valeurs calculées de la capacité de sorption à l'équilibre sont assez proches pour les matériaux NiFeCO₃4j140, NiFeCO₃4j100 et CNiFeCO₃ (tableau V.1). Ce modèle peut être attribué à l'hypothèse suivante : l'étape de vitesse limitante peut être chimique ou une chimisorption impliquant des forces de valence ou un échange d'électron entre l'argile et le colorant. Le même phénomène a été observé dans la sorption des colorants RB 2, RY 2 et Remazol black B sur une biomasse [10] et dans la sorption du rouge Congo sur

le charbon actif [11]. Par ailleurs, la vitesse de sorption initial h augmente de 0,82 à 5,99 mg/g.mn avec l'augmentation de la température du traitement hydrothermal de NiFeCO_3 (tableau V.1). Ceci est probablement dû à la meilleure cristallinité de l'argile qui provoque initialement la rapidité du processus. La constante de vitesse du pseudo second ordre k_2 suit également la même tendance.

Afin de vérifier si le modèle de diffusion intraparticulaire est adapté à nos données expérimentales nous avons tracés $q_t = f(t^{1/2})$ (figure V.12). La valeur de la constante de diffusion k_{diff} est donnée dans (tableau V.1). La figure V.12 montre que l'adsorption du EB sur NiFeCO_3 85 et CNiFeCO_3 suit ce modèle jusqu'à 20 et 35 minutes respectivement. La valeur élevée de la constante de diffusion pour l'argile calcinée ($k_{diff} = 6,81$) traduit une vitesse diffusion plus élevée. La droite linéaire passant par l'origine pour l'HDL NiFeCO_3 4j100 (figure V.12) montre que la diffusion intraparticulaire est l'étape limitante.

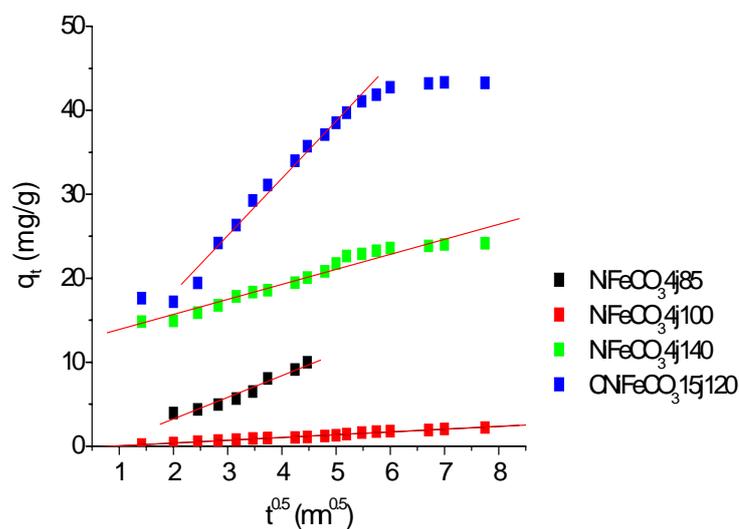


Figure V.12 : modèle de diffusion intraparticulaire de l'élimination du Bleu d'Evans sur l'HDL.

V-2-2-5 L'isotherme d'adsorption

Nous avons limité notre choix en étudiant l'isotherme NiFeCO_3 15j120 calciné. Les anions les plus rencontrés dans l'espace interfoliaire des HDL sont les ions carbonates. Ces derniers, présentent une grande affinité pour ces matériaux. L'emploi des HDL calciné a permis de s'affranchir des ions carbonates. Ces matériaux peuvent se régénérer après calcination en formant des oxydes mixtes.

L'isotherme de sorption du bleu d'evans sur l'argile calcinée NiFeCO_3 15j120 est portée sur la figure V.13. Les données expérimentales de sorption obtenues sont analysées par

l'application des modèles d'isothermes de Langmuir et Freundlich. Le tracé de ces données est présenté sur les figures V.14 et V.15. L'isotherme présente une pente initiale plus ou moins marquée indiquant que l'adsorbant agit avec une efficacité élevée à faible concentration du colorant. Ceci traduit probablement des interactions importantes à la surface du matériau et une affinité colorant/argile élevée. Contrairement aux autres matériaux étudiés, on n'observe pas de plateau lié à la capacité d'adsorption maximale. Ceci, est probablement dû à une intercalation.

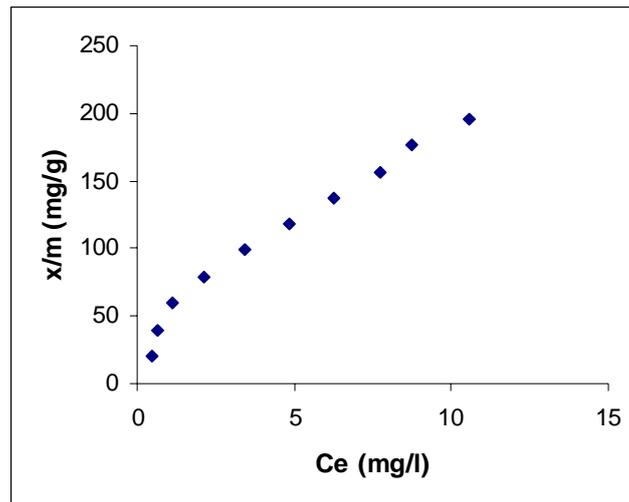


Figure V.13: Isotherme de sorption du Bleu d'Evans sur le matériau CNiFeCO₃15j120

Modèles de Langmuir et Freundlich

Les figures V.14 et V.15 montrent que les résultats expérimentaux tracés, sont bien décrit par le modèle Freundlich avec une valeur du coefficient de détermination de 0,9947 (figure V.14). L'exploitation des équations des droites permet de calculer les constantes de Freundlich n et K dont les valeurs respectives sont 1,84 et 52,3 l/mg.

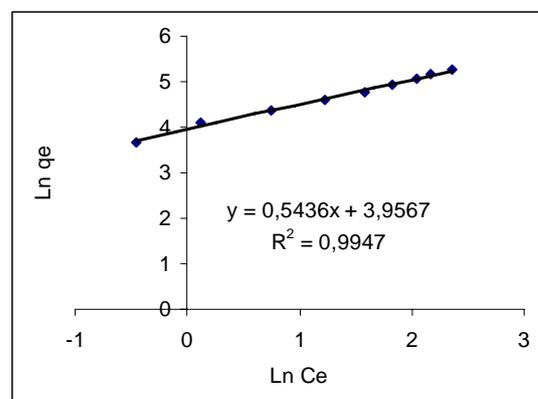


Figure V.14 : Tracés de l'équation linéarisée du modèle de Freundlich pour la sorption du Bleu d'Evans sur CNiFeCO₃15j120

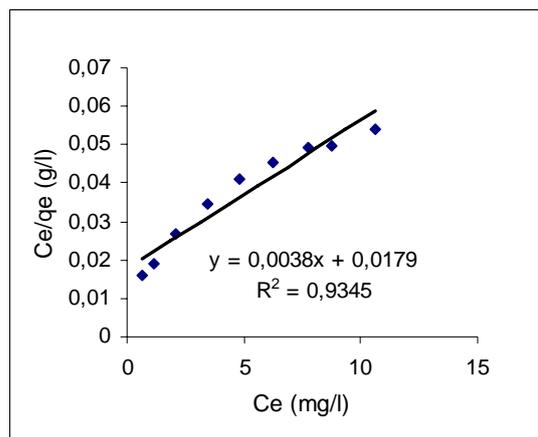


Figure V.15 : Tracé de l'équation linéarisée du modèle de Langmuir pour la sorption du Bleu d'Evans sur CNiFeCO₃15j120

Tableau III.2 : Les paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich appliqués aux isothermes d'adsorption du Bleu d'Evans sur CNiFeCO₃15j120.

| Matériaux | Modèle de Langmuir | | | Modèle de Freundlich | | |
|-----------------------------|--------------------|---------------------------------|----------------|----------------------|----------------|----------------|
| | b (l/g) | q _e (cal.) (mg/g) | R ² | 1/n | K _F | R ² |
| CNiFeCO ₃ 15j120 | 0,21 | 263,15 | 0,934 | 0,543 | 52,3 | 0,994 |

V-2-2-6 Régénération et réutilisation des matériaux

Pour des raisons économiques, l'efficacité de la sorption du Bleu d'Evans par NiFeCO₃ a été effectuée après trois cycles de calcination (voir la figure V.16). Pour la première utilisation du matériau, le taux d'élimination du Bleu d'Evans est de 98,34%. Après la première calcination, il est évident que le taux d'élimination augmente à 100%. Ensuite, après le deuxième et le troisième cycle le taux d'élimination a diminué pour atteindre 98,22 et 94,88 % respectivement. Cette constatation nous laisse déduire que ces argiles peuvent être réutilisées avec presque la même efficacité.

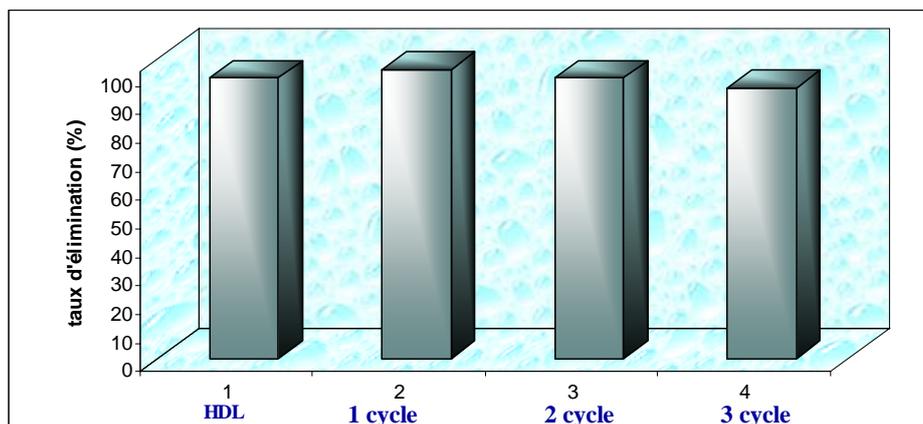


Figure V.16 : Comparaison du taux d'élimination du Bleu d'Evans par NiFeCO_3 après trois cycles de régénération.

Conclusion

Dans cette partie, nous avons synthétisé une argile anionique carbonatée à base de nickel et fer par la méthode de coprécipitation à pH constant et selon les rapports molaires $R = \text{Ni/Fe} = 2,3,4,5$. L'analyse structurale par diffraction des rayons X, et microscopie électronique à balayage ont montré que les matériaux sont typiques aux hydrocalcites avec une bonne cristallinité. Néanmoins, le solide à rapport molaire $R = 3$ présente une meilleure cristallinité. Nous avons donc envisagé de continuer notre travail avec les argiles à rapport molaire $R = 3$. En effet, nous avons étudié l'effet de la température et du temps de traitement hydrothermal sur les propriétés structurales et texturales. Le précurseur calciné a été également étudié.

L'étude comparative des paramètres de sorption du colorant bleu d'evans en solution aqueuse, sur l'argile à différents traitement hydrothermal et sur son produit de calcination révèle une grande capacité de sorption sur les oxydes mixtes. Par ailleurs, la capacité d'adsorption du colorant a été trouvée plus élevée pour les solides traités hydrothermalement à température élevée.

Les analyses des données cinétiques et ceux des isothermes de sorption du bleu d'evans sur CNiFeCO_3 15j120 obéissent au modèle cinétique du pseudo-second ordre, et au modèle d'isotherme de Freundlich. Les valeurs de la constante de diffusion k_{diff} traduisent une vitesse diffusion plus élevée pour l'argile calcinée CNiFeCO_3 15j120 ($k_{diff} = 6,81$). Ce modèle est adapté à l'adsorption du EB sur NiFeCO_3 85 et CNiFeCO_3 15j120 jusqu'à 20 et 35 minutes respectivement. La droite linéaire passant par l'origine pour l'HDL NiFeCO_3 4j100 montre que la diffusion intraparticulaire est l'étape limitante.

Références

- [1] Bin Hussein M., HjYahaya A., Lai Mee P., *Dyes and pigments* 63 (2004) 135-140.
- [2] S. Miyata, *Clays Clay Miner.* 31 (1983) 305-311.
- [3] M.K. Purkait, A. Maiti, S. Dasgupta, *J. Hazard. Mater.*, 145 (2007) 287-295.
- [4] Li Li Lian, Liping Guo, Chunjing Guo, 161 (2009) 126-131.
- [5] M. C. Hermosin, I. Pavlovic, M. A. Ulibarri, J. Cornejo, *Water Res.* 30 (1996) 171-177.
- [6] Y. You, G. F. Vance, H. Zhao, *Appl. Clay Sci.* 20, 2001, 13-25.
- [7] YS . Ho, G. McKay, *Process Saf Environ. Prot.*, 76 (1998) 183.
- [8] YS. Ho, G. McKay, *Process Biochem.* 34 (1999) 451.
- [9] YS. Ho, CC. Chiang, *Adsorption* 7 (2001) 139.
- [10] Z. Aksu, *Biochem. Eng. J.* 2001, 7, 79.
- [11] C. Namasivayam, D. Kavitha, *Dyes Pigments* 2002, 54, 47.

PARTIE B :

Synthèse, caractérisation et
application des matériaux mésoporeux

CHAPITRE I.

Etude bibliographique des matériaux mésoporeux

Introduction

Depuis plusieurs décennies, le rejet d'effluents industriels et, plus particulièrement, les colorants textiles dans l'environnement est un sujet de préoccupation majeure. Dans ce contexte, il apparaît primordial de pouvoir limiter au maximum les conséquences dévastatrices de ces colorants. Plusieurs techniques permettent de réduire cette toxicité à savoir l'adsorption sur des solides.

Cette étude aura donc, pour objectif, de développer une autre catégorie de matériaux capables d'adsorber et d'éliminer les polluants. Première et primordiale de cette partie du travail est la synthèse des matériaux mésoporeux silicatés CMI-1 et les organosilicés PMO, leurs fonctionnalisations et leurs caractérisations. La deuxième étape de ce travail portera sur l'élimination de colorants par ces matériaux et l'étude de la cinétique d'adsorption et du temps de contact.

I-1 Classification des matériaux poreux

L'IUPAC classe les matériaux poreux en fonction de la dimension de leurs pores [1] (tableau I.1) :

| Matériaux | Taille des pores | Exemples |
|-------------|------------------|----------------|
| Macroporeux | > 50 nm | Verres |
| Mésoporeux | 2 - 50 nm | Aérogels, M41S |
| Microporeux | < 2 nm | Zéolithes |

Tableau I.1 : Classification des matériaux poreux selon l'IUPAC.

La synthèse des matériaux mésoporeux se fait par polymérisation d'une source de silice autour des molécules de surfactant arrangées en micelles (figure I.1).

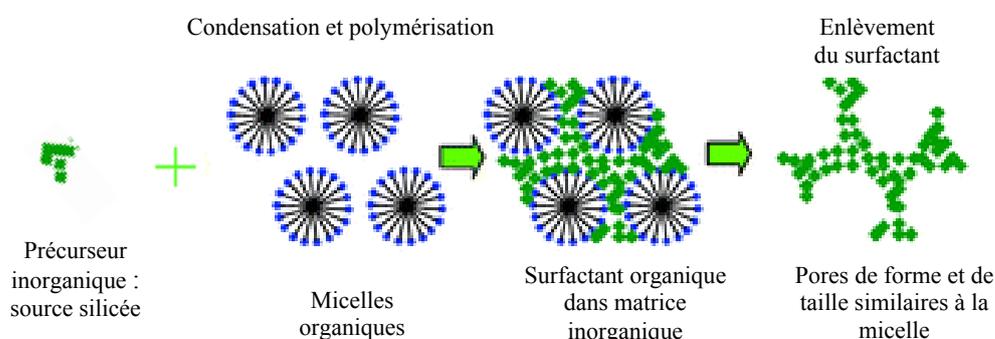


Figure I.1 : Synthèse des matériaux mésoporeux.

C'est par extraction de ces micelles de surfactants qu'un matériau mésoporeux est obtenu avec une taille de pores dépendant notamment du diamètre des micelles.

I-2 Utilisation d'un surfactant

Un surfactant est une molécule organique de dimension moyenne (par rapport à l'éthanol et aux polymères) possédant une tête polaire hydrophile (chargée ou neutre) et une longue chaîne alkyle hydrophobe [2]. Les surfactants peuvent être classés en 5 catégories représentées au tableau I.2. De par leur nature amphiphile, ils peuvent s'associer dans la solution aqueuse en structures supramoléculaires appelées micelles [3]. Dans ce type d'assemblage en milieu aqueux, la tête hydrophile du surfactant est dirigée vers l'extérieur de la micelle et la chaîne hydrocarbonée vers le coeur de celle-ci, de façon à minimiser les interactions entre l'eau et les chaînes hydrophobes (figureV.2). La formation des micelles en solution n'est possible qu'à partir d'une certaine concentration dite « concentration micellaire critique 1 (CMC1) » et au-delà d'une certaine température, dite température de Kraft, pour laquelle la solution devient transparente c'est-à-dire où la solubilité du surfactant augmente fortement. La forme des micelles en solution est fonction de la concentration du surfactant. Pour des concentrations en surfactant comprises entre la CMC1 et la CMC2, des micelles isolées, sphériques ou cylindriques se trouvent en solution. Lors de l'augmentation de la concentration en surfactant, au-delà de la CMC2, l'agrégation des micelles peut donner naissance à plusieurs phases liquides cristallines possibles. Ainsi, peuvent être observées des phases hexagonales (H_1), cubiques (V_1), lamellaires (L_α). A très haute concentration en surfactant, des micelles inverses (l'eau se trouvant à l'intérieur) peuvent être formées. Ces transformations peuvent être observées sur le diagramme de phases du surfactant Brij 56, utilisé dans nos synthèses, présenté à la figureV.3.

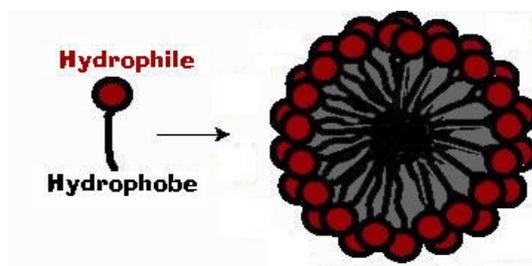


Figure I.2 : Auto-assemblage de molécules de surfactant en micelles.

Tableau I.2 : Les 5 catégories de surfactants

| Surfactants ioniques | |
|---|---|
| Surfactants comprenant une tête hydrophile ionique | |
| Anioniques | Cationiques |
| <u>Exemples :</u> Acides gras $R - COO^- M^+$ | <u>Exemples :</u> Sulfates $R - SO_4^- M^+$ |
| Sulfonates $R - SO_3^- M^+$ | Sels d'ammonium $R - N^+(CH_3)_3 X^-$ |
| Amphotères | |
| Surfactants possédant une partie anionique et une partie cationique au sien de la même molécule | |
| <u>Exemples :</u> Lécithine | |
| $ \begin{array}{c} R_1 - CO_2 - CH_2 \\ \\ R_2 - CO_2 - CH \\ \\ CH_2 - PO_4^- - CH_2 - CH_2 - N^+(CH_3)_3 \end{array} $ | |
| Surfactants non ioniques | |
| Surfactants possédant une tête hydrophile non ionique et une chaîne hydrophobe (hydrocarbonée) | |
| <u>Exemples :</u> Polyoxyéthylènes alkyl éthers $R - (OCH_2CH_2)_X - OH$ | |
| Copolymères blocs | |
| Surfactants de masse moléculaire plus importantes | |
| <u>Exemples :</u> Copolymères tri-blocs polyoxyéthylène/polyoxypropylène/polyoxyéthylène $H - (OCH_2CH_2)_N - (OCH_2CH(CH_3))_M - (OCH_2CH_2)_N - OH$ | |
| Additifs de flottation | |
| Surfactants utilisés dans la séparation des minerais | |
| <u>Exemples :</u> Xanthates | |
| $ \begin{array}{c} OR \\ / \\ S = \\ \backslash \\ S^- K^+ \end{array} $ | |

pondéral en surfactant élevé (≥ 30 % pds : phase hexagonale sur le diagramme), la formation de liens Si-O-Si détruisait la phase liquide cristalline hexagonale lors de la polymérisation. La structure finale obtenue était désordonnée (fig. I.5). Ce n'est que lorsque le pourcentage pondéral en surfactant est faible (≤ 30 % pds) que le matériaux présentera réellement un agencement hexagonal de ses pores (fig. I.6). Lors de l'introduction de la source inorganique, les micelles isolées et cylindriques vont progressivement être recouverte de précurseur de silice par interaction faible avec la tête du surfactant. Ensuite les micelles vont croître sous forme de cylindres. Et finalement, lors du traitement hydrothermal, ces assemblages supramoléculaires vont se rapprocher pour former un réseau hexagonal régulier [4 - 6].

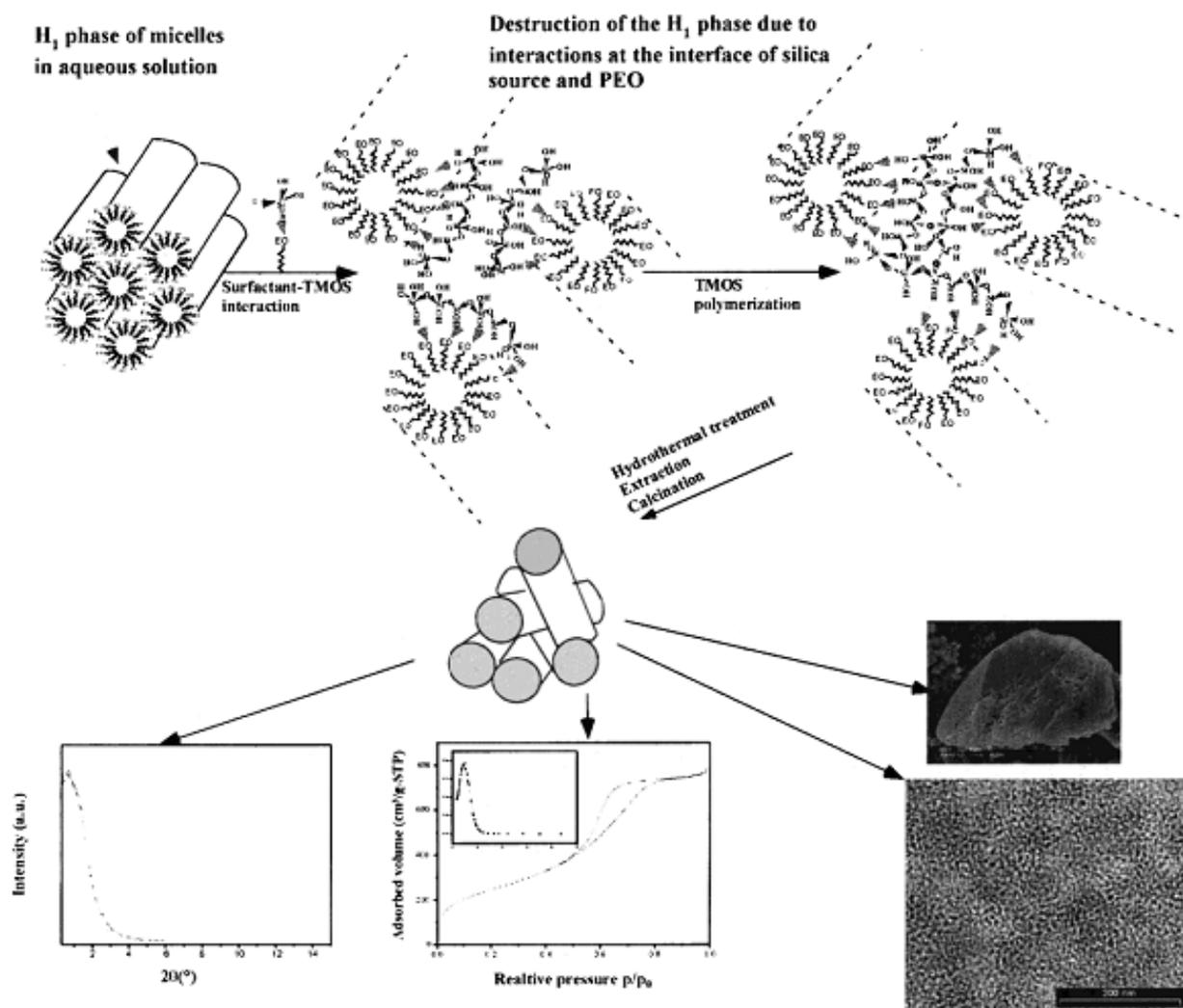


Figure I.5 Représentation schématique du mécanisme de synthèse des matériaux mésoporeux obtenus avec un pourcentage pondéral de $C_{16}(EO)_{10} > 30\%$.

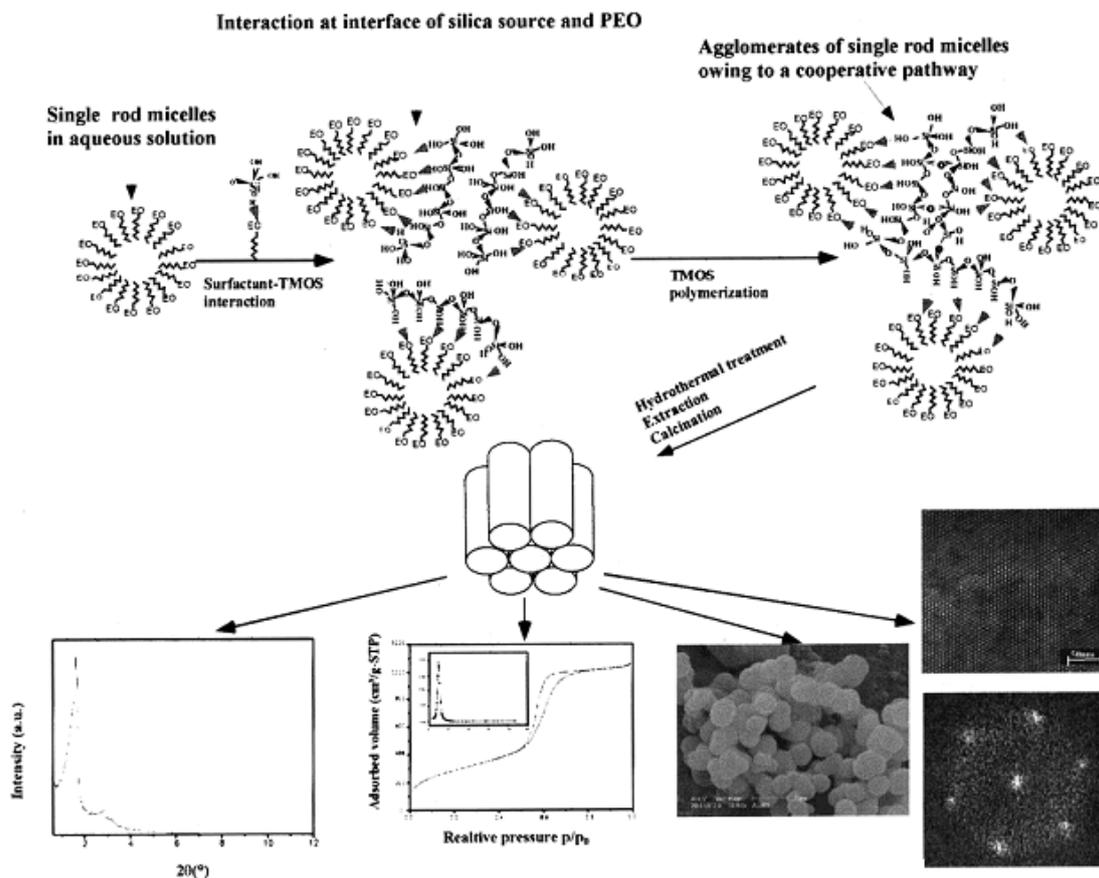


Figure I.6 Représentation schématique du mécanisme de synthèse des matériaux mésoporeux obtenus avec un pourcentage pondéral de $C_{16}(EO)_{10} < 30\%$.

I-3 Solvant et source de silicium

Le solvant choisi devra être capable de dissoudre le surfactant utilisé ainsi que de l'organiser en mésophases déterminées, il devra également participer au mécanisme d'hydrolyse et de condensation de la source de silicium autour des micelles de surfactants. Pour ces raisons, le choix du solvant se porte généralement sur l'eau portée à pH variables selon le type de matériau souhaité.

La source de silicium ou les alkoxydes de métaux, quant à eux, vont dicter les conditions de synthèses (pH, température).

I-3-1 alkoxydes de métaux de transitions

Les alkoxydes de métaux de transition, $(M(OR)_2)$, sont largement utilisés en tant que précurseur moléculaire pour la fabrication de verre et de céramiques [7]. Ils sont en général très réactifs à cause de la présence de liaisons **OR** hautement électro-négatives (donneurs d'électrons π) qui stabilisent le métal M dans son état d'oxydation le plus élevé, rendant M

très sensible à une attaque nucléophile. Cependant, plusieurs facteurs distinguent les alkoxyde de métaux du groupe IV des alkoxydes de silicium $[\text{Si}(\text{OR})_4]$, le précurseur le plus utilisé dans les procédés sol-gel. En effet, les métaux de transition de plus basse électronégativité sont plus électrophile, et donc moins stable par rapport à une hydrolyse, une condensation et les autres réactions nucléophiles. De plus, les métaux de transition montrent souvent plusieurs états stables de coordinations, et lorsqu'ils sont insaturés au niveau de leur coordination, ils sont capables d'augmenter celle-ci par l'entremise de liaisons alkoxy et autres mécanismes d'association nucléophiles en formant des oligomères. Par exemple, les alkoxydes de métaux de transition dissous dans des solvants non polaire forment souvent des oligomères par l'intermédiaire de ponts alkoxy de molécules voisines (Figure I.7)

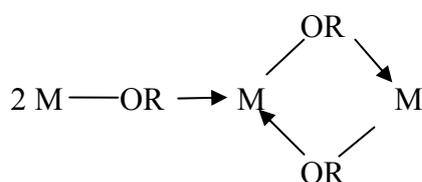


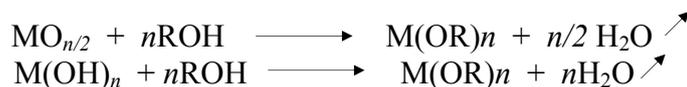
Figure I.7: Formation de ponts alkoxy entre différentes molécules voisines dans un oligomère stabilisant le métal M.

Cette conformation a tendance à diminuer la réactivité de ces précurseurs inorganiques [8]. En effet, ces liens alkoxy stabilisent la liaison M-O-C très polarisée de ces molécules. A cela il faut rajouter l'influence négative sur la réactivité des effets stériques.

Ces alkoxydes de métaux sont en général préparé par une réaction directe entre un métal et un alcool. Pour les métaux moins électropositifs (aluminium et silicium) la réaction peut être catalysée par la présence de chlorure de mercure ou encore d'iode.



Il est aussi possible de les synthétiser en faisant réagir soit un oxyde métallique, soit un hydroxyde de métal avec un alcool pourvu que l'eau soit éliminée du système.



Une autre voie qui a été intensivement employée est celle qui met en jeu des halogénures de métaux tels que le tétrachlorure de silicium.



Cette réaction peut être déplacée par l'ajout d'une base telle que l'ammoniaque. Citons encore les méthodes du sodium :



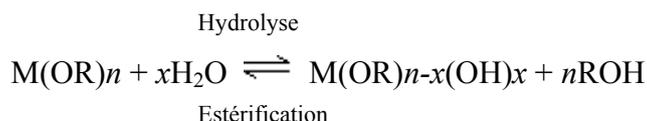
Et celle plus récente faisant intervenir du lithium :



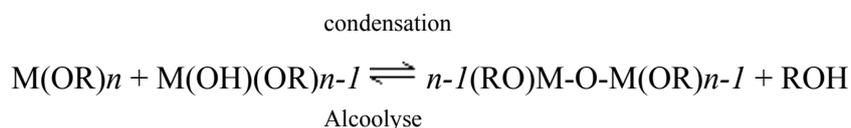
Les alkoxydes de métaux sont très réactifs avec l'eau. Ils vont réagir suivant des étapes d'hydrolyse et de condensation pour établir une macromolécule. Pour les métaux à coordination saturée en absence de catalyseur, les étapes d'**hydrolyse** et de **condensation** se déroulent toutes deux par des mécanismes de substitution nucléophile impliquant une addition nucléophile suivie, durant l'état de transition, d'un transfert de proton de la molécule attaquante à un alkoxyde ou un ligand hydroxylé avec élimination d'espèces protonées que sont l'alcool (condensation alcoolique) ou d'eau (condensation aqueuse).

Réactions de polymérisation d'un alkoxyde de métal (M = Si, Al, Zr, Ti,...)
(catalysées par des conditions acides ou basiques)

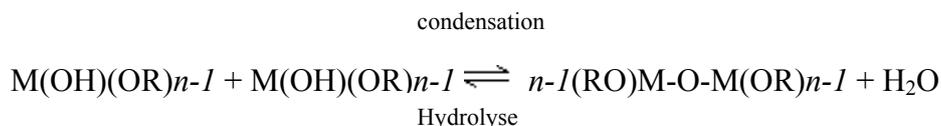
1) Hydrolyse



2) Condensation alcoolique (formation du réseau)



3) Condensation aqueuse (formation du réseau)



La catalyse acido-basique peut influencer à la fois la vitesse de l'étape hydrolyse et celle de la réaction de condensation. La catalyse acide sert à protoner le groupe alkoxyde chargé négativement, augmentant dès lors la cinétique en produisant de bons groupes partant et en éliminant le transfert de proton durant l'état de transition. Des conditions alcalines produisent des groupes nucléophiles forts via la déprotonation des ligands hydroxylés (après l'étape d'hydrolyse) ou des molécules d'eau (pour l'hydrolyse).

La thermodynamique des étapes d'hydrolyse et de condensation est gouvernée par la force de du nucléophile attaquant, l'électrophilicité du métal, et par la charge partielle et la

stabilité des groupes partants. A cela il faut aussi considérer l'influence des interactions dues au solvant.

Sachant que l'état de transition implique un mécanisme associatif accompagné d'un transfert de proton, la cinétique de ce genre de réaction dépend de la coordination du métal et de la capacité de transfert de proton. Une large valeur de coordination et une grande acidité des protons réduit la barrière d'état d'activation. Un autre facteur influençant la cinétique est l'extension de l'oligomérisation de l'alkoxyde de métal qui dépend elle-même de la nature du métal.

Il a été observé que les ponts alkoxy sont plus stables pour prévenir l'hydrolyse que des interactions avec des molécules de solvants. Dès lors, au départ d'un alkoxyde particulier, la cinétique et la structure résultante peuvent être contrôlées par un choix approprié de solvant [9]. Par exemple, l'hydrolyse partielle de $Zr(OPr)_4$ dissous dans un solvant polaire protique (PrOH) résulte en un précipité, tandis que des gels homogènes sont obtenus par hydrolyse de cette même molécule dissoute dans un solvant non polaire aprotique tel que du cyclohexane. Le précurseur étant insoluble dans le cyclohexane, des ponts alkoxydes se développent dans ce solvant apolaire, permettant ainsi une hydrolyse contrôlée, alors que des liens alcooliques se déroulent préférentiellement dans le propanol, résultant en une hydrolyse rapide et la formation de produits très condensés.

1-3-2 Les alkoxydes d'aluminium.

En ce qui concerne les alkoxydes d'aluminium $[Al(OR)_3]$, l'extension de l'oligomérisation dépend principalement des effets stériques des ligands. Des groupes OR (secondaire et tertiaire) qui sont volumineux du point de vue stérique gênent la conversion d'aluminium tétraédrique en aluminium pentacoordiné ou octaédrique, menant à la formation d'espèces linéaires ayant moins de contraintes ; soit des dimères ou soit des trimères (structures des oligomères de types A et B présents à la figure I.8).

Sous des conditions neutres, il est dit que l'hydrolyse et la condensation se déroulent par une addition nucléophile, suivit d'un transfert de proton et finalement par l'élimination soit d'eau, soit d'un alcool de manière analogue à celle survenant pour les alkoxydes de métaux de transitions. De la même manière, ces réactions sont catalysées par des environnements acido-basiques. Les acides protonent les ligands OR ou OH générant de bons groupes partants et éliminant la nécessité d'un transfert de proton sous l'état de transition. Les bases, quant à elles, déprotonent l'eau ou les ligands OH pour en faire des nucléophiles forts.

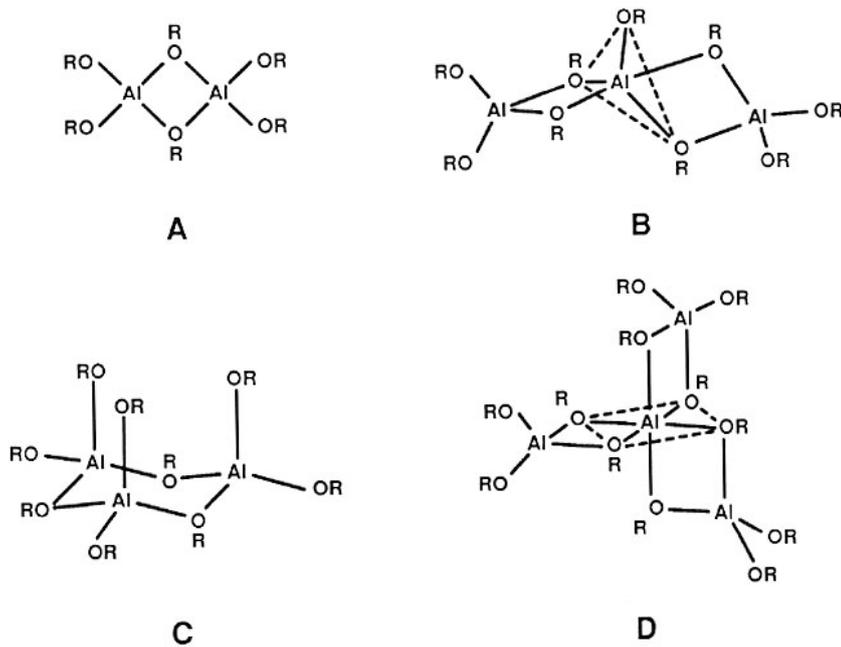


Figure 1.8 : Structure oligomériques typiques d'alkoxydes d'aluminium.

I-3-3 Les alkoxydes de silicium.

La synthèse du tétraéthoxysilane (TEOS) fut réalisée en 1846 par Von Ebelman [10], au départ de $\text{Si}(\text{Cl})_4$ en présence d'éthanol. Ce matériau une fois hydrolysé fournit des verres à basse température. La charge partielle de ce métal étant inférieure à celle des métaux de transition, ce centre électrophile est moins actif vis-à-vis d'une attaque nucléophile.

La polymérisation de ce composé se déroule dans trois domaines de pH. A pH inférieur à 2, à pH compris entre 2 et 7, et supérieur à 7. Le pH = 2 apparaît comme étant une frontière puisque le point de charge zéro (PZC), où la charge de surface est nulle, et le point isoélectrique (IEP), où la mobilité électrique des particules silicatée est nulle, sont situés dans un intervalle de pH allant de 1 à 3. Pour ce pH, le temps de gel est long, car l'étape de condensation est lente puisqu'il n'y a pas de silanols chargés qui permettrait aux particules de se rapprocher plus facilement. Un pH de 7 est aussi considéré comme étant une frontière puisque la solubilité des espèces silicatées, ainsi que les vitesses de dissolution sont maximales à $\text{pH} \geq 7$ (parce que les particules silicatées sont relativement bien ionisées au dessus du pH de 7). Ainsi la croissance de particules se déroule sans agrégation ou de gélification.

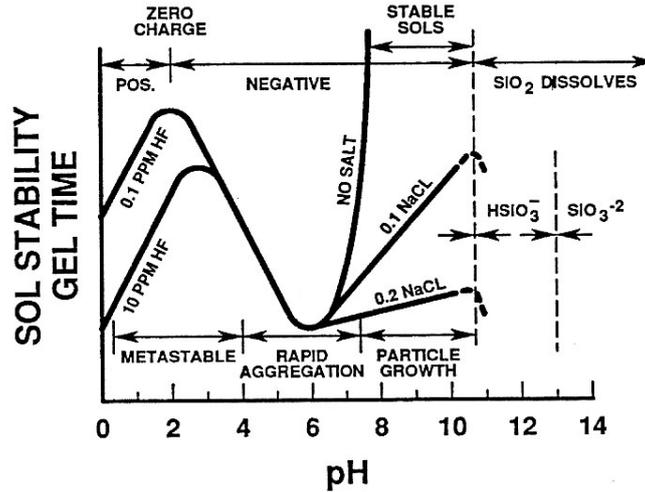


Figure I.9 : Effet du pH sur le système colloïdal eau/silice.

Cette dépendance par rapport au pH est illustrée sur la figure I.9. Ce graphique est la combinaison des vitesses d'hydrolyse et de condensation en fonction du temps.

L'étape d'hydrolyse est plus rapide en présence de catalyseurs, c'est-à-dire de part et d'autre du pH = 7. Sous des conditions acides (Figure I.10), l'alkoxydes est protoné rapidement. La densité électronique du silicium est diminuée, il devient donc plus sensible à l'attaque de l'eau (attaque nucléophile). Les groupes partants sont mieux stabilisés par le proton, ce qui dégrade l'état de transition plus rapidement. L'hydrolyse est néanmoins diminuée en présence de ligands volumineux.

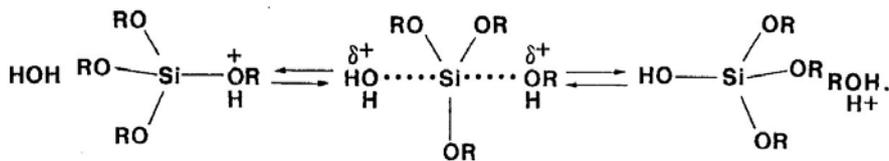


Figure I.10: Mécanisme d'hydrolyse du silicium pour une catalyse acide (SN₂)

Sous des conditions **catalytiques basiques** (Figure I.11), l'eau se dissocie rapidement en OH⁻, qui va attaquer le silicium. Comme l'état de transition acquiert une charge formelle négative, le mécanisme de substitutions nucléophile est plus sensible aux effets stériques et inductifs. Les ligands preneurs d'électrons vont stabiliser la charge négative du silicium, augmentant dès lors la vitesse d'hydrolyse.

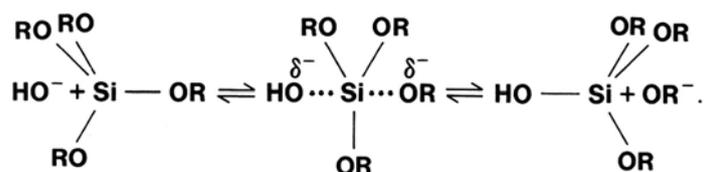


Figure I.11 : Mécanisme d'hydrolyse du silicium pour une catalyse basique (SN₂).

La polymérisation, c'est-à-dire la formation de liens siloxanes, passe par une réaction de **condensation** alcoolique ou aqueuse. Les solvants ont premièrement été utilisés dans le contexte d'un contrôle rapide du séchage de gels monolithique sans craquages. Selon le pH, les silanols protonés ou déprotonés sont impliqués dans le mécanisme de condensation. Parce que les solvants protiques forment des ponts hydrogènes avec les silanols déprotonés nucléophiles et les solvants aprotiques forment des liens avec les silanols protonés et électrophiles, il est dit que les solvants protiques retardent la condensation catalysée de manière basique et favorise la cinétique des réactions catalysées par des médiateurs acides. Néanmoins, peu d'informations sont disponibles sur l'influence des solvants sur l'étape de condensation.

La réaction de condensation sous une **catalyse basique** implique l'attaque d'un silanol déprotoné nucléophile sur une espèce silicatée neutre. Cette réaction a lieu au dessus du point isoélectrique de la silice, car les silanols peuvent être déprotonés. La vitesse de condensation maximale vaut pour un pH presque neutre, où il existe une concentration significative de silanols protonés et déprotonés, tandis que la vitesse minimale est observée près du point isoélectrique car aucun silanol n'est déprotoné. En général, le mécanisme de condensation sous catalyse basique implique des espèces intermédiaire ou des états de transition présentant des silicates penta- ou hexacoordinés. Au-delà d'une valeur de pH trop élevée, tous les groupements silanols sont déprotonés, il y aura trop de répulsions électrostatiques entre les molécules sensées se condenser. Ceci génère une diminution de la vitesse de condensation.

Parce que dans les systèmes silicatés en milieu aqueux, les temps de gel diminuent en dessous du point isoélectrique, il est en général considéré que le mécanisme de condensation par **catalyse acide** implique des espèces silanols protonées qui formeront de bon groupes partant (H₂O). La protonation des silanols rends le silicium plus électrophile et donc moins sujet à une attaque nucléophile. Les réactions de condensation auront donc préférentiellement lieu entre les espèces neutres et les silanols protonés situés sur des monomères ou en bout de chaîne moins encombrés. Ce mécanisme fait aussi intervenir des espèces des états de transition penta- ou hexacoordinés. Au-delà d'une certaine valeur de pH trop basse, la vitesse

de condensation chute car les espèces silanols protonées seront trop chargées, ce qui va induire une répulsion des particules lors de la condensation.

Le temps de gel diminue fortement entre pH 2 et pH 6. Au dessus de l'IEP, il est considéré que la vitesse de condensation est proportionnelle à $[\text{OH}^-]$. Les dimères vont préférentiellement réagir avec des monomères pour former des trimères, qui à leurs tours vont réagir avec des monomères pour former des tétramères. La croissance se poursuit par l'addition continue d'espèces de basses masses moléculaires à des espèces plus condensées. Près de l'IEP pour lequel il n'y a aucune répulsion électrostatique entre les charges, la croissance et l'agrégation se déroulent indistinctement

Au dessus du pH = 7, la polymérisation est similaire à celle survenant pour la gamme de pH comprise entre 2 et 7. Néanmoins, puisque toutes les espèces condensées sont plus ionisées, et donc plus répulsives, la croissance est d'avantage générée par l'addition de monomère à des particules condensées, que par une agrégation de particules entre-elles. Au dessus du pH 12, pH pour lequel la plupart des silanols sont déprotonés, les unités de construction primaire sont composées de trimères et de tétramères. Les espèces silicatées étant plus solubles pour des pH supérieur à 7, la croissance des particules augmente rapidement avec des tailles dépendant de la température du milieu (une haute température produira de grosses particules puisque la solubilité est augmentée). L'ajout de sels dans le milieu diminuera les répulsions entre les particules diminuant dès lors le temps de gel.

En dessous du pH 2, la vitesse de polymérisation est proportionnelle à $[\text{H}^+]$. La solubilité des silicates est relativement basse (excepté pour $\text{pH} \ll 0$).

Ceci signifie qu'en milieu acide, la réaction d'hydrolyse est rapide devant celle de la condensation (pH proche du point isoélectrique), ce qui libère l'ensemble des monomères pour la formation rapide de petites particules dont la taille se limite au nanomètre. Ces particules s'agrègent ensuite pour former des amas polymériques ramifiés de faible densité, qui à leur tour s'agrègent. Ces amas restent en suspension sans précipiter, c'est un sol. Ces amas vont continuer de croître avec le déroulement de la réaction. La viscosité du milieu devient telle que le liquide finit par se figer, ce processus correspond à la gélification. Macroscopiquement, cet assemblage s'achève par l'apparition d'une rigidité et d'une élasticité de type solide, provenant du gel. Celui-ci est constitué d'un réseau silicaté emprisonnant le solvant et éventuellement des amas encore en solution. Ce réseau présente une porosité dite interparticulaire, dont la distribution s'échelonne de la taille des particules à celle des amas.

En milieu neutre ou modérément basique, l'étape de condensation des espèces silicées est plus rapide que leur hydrolyse, le polymère est alors progressivement alimenté en monomères. Ce mécanisme conduit à la formation de particules denses de silice. Celles-ci sont de plus grosses tailles, et sont chargées négativement. Par répulsions électrostatiques, les particules ont tendances à se repousser, ce qui ralentit la vitesse de gélification.

Finalement, en milieu très basique, l'étape inverse de la condensation est majoritaire, la silice est donc solubilisée. De fait, il n'y a pas de polymérisation de la silice à pH très élevé.

I-4 Différentes voies de synthèse des matériaux poreux

La nature des interactions entre un précurseur inorganique donné (I) et un surfactant (S) est dictée par les réactifs ainsi que par les conditions de synthèse. Ces facteurs peuvent influencer les caractéristiques physico-chimiques du produit obtenu. Les interactions mises en jeu sont essentiellement de deux types : électrostatiques et par ponts hydrogène. Ainsi, trois voies de synthèse peuvent être distinguées [11,12]:

- La voie S^+I^- fait intervenir un surfactant cationique (par exemple le CTMABr : Bromure de cetyltriméthyl ammonium) et une source inorganique anionique. Les synthèses utilisant cette route sont généralement réalisées à $pH = 10$, cette valeur permettant une hydrolyse et une polymérisation facile de la source de silice (figure I.12).

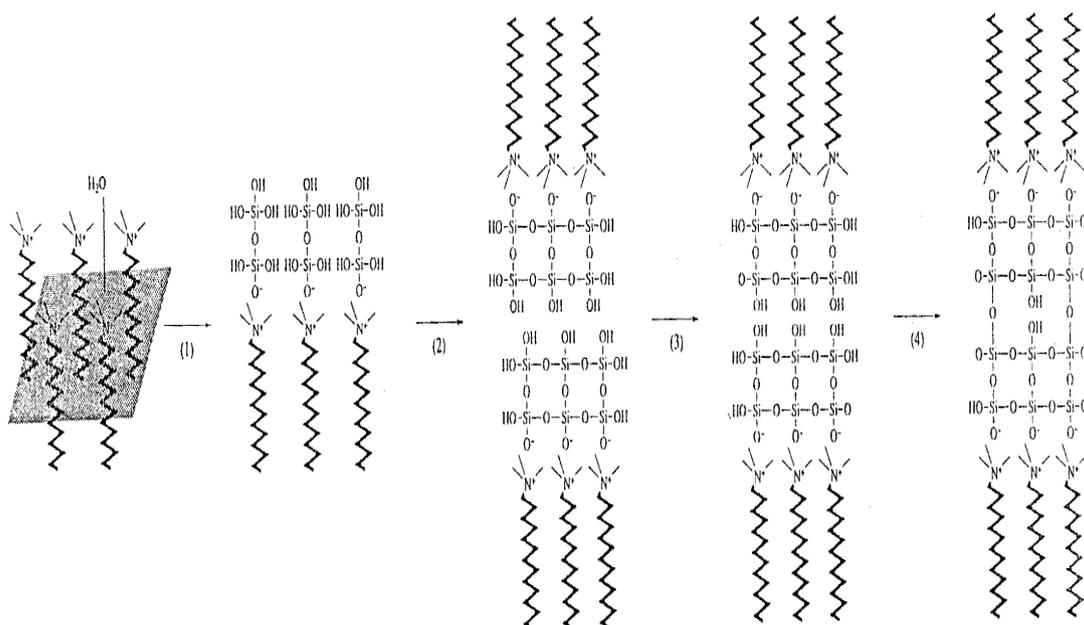


Figure I.12 : Voie S^+I^- .

- La route S^+I^- implique un surfactant chargé négativement (sulfates, sulfonates, carbonates, etc.) et une source inorganique chargée positivement. Cette voie de synthèse sera réalisée à un pH inférieur à 2. Les matériaux résultants de cette route de synthèse sont également appelés les matériaux APM (Acid Prepared Materials) [11].
- La voie S^0I^0 implique l'utilisation d'un surfactant non-ionique de type polyoxyéthylène alkyl éther, amines primaires ou des surfactants de type copolymères blocs. Les sources de silicium capables de se lier par ponts hydrogènes à la tête non-ionique du surfactant sont entre-autres les tétraalkoxysilanes, le tétraméthoxysilane et le tétraéthoxysilane en particulier. Pour cette voie de synthèse, les conditions de pH sont assez variables ($2 < \text{pH} < 12$) (figure I.13).

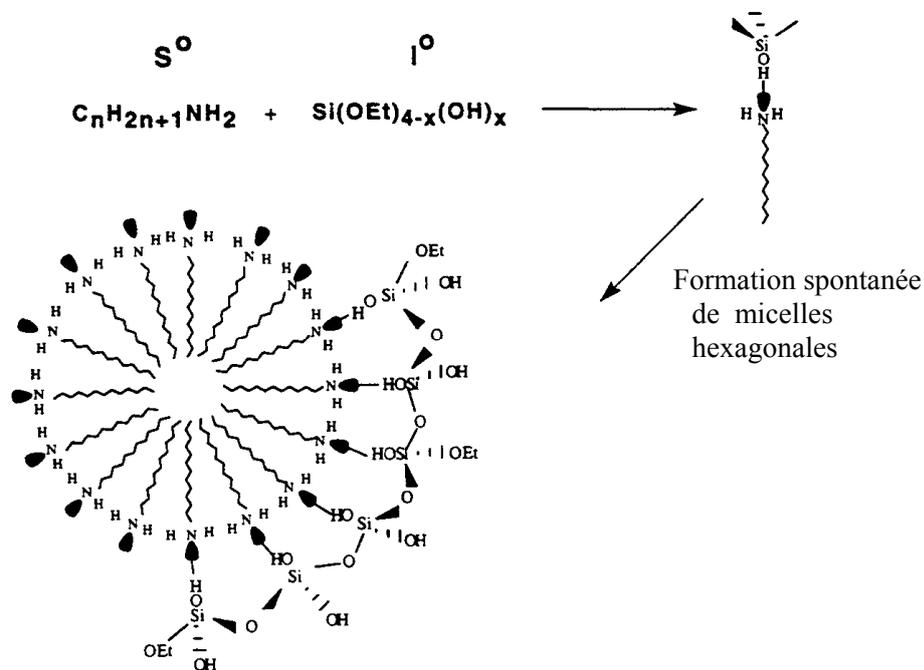


Figure I.13 : Système S^0I^0 .

I-5 Différents types de matériaux mésoporeux

Selon les conditions de synthèse (pH, température et temps du traitement hydrothermal, nature du surfactant, rapport des concentrations en surfactant et en silice, etc.) différents matériaux mésoporeux peuvent être formés. Par exemple, les M41S (MCM41 (Mobil Cristaline Materials), MCM48, MCM50), les SBA (Santa Barbara), les CMI (Chimie des Matériaux Inorganiques), les MSU (Michigan State University)... parmi lesquels les M41S, les SBA et les CMI présentent un arrangement ordonné (hexagonal, cubique, etc.) de leurs

canaux tandis que la plupart des MSU présentent des canaux en forme de « vers ». Le MCM-41 et certains de SBA-n et de CMI-n sont semblables au niveau de l'organisation structurale. Jusqu'à présent, il n'y a pas encore de règle bien précise au niveau de la nomenclature de ces matériaux.

Tous les matériaux M41S (figure I.14), dont la taille de pores est comprise entre 2,0 et 5,0 nm, sont conçus seulement à partir de surfactant ionique ayant un groupement ammonium comme tête hydrophile (par exemple : CTMABr) [13]. Ces matériaux sont synthétisés en milieu basique par la voie de synthèse S^+I^- . La présence d'une mésostructure plutôt qu'une autre dépend surtout du rapport en concentration surfactant / silice comme nous le montre le tableau I.3 [11].

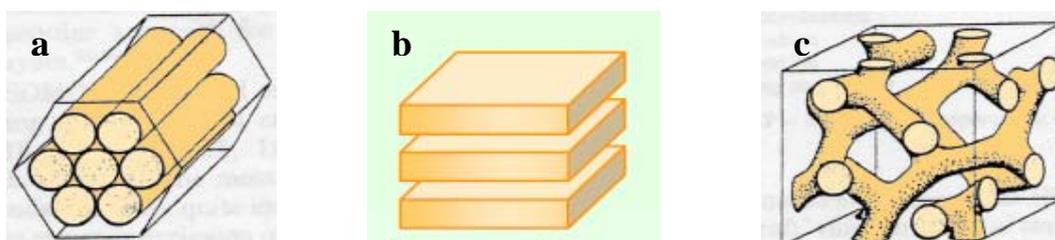


Figure I.14: Structures des matériaux de type M41S

a: MCM-41 b: MCM-50 c: MCM-48

Tableau I.3 : Différentes mésostructures des matériaux M41S selon le rapport surfactant/silice.

| M41S | Surfactant/Silice | Mésostructure |
|-------|-------------------|---------------|
| MCM41 | < 1 | Hexagonale |
| MCM48 | 1 - 1,5 | Cubique |
| MCM50 | 1,2 - 2 | Lamellaire |

Les MCM-41, qui sont formés en utilisant un rapport surfactant/silice inférieur à 1,0 possèdent un arrangement hexagonal bidimensionnel de canaux unidirectionnels et une distribution de tailles de pores étroite. Plusieurs mécanismes de synthèses ont été proposés, et parmi ceux-ci, le plus fréquemment utilisé est le mécanisme LCT (Liquid crystal Templating) (Figure I.15).

Ce mécanisme est constitué de deux routes de synthèse [11] :

- 1) Les micelles sont organisées en structure hexagonale et la source de silice une fois ajoutée se dépose à la surface des micelles. Une structure hexagonale de la phase cristalline est obtenue.
- 2) Les espèces inorganiques servent pour l'organisation de la structure hexagonale des micelles.

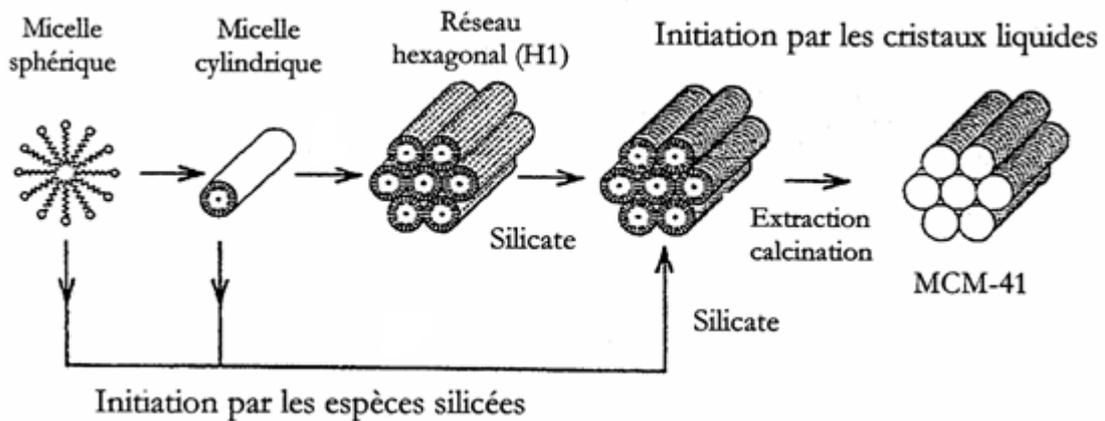


Figure I.15: Les deux voies de synthèse du mécanisme LCT.

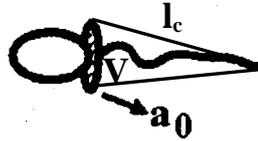
Le choix d'une des deux routes de synthèse est fonction de la concentration en surfactant utilisée [14]. En effet, si la concentration en surfactant est inférieure à la concentration critique en micelles CMC 2 alors le mécanisme de formation correspondra au deuxième cas. Par contre si la concentration en surfactant est supérieure à la CMC 2, le mécanisme de formation correspondra au premier cas. D'autres mécanismes ont été proposés, et tous se basent sur la présence de surfactant dans une solution pour guider la formation de la mésostructure inorganique à partir du précurseur inorganique ; c'est le type d'interaction entre le surfactant et le précurseur inorganique qui fait la différence entre ces différents modèles [11].

Les matériaux de type MCM-48 (tableau I.3), quant à eux, seront obtenus pour un rapport surfactant/silice compris entre 1,0 et 1,5 et présentent une mésostructure cubique ressemblant à 2 réseaux de cages sphériques interconnectées, séparées par une structure silicatée continue.

Les MCM-50, obtenu pour un rapport surfactant/silice compris entre 1,2 et 2,0 possèdent une mésostructure lamellaire, celle-ci peut être représentée par des feuilles de molécules de surfactant avec des têtes hydrophiles pointées vers la silice à l'interface.

En 1995, le groupe de Stucky a synthétisé les matériaux mésoporeux de type SBA dont la taille de pores est comprise entre 10,0 et 30,0 nm par l'utilisation de surfactants copolymères blocs [15]. Les différentes mésophases des SBA peuvent être déterminées par la valeur du paramètre de compacité g (tableau I.4) [11] qui vaut :

$$g = V / a_0 l_c$$



où V est le volume effectif de la chaîne hydrophobe

a_0 est l'aire effective du groupe de tête

l_c est la longueur de chaîne du surfactant

Tableau I.4 : différentes structures des SBA en fonction du paramètre de compacité

| g | Structures attendues | Exemples |
|-------|----------------------|----------|
| 1 1/3 | Cubique | SBA-1 |
| < 1/3 | Hexagonale 3D | SBA-2 |
| 1 1/2 | Hexagonale 2D | SBA-3 |

Les SBA-1 possèdent une mésostructure cubique et sont synthétisés en milieu acide.

Les SBA-2 possèdent une mésostructure hexagonale tridimensionnelle et peuvent être synthétisés par utilisation de surfactants géminés possédant deux groupes de têtes ammoniums quaternaires séparés par une chaîne méthylène et avec chaque groupe de têtes lié à une chaîne hydrophobe.

Les SBA-3 sont synthétisés par la route de synthèse acide ($S^+X^-I^+$) et l'assemblage coopératif, entre le surfactant cationique et l'espèce silicatée cationique, est rendu possible par l'intervention d'un contre-ion halogénure. Cet assemblage mène à un matériau de mésostructure hexagonale de type MCM41. Mais puisque les conditions de synthèse ne sont pas identiques, ce matériau a été baptisé SBA-3.

En pratique, les différentes mésostructures sont déterminées à partir d'un diagramme de phase binaire (eau / surfactant). Ces mésostructures n'étant pas condensées, le changement de phase est possible en variant la température. Par conséquent, en travaillant à une température et à une concentration en surfactant fixées, il est possible de prédire la mésostructure.

Les matériaux de type MSU, dont la taille de pores est comprise entre 2,0 et 5,8 nm, sont synthétisés à partir de surfactant non ionique à forte concentration (30% pds), comme par

exemple le polyoxyéthylène alkyl éther, et utilisent la route de synthèse (N^oI^o) [5,16]. Les matériaux formés possèdent des pores cylindriques en forme de «vers».

Quant aux matériaux CMI-n (de 2,0 à 7,5 nm), ils sont synthétisés à partir d'un surfactant non ionique à une concentration variée de 5-25 % : le décaoxyéthylène alkyl (cétyl ou oléyl) éther [5,16]. Les composés CMI-n possèdent un réseau hexagonal, unidirectionnel et uniforme de leurs canaux. La taille des pores est modulable de 2,0 à 7,5 nm par changement des conditions de synthèse. Ces matériaux présentent des surfaces spécifiques atteignant plus de 1000 m²/g.

I-6 Les matériaux mésoporeux silicatés hautement structurés

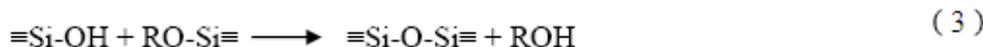
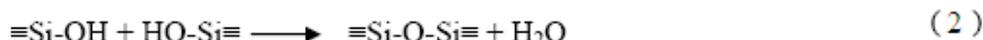
L'apparition des matériaux mésoporeux silicatés hautement structurés synthétisés par les chercheurs du groupe Mobil [17,18] en 1992, pour la première fois, a permis une grande avancée dans le domaine des matrices inorganiques adaptées aux molécules biologiques.

Caractérisés par un arrangement nettement structuré des canaux, ces matériaux possèdent aussi un volume poreux pouvant atteindre jusqu'à 1 cm³/g, une distribution de taille de pores très homogène et modulable ainsi qu'une surface spécifique élevée pouvant dépasser 1000 m²/g. A cela s'ajoute une quantité importante de groupements silanols répartis de façon régulière sur les surfaces internes et qui permettent de fonctionnaliser la surface de façon à favoriser l'ancrage de molécules au sein du matériau mésoporeux. D'où, l'aptitude qu'ont ces matériaux mésoporeux silicatés à constituer des matrices favorables à l'adsorption des polluants et à l'encapsulation de molécules médicamenteuses dans le but de les utiliser en tant que nanovecteur ainsi que d'autres applications.

Par conséquent, des recherches dans **le laboratoire CMI** ont été effectuées, ce qui a conduit à la synthèse d'une nouvelle classe de matériaux mésoporeux silicatés dont leur avantage est d'être synthétisés à partir de surfactants neutres (polyoxyéthylène alkyléther : jouant le rôle de *template*, ou gabarit) suivie de l'ajout d'une source inorganique de silice (tetraméthoxysilane TMOS) qui va se condenser autour des micelles pour former, après élimination des molécules de surfactant, un réseau silicaté poreux. Ces matériaux sont appelés les **CMI-1** [19] (Chimie des Matériaux Inorganiques) et disposent de propriétés semblables aux matériaux MCM-41. Ce surfactant présente de nombreux avantages qui en font une molécule tensioactive de choix par rapport aux ammoniums quaternaires utilisés dans la synthèse des matériaux mésoporeux MCM-41. Le Brij 56 est biodégradable, peu toxique, peu coûteux, forme des micelles plus grandes que le CTMABr et interagit par ponts H avec la source de silice, ce qui rend son

élimination plus aisée. Il est composé d'une longue chaîne carbonée à caractère hydrophobe et d'une chaîne oxyéthylénique qui constitue la partie hydrophile de la molécule (fig. I.4). En solution, afin de maximiser les interactions hydrophile-hydrophile et hydrophobe-hydrophobe (et de minimiser les répulsions hydrophile-hydrophobe), les molécules de surfactant s'auto-organisent en micelles

La quantité de molécules de surfactant dans la solution aqueuse est choisie de telle façon que des micelles cylindriques isolées soient obtenues. Le précurseur de silice, le tétraméthoxysilane TMOS, est alors ajouté à cette solution micellaire. Les molécules de TMOS subissent premièrement une étape d'hydrolyse selon la réaction (1) au cours de laquelle un ou plusieurs groupements méthoxy sont remplacés par des groupes hydroxy par attaque nucléophile de l'oxygène de l'eau sur le silicium, ce qui amène à la formation de silanols (Si-OH) (Figure I.10). Ensuite, se produit l'étape de condensation entre les espèces hydrolysées produisant des liaisons siloxanes (Si-O-Si) avec élimination d'eau et d'alcool selon les réactions (2) et (3). Un réseau silicaté commence à se former autour des micelles cylindriques et les forces d'attraction électrostatique vont permettre à ces micelles isolées recouvertes de silice de se rassembler en créant une phase hexagonale. Le réseau silicaté continue à se développer et se densifie, figeant par la même occasion l'arrangement hexagonal (figure I.16). Après élimination des molécules de surfactant, un réseau silicaté avec une porosité uniforme est obtenu.



« ≡ » représente la liaison avec trois atomes O



Figure I.16: Arrangement hexagonal du réseau silicaté du CMI-1

Lorsque la potentialité de ces matériaux a été testée, la difficulté majeure rencontrée pour ces différentes matrices est une adsorption trop faible. D'où, l'idée d'augmenter les interactions entre le polluant (colorant textile) et la matrice, c'est-à-dire fonctionnaliser les matériaux mésoporeux avec des chaînes organiques complémentaires aux fonctions chimiques de la molécule [20,21]. La figure I.17 représente un exemple de comparaison entre

un matériau mésoporeux silicaté fonctionnalisé et un matériau mésoporeux silicaté non-fonctionnalisé. La fonctionnalisation de ces matériaux permet ainsi une forte augmentation de la quantité de molécules du colorant adsorbées à la surface du matériau.

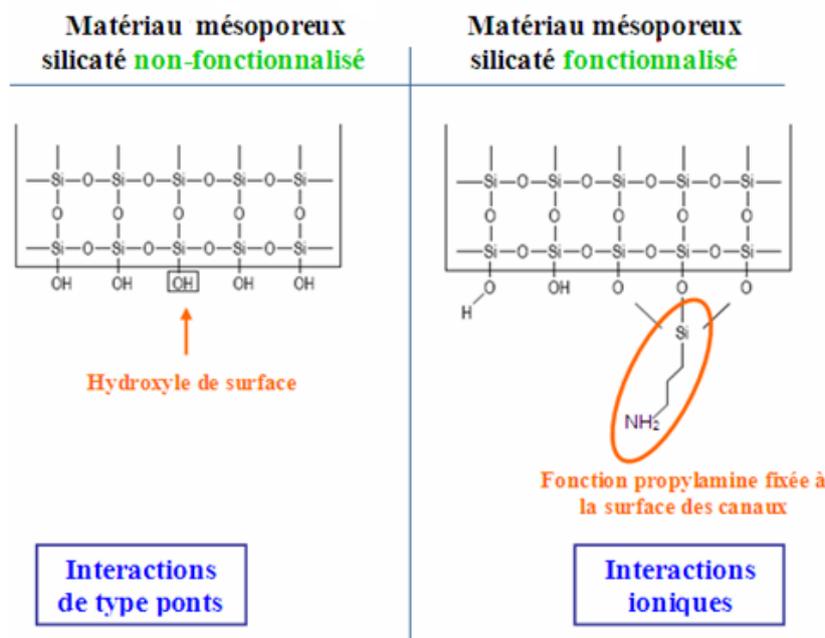


Figure I.17 : Différence entre une surface de matériau mésoporeux non fonctionnalisé et un autre fonctionnalisé.

Le même problème nous a amenés à expérimenter un autre type de matériau : les matériaux **P**ériodiques **M**ésoporeux **O**rganosilicés **PMO** [22-25].

I-7 les matériaux périodiques mésoporeux organosilicés PMO

En 1999, Inagaki et ses collaborateurs [26] ont synthétisés pour la première fois une nouvelle classe de matériaux mésoporeux silicés intégrant des chaînes organiques dans une charpente de silice [27-29]. Ainsi, plutôt que de greffer des espèces organiques à la surface des canaux, il est possible d'introduire ces fonctions organiques directement dans les parois poreuses, et pas uniquement en surface, en utilisant des précurseurs bis(trialkoxysilyl) $\{(RO)_3Si-R'-Si(OR)_3\}$ incluant des chaînes organiques [30-33].

Ces matériaux hybrides biocompatibles combinent les propriétés organiques avec les matériaux inorganiques et présentent, tout comme les CMI-1, une structure ordonnée (arrangement hexagonal de canaux unidirectionnels) ainsi que des pores uniformes et une

surface spécifique élevée. De plus, les PMOs possèdent des distributions homogènes de groupes fonctionnels à travers la structure entière (figure I.19) (induisant des interactions homogènes partout dans la matrice) et permettent d'éviter un éventuel blocage des pores par des chaînes organiques.

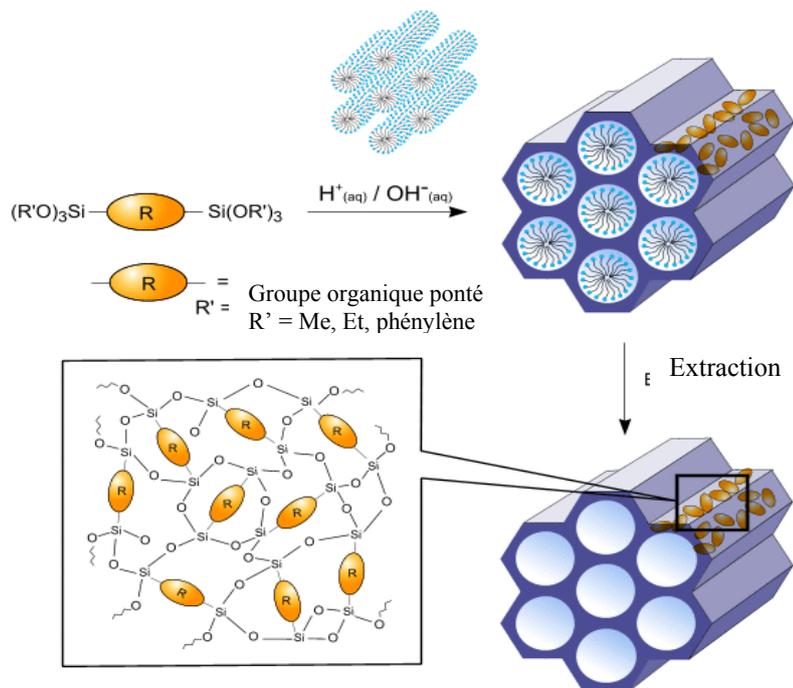


Figure I.19 : Structure et organisation des matériaux

Comme pour les matériaux mésoporeux en pure silice, les matériaux PMOs peuvent être synthétisés à partir de surfactants : cationiques (bromure de céthyl triméthylammonium), neutres (Brij 76 : $CH_3(CH_2)_{17}(OCH_2CH_2)_{10}OH$), ou copolymères tri-blocs (polyoxyéthylène/polyoxypropylène/polyoxyéthylène). Pour les synthèses effectuées au laboratoire, seuls les deux derniers types de surfactant seront utilisés car le premier présente une plus forte toxicité comme il a été montré plus haut. Le principe de synthèse des PMOs est identique à ceux des matériaux mésoporeux en pure silice, à savoir la polymérisation de la source préalablement hydrolysée (en milieu acide ou basique) autour de micelles de surfactant. Les mécanismes de ces réactions d'hydrolyse et de polycondensation sont représentés à la figure I.20 où R' représente la chaîne organique que l'on souhaite introduire dans les matrices PMOs.

L'objectif ultime de cette étude sera de mettre au point un nanovecteur capable d'éliminer les colorants. Ainsi, cette étude vise deux aspects ; d'un côté, la conception d'un matériau

structuré intégrant des groupes fonctionnels organiques et de l'autre, l'étude de sa potentialité en tant qu'adsorbant. Enfin, les cinétiques d'adsorption seront réalisées

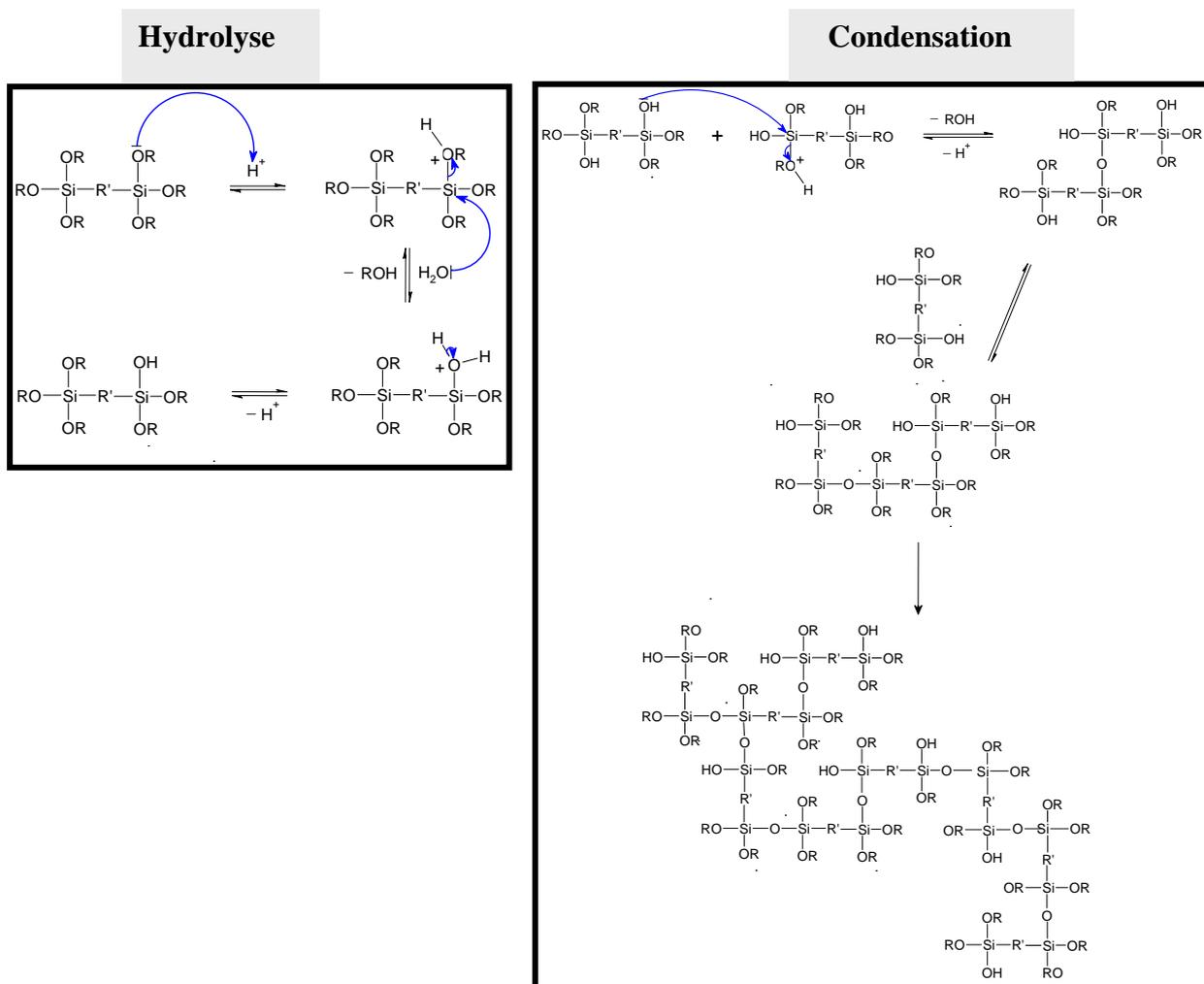


Figure I.20 : Description de la synthèse des matériaux PMOs : étapes d'hydrolyse et de (poly) condensation.

I-7-1 Fonctionnalités introduite dans les matériaux PMOs

Pour tenter d'atteindre l'objectif fixé, à savoir éliminer une quantité non négligeable de colorant et obtenir un taux d'adsorption considérable, il convient de sélectionner une chaîne organique capable d'interactions complémentaires avec la molécule hôte.

La molécule du Bleu d'Evans se compose de cycle benzénique auquel sont connectés, en para, des groupements hydroxile, amine et sulfonate. Pour cette structure, l'établissement de diverses interactions faibles peuvent être envisagées : des ponts hydrogènes, des interactions avec les cycles aromatiques ou encore des liaisons ioniques étant donné que la fonction sulfonate est ionisable (figure I.21).

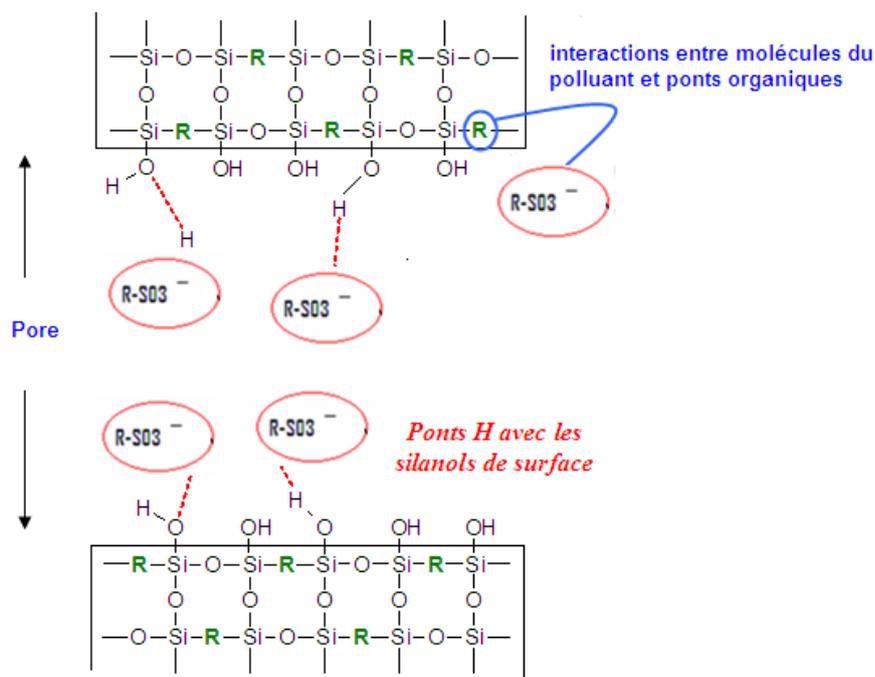


Figure I.21: Schématisation d'un pore de PMO dans lequel s'établissent les interactions entre le polluant (dans notre cas colorant anionique) et la matrice.

L'inconvénient avec les matériaux PMOs tient au fait que le panel de fonctions organiques (R) qui peuvent être intégrées dans leur structure est limité. En parcourant la littérature les concernant, ce sont souvent les quelques mêmes matériaux qui reviennent, ceux synthétisés au départ des précurseurs pontés avec les groupes organiques suivants : méthylène (A), phénylène (B), thiophène (C), éthylène (D) et dipropylamine (E) (figure I.22).

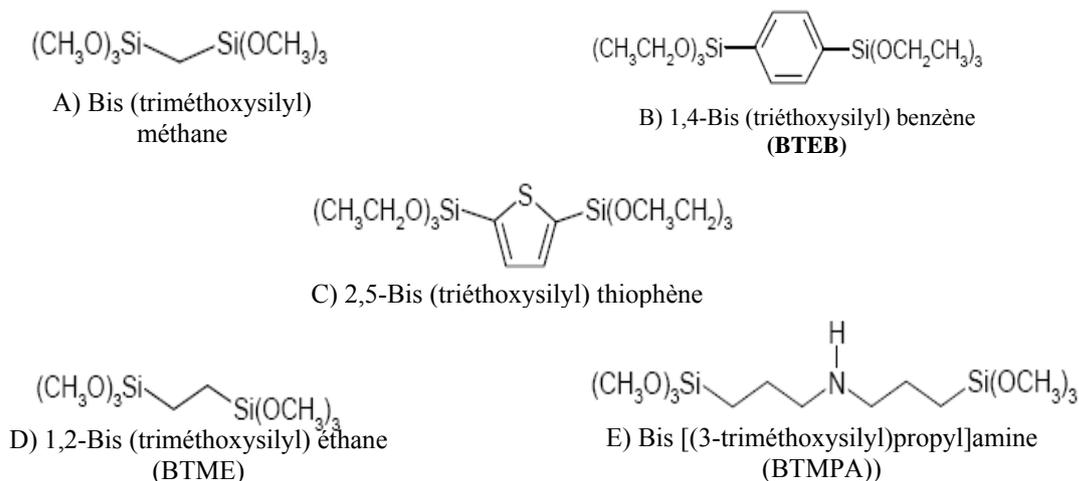


Figure I.22: Ponts organiques les plus rencontrés

Même s'il existe de nombreux précurseurs $(RO)_3Si-R'-Si(OR)_3$, seuls les cinq représentés à la figure I.22 et quelques autres servent à la préparation de matériaux périodiques organosilicés ordonnés. En effet, pour que les matériaux obtenus soient organisés, il faut que le pont organique entre les deux atomes de silicium soit suffisamment rigide. Cette condition est parfaitement remplie dans le cas des composés A à D mais pas pour la longue chaîne organique du composé E. Parmi les cinq fonctionnalités de la figure I.22, nous avons travaillé avec la source B (**BTEB**).

La synthèse de matériaux éthylènes pontés a été réalisée et s'est avérée très satisfaisante. Ces matériaux sont hautement structurés et les groupes éthylènes sont bien insérés dans le réseau. De plus, ces PMO éthylènes pontés conventionnels possèdent une surface spécifique de plus de $1000\text{m}^2/\text{g}$. En ce qui concerne la synthèse de matériaux phénylènes pontés, les matrices obtenues sont parfaitement ordonnées et la présence des groupements phénylènes au sein du réseau du matériau PMO a été confirmée (Fig. I.23).

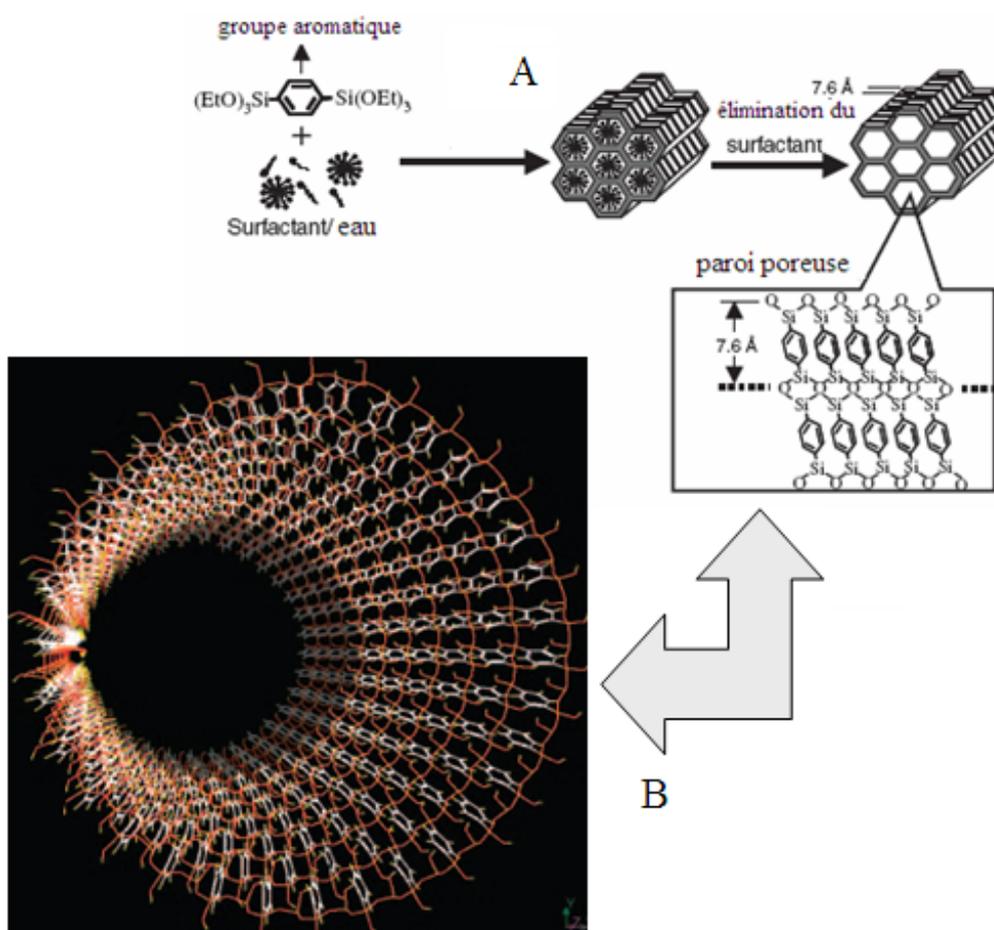


Figure I.23 : Synthèse des mesoporeux organosilicés phénylène pontés (A), Image simulé de la structure d'une paroi poreuse (un pore) d'un matériau mésoporeux phénylène pontés (B) [34].

Enfin, la synthèse de matériaux PMO pontés par une chaîne dipropylamine a montré que ces matériaux sont bien mésoporeux. De plus, les chaînes dipropylamines possèdent une surface spécifique trop faible (314 m²/g) et sont peu organisés. Ceci étant dû au fait que, pour avoir un matériau ordonné, le pont organique entre les deux atomes de silicium doit être assez rigide, or, ce n'est pas le cas.

I-7-2 Protocole de synthèse des matériaux PMO

I-7-2-1 Protocole de synthèse de matériaux PMOs pontés par un éthylène (BTME)

L'essentiel des publications sur la synthèse des PMOs concerne le précurseur 1,2-bis(triméthoxysilyl)éthane. Comme pour les matériaux mésoporeux en pure silice, ce sont les trois mêmes surfactants qui sont employés pour mener à bien cette synthèse (figure I.24) :

1. les halogénures d'alkyltriméthylammonium, tel le bromure de cetyltriméthylammonium (CTMABr),
2. les polyoxyéthylènes alkyléthers, tel le décaoxyéthylène octadécyléther (Brij 76),
3. les copolymères triblocs, tel le pluronic 123 (P123).

Les premiers ne seront pas utilisés en raison de leur plus forte toxicité et de leur difficulté accrue à être éliminée par comparaison aux deux autres. Pourtant, un grand nombre de publications leur est consacré [35-38].

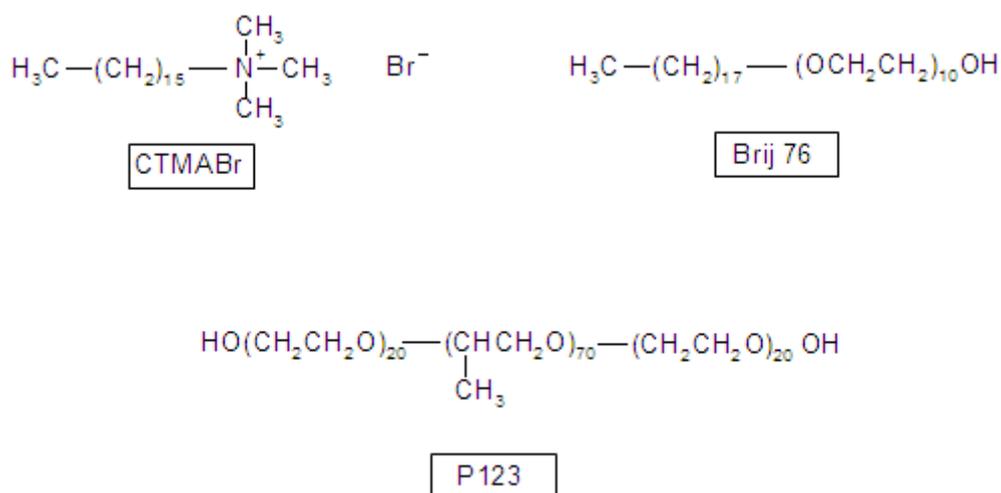


Figure I.24: Structure des différents surfactants utilisés dans la synthèse des matériaux PMOs

Par contre, les articles se référant à l'utilisation de surfactants polyoxyéthylène alkyléther sont beaucoup plus rares [31,35]. Ils décrivent deux protocoles différents pour synthétiser des

PMOs de taille de pores comprises entre 3 et 4 nm. Ces modes opératoires ont été testés au laboratoire **CMI** et ont tous les deux abouti à la formation de matériaux mésoporeux organosilicés hautement organisés présentant des propriétés texturales (taille de pores, surface spécifique) similaires. Seul le protocole mis au point par Burleigh et ses collaborateurs sera décrit.

Quant aux synthèses de PMOs au départ de surfactant pluronic 123, les publications sont nombreuses [32,33,38-41]. Là encore, plusieurs modes opératoires ont été testés, pour finalement ne retenir que celui décrit par Qiao et ses collaborateurs. Ce protocole permet l'obtention de matrices caractérisées par de larges tailles de pores (~ 7 nm).

I-7-3 Protocole de fonctionnalisation des matrices mésoporeuses PMO

L'intérêt de fonctionnaliser les matériaux PMO éthylène ou phénylène pontés avec des fonctions organiques aminopropyles pour obtenir, non seulement des matériaux ordonnés de grande surface spécifique mais pour avoir davantage d'interactions favorables entre la matrice mésoporeuse et la molécule du polluant (fig. I.26). D'où le but est d'améliorer les applications de ces supports. L'agent de fonctionnalisation utilisé est le 3-aminopropyl-triéthoxy-silane (APTES) représentée par la figure I.25.

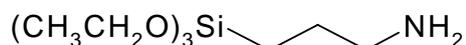


Figure I.25 : 3-aminopropyl-triéthoxy-silane (APTES)

La fonctionnalisation du matériau PMO peut se faire suivant deux procédés tels que la fonctionnalisation par co-condensation, c'est-à-dire « in situ » et la fonctionnalisation par réaction post-synthèse. Lors de cette thèse, la fonctionnalisation sera basée essentiellement sur la méthode de fonctionnalisation post-synthèse étant donné que celle-ci permet d'obtenir des matériaux hautement structurés et organisés.

- ↳ Procédé décrit par Antochshuk et Jaroniec [42] : Ce protocole implique la mise en solution d'1g de matériau PMO éthylène ponté dans 50 mL d'APTES, le tout est chauffé à 50°C pour une période de 10h. La solution est ensuite filtrée et lavée avec de l'hexane et de l'éthanol. Le matériau PMO fonctionnalisé aminopropyle est finalement séché au four à 50 °C.
- ↳ Procédé décrit dans la littérature [43]: Après la mise en solution d'1,0 g de PMO (dans 100 ml de toluène sous atmosphère inerte, une quantité définie de APTES ($2,0 \cdot 10^{-2}$ mol)

est ajoutée au goutte à goutte au sein du mélange, lorsqu'il est à reflux. Le mélange est chauffé à reflux à 100°C pendant 24h sous atmosphère d'azote. Le mélange est filtré, lavé plusieurs fois à l'aide d'éthanol et la poudre obtenue est séchée dans le four à 60°C.

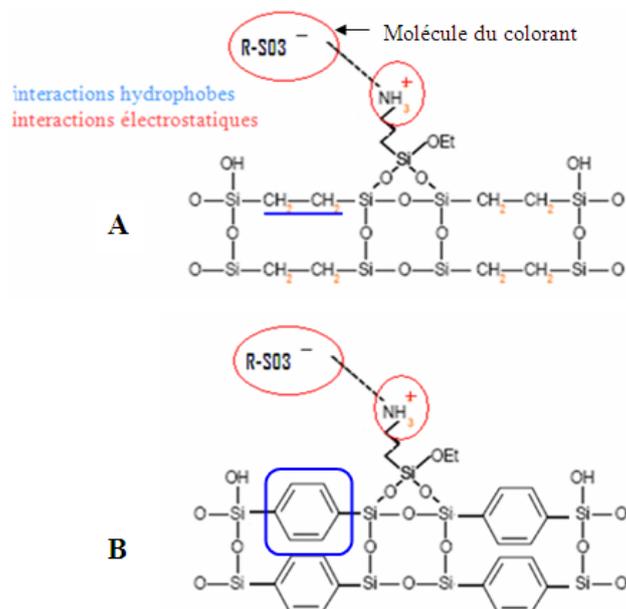


Figure I.26: Exemple d'interaction avec la matrice PMO fonctionnalisée : (A) éthylène ponté, (B) phénylène ponté.

Les deux méthodes principales permettant la fonctionnalisation de la surface des matériaux mésoporeux, soit de manière in situ soit de manière post synthèse sont :

Fonctionnalisation in-situ

Modification qui consiste à faire co-condenser deux sources de silice: l'une étant responsable de la formation de l'ossature de la matrice mésoporeuse, un tétraalkoxysilane et, l'autre, un organo trialkoxysilane pourvu du groupement fonctionnel non hydrolysable désiré [44-46] (Figure I.27). Cette méthode a, pour avantage, de posséder un rendement de fonctionnalisation élevé mais, malheureusement, l'organisation du matériau est difficilement contrôlable pour de hauts taux de fonctionnalisation. De plus, la stabilité des chaînes organiques des matériaux est meilleure comparée à celles préparées par la méthode post-synthétique [47].

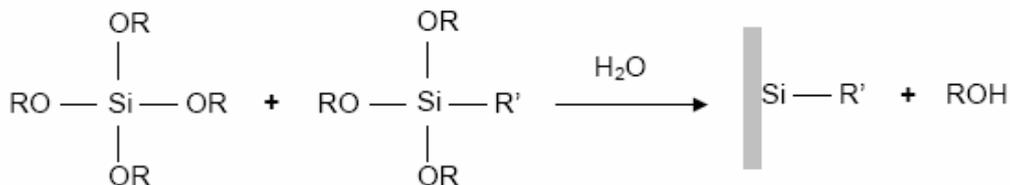


Figure I.27 : Schéma réactionnel de la modification de surfaces *in-situ* d'un matériau mésoporeux silicaté, par co-polymérisation d'une source de silice et d'un alkoxy silane, R représentant le groupe alkoxy de la source de silice et R' le groupement fonctionnel

Fonctionnalisation post-synthèse

Cette méthode implique, une fois le matériau synthétisé, la réaction des silanols présents en surface du matériau avec une source de silice (alkoxy silane) contenant le groupement fonctionnel que l'on souhaite greffer (Figure I.28) [48-51]. Malgré son faible rendement de fonctionnalisation, conséquence d'une diffusion difficile dans le système poreux, cette méthode semble être plus judicieuse du fait de la conservation aisée de l'organisation de la matrice.

v

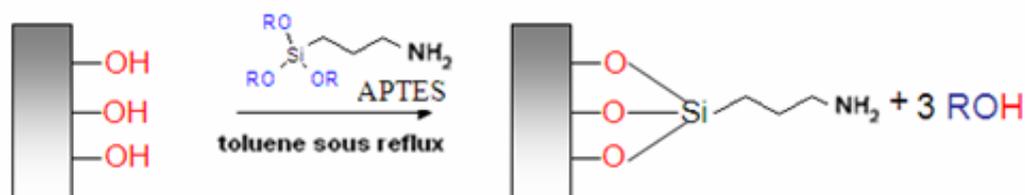


Figure I.28 : Schéma décrivant la fonctionnalisation de surfaces d'un matériau mésoporeux silicaté par la méthode post-synthèse (R=Et, APTES : 3-aminopropyl-triéthoxy-silane)

Mais Cette approche, très efficace, implique que des atomes d'oxygène de trois silanols réagissent par des attaques nucléophiles sur l'atome de silicium de la source inorganique alkoxy silane. Ceci a pour effet de conduire à la formation de diverses espèces de surfaces lorsque la réaction n'est pas complète (figure I.29).

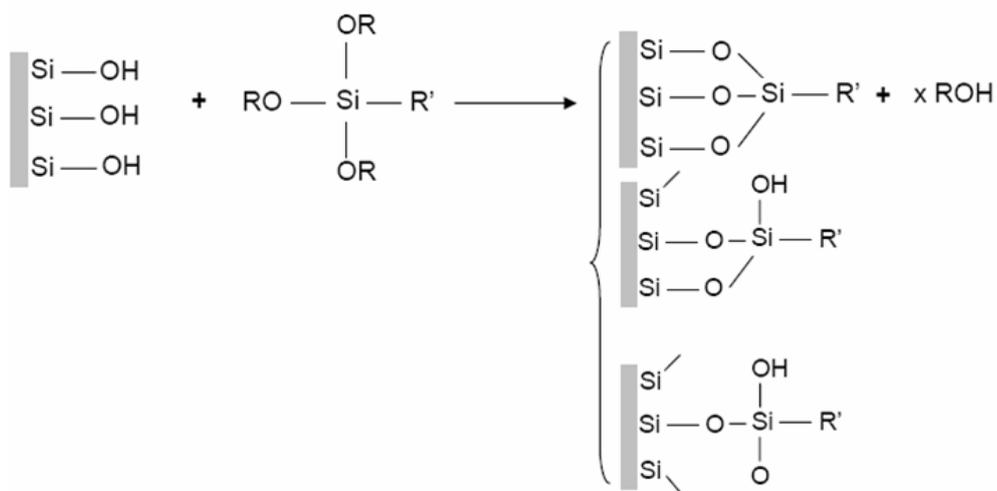


Figure I.29 : Représentation de la réaction de modification de la surface d'un matériau silicaté poreux CMI-1, par attaque d'un alkoxy silane sur les silanols de surface

Le greffage d'amines primaires sur la surface de matériaux silicatés poreux par fonctionnalisation post-synthèse a déjà fait l'objet de plusieurs études dans la littérature. [52-55] Ces études impliquent l'utilisation d'aminopropyl-alkoxysilanes. Ces sources de silice fonctionnalisées ont un comportement particulier qu'il convient de détailler ici pour une meilleure compréhension du mécanisme réactionnel.

La réaction de couplage d'un aminopropyl-alkoxysilane sur les silanols donne lieu à trois types d'interactions (figure **I.30**) [56]. L'amine peut engager un pont hydrogène avec un groupe hydroxyle de surface. La basicité intrinsèque de l'amine peut également arracher un proton à un silanol et former ainsi une liaison ionique. Ce type d'interaction est bien plus stable que la première. De plus, les molécules liées par ponts hydrogènes peuvent auto-catalyser la condensation du silicium qui forme une nouvelle liaison covalente de type siloxane.

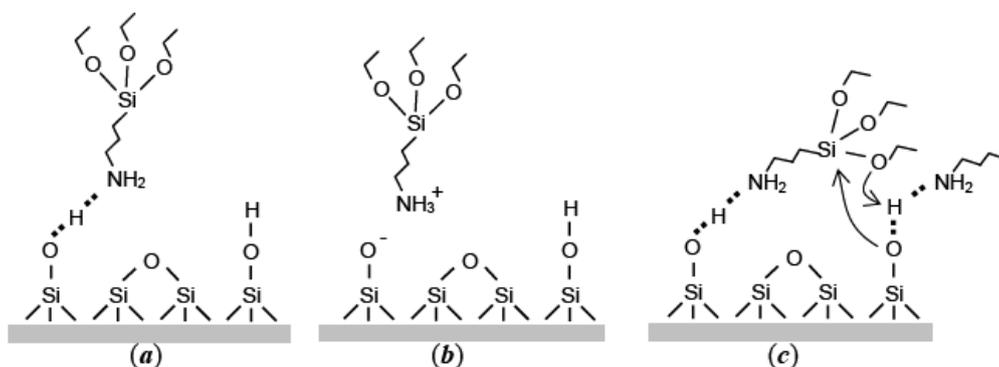


Figure I.30: Différentes interactions possibles entre un amino-propyl-alkoxysilane (ici l'aminopropyl-triéthoxysilane) et les silanols de surface des matériaux mésoporeux : (a) ponts hydrogènes, (b) transfert de proton et (c) formation de liaison siloxane.

L'étude bibliographique a permis d'avoir un aperçu des conditions les plus utilisées pour réaliser ce type de greffage : paragraphe I.3.2, Procédé décrit dans la littérature [43]. Toutefois, la littérature ne donne aucune conclusion définitive quant à l'étape de dégazage et à la nature de l'agent fonctionnalisant. Vu le mécanisme d'autocatalyse présenté précédemment, ces deux paramètres semblent déterminants. En effet, l'autocatalyse dépend fortement de la réactivité de la source, de la quantité d'eau présente et de la concentration des silanols de surface, qui participent à l'activation de l'alkoxysilane. Ces paramètres ont été étudiés au labo CMI afin d'obtenir le meilleur protocole de fonctionnalisation.

I-7-4 Applications des matrices mésoporeuses

Les matériaux mésoporeux sont utilisés dans diverses applications. Tout d'abord comme catalyseur via l'insertion d'Al dans les M41S afin de créer des sites acides et basiques. La synthèse de diméthylacétals (acétalisation) illustre assez bien l'utilité d'une structure mésoporeuse [57]. La réaction est quasi-totale avec des matériaux MCM-41 aluminosilicatés.

Les matrices mésoporeuses à base d'oxydes de métaux ou dopées par des métaux de transition sont également des catalyseurs très performants. En 1995, Thomas et son équipe ont incorporé du Ti sous forme tétraédrique au sein d'un MCM-41 [58], ces matériaux ont été utilisés pour l'oxydation photocatalytique d'espèces polluantes. D'autres métaux, tel que Fe, Zn, Zr, Nb, Mn, V [59], ont été incorporés dans des matrices mésoporeuses afin de créer de nouveaux catalyseurs très efficaces.

Les matériaux mésoporeux peuvent aussi être utilisés comme tamis moléculaire grâce à leur surface spécifique élevée, leur taille de pores homogène et la possibilité de fonctionnaliser la surface. Ces matériaux remplacent ainsi les charbons actifs pour le filtrage des composés organiques volatils (COV) chlorés grâce à leurs meilleures propriétés de régénération. Les MCM-41 permettent aussi de filtrer et séparer les protéines selon leur taille. Il existe encore une multitude d'applications potentielles dans des domaines comme le filtrage et l'adsorption de composés toxiques [60].

Des nombreuses recherches concernent également l'utilisation des matériaux mésoporeux comme senseur, nanovecteur, ou comme matrice pour la délivrance contrôlée de médicaments [61,62].

Les matrices CMI-1 ont également montré toute leur potentialité pour l'encapsulation de fluorescéine-des ferrioxamine pour le dosage du fer dans le sang ou encore de l'Ibuprofen pour la délivrance contrôlée de médicaments dans l'organisme [63].

Récemment des études centrée sur la régénération des tissus (dents, os), utilisent des matériaux mésoporeux silicatés comme matrice hôte afin d'étudier leur comportement bioactif [64]. Ces études montrent que comme les verres bioactifs [65,66], les matériaux mésoporeux sont capables de développer une couche d'apatite grâce à leurs groupements silanols de surface.

Références

- [1] J.Y. Ying, C.P. Mehnert, M.S. Wong, *Angew. Chem. Int.*, 38 (1999), 56.
- [2] B.L. Su, *Chimie des états divisés, cours de seconde licence*, (2003), FUNDP Namur.
- [3] P.W. Atkins, *Chimie physique*, (2000), 702-706, Traduction de la 6^{ème} édition, Ed. De Boeck Université.
- [4] J. L. Blin, R. Flamant, B.-L. Su, *Int. I. Inorg. Mater.*, 13, (2001), 959-972.
- [5] J. L. Blin, A. Leonard, B. L. Su, *Chem. Mater.*, 13, (2001), 3542-3553.
- [6] A. Léonard, J. L. Blin, M. Robert, P. A. Jacobs, A. K. Cheetham, B.-L. Su, *Langmuir*, 19, (2003), 5484-5490.
- [7] C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science, *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, San Diego, (1999).
- [8] R. C. Mehrotra, *J. Non-Cryst. Solids*, 100, (1988), 1-15.
- [9] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Progress in Solid State Chemistry*, 18, (1988), 259-342.
- [10] ABCR GmbH & Co.KG, *Silicon compounds : Silanes & Silicones*, Gelest Catalog 3000-A, (2004), Allemagne.
- [11] N.K. Raman, M.T. Anderson, C.J. Brinker, *Chem. Mater.*, 1996, 8, 1682.
- [12] A. Sayari, *Studies in Surface Science and Catalysis*; Elsevier, Amsterdam, 1996, Vol.102.
- [13] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, D.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. Mc Cullen, J.B. Higgins, J.L. Schenkler, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992), 10834.
- [14] U. Ciesla, F. Schüth, *Microporous and Mesoporous Materials*, 27 (1999), 131.
- [15] Q. Huo, D.I. Margolese, G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, 8 (1999), 1147.
- [16] G. Herrier, J.L. Blin, B.L. Su, *Langmuir*, 17 (2001), 4422.
- [17] J. Patarin, B. Lebeau, R. Zana, *Cur. Opin. Coll. Interface Science*, 7 (2002), 107-115
- [18] C. J. Brinker, *Cur. Opin. Coll. Interface Science*, 1(1996), 798-805
- [19] B.-L. Su, A. Léonard, Z.-Y. Yuan, *Comptes Rendus Chimie*, 8 (2005), 713-726
- [20] B. Munoz, A. Ramila, J. Pérez-Pariente, I. Diaz, M. Vallet-Regi, *Chem. Mater.* 15 (2003), 500
- [21] E.M.B. Sousa, A.L. Doadrio, J.C. Doadrio, J. Perez-Pariente, I. Izquierdo-Barba, M. Vallet-Regi, *J. Cont. Release*, 97 (2004), 125
- [22] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999), 9611-9614

- [23] M.A. Wahab, I. Imae, Y. Kawakami, I. Kim, C.-S. Ha, *Microporous Mesoporous Mater.*, 92 (2006), 201-211
- [24] Y. Xia, R. Mokaya, *J. Phys. Chem.*, B. 110 (2006), 3889
- [25] X. Feng, G.E. Fryxell, L.-Q. Wang, A.Y. Kim, J. Liu, K.M. Kemner, *Science* 276 (1997), 923
- [26] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature*, 416 (2002), 304.
- [27] M.C. Burleigh, M.A. Markowitz, S. Jayasundera, M. S. Spector, C. W. Thomas, B.P. Gaber, *J. Phys. Chem.*, 107 (2003), 12628.
- [28] O. Muth, C. Schellbach, M. Fröba, *Chem. Commun.*, (2001), 2032.
- [29] X. Y. Bao, X.S. Zhao, Xu Li, Pai Ann Chia, Jun Li, *J. Phys. Chem.*, 108 (2004), 4684.
- [30] S. Hamoudi, S. Kaliaguine, *Chem. Commun.*, (2002), 2118.
- [31] M.A. Wahab, I. Kim, Chang-Sik Ha, *J. Solid State Chem.*, 177 (2004), 3439.
- [32] U. Diaz-Morales, G. Bellussi, A. Carati, R. Millini, W. O'Neil Parker, C. Rizzo, *Microporous Mesoporous Mater.*, 87 (2005), 185.
- [33] S.Z. Qiao, C.Z. Yu, Q.H. Hu, Y.G. Gin, X.F. Zhou, X.S. Zhao, G.Q. Lu, *Microporous Mesoporous Mater.*, 91 (2006), 59.
- [34] Mahendra P. Kapoor and Shinji Inagaki, Highly Ordered Mesoporous Organosilica Hybrid Materials Bull. Chem. Soc. Jpn. Vol. 79, No. 10, 1463–1475 (2006)
- [35] T. Ren, X. Zhang, J. Suo, *Microporous Mesoporous Mater.*, 54 (2002), 139.
- [36] J. Morell, C.V. Teixeira, M. Cornelius, V. Rebbin, M. Tiemann, H. Amenitsch, M. Fröba, *Chem. Mater.*, 16 (2004), 5564.
- [37] M.A. Wahab, I. Imae, Y. Kawakami, C.H. Ha, *Chem. Mater.*, 17 (2005), 2165.
- [38] V. Rebbin, O. Muth, M. Fröba, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 726 (2002), 263.
- [39] A. Sayari, Y. Yang, *Chem. Commun.*, (2002), 2582.
- [40] M.C. Burleigh, M.A. Markowitz, E.M. Wong, J.S. Lin, B.P. Gaber, *Chem. Mater.*, 13 (2001), 4411.
- [41] M.C. Burleigh, S. Jayasundera, M.S. Spector, C.W. Thomas, M.A. Markowitz, B.P. Gaber, *Chem. Mater.*, 16 (2004), 3.
- [42] V. Antochshuk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.*, 12 (2000), 2496
- [43] Y.-F. Zhu, J.-L. Shi, Y.-S. Li, H.-R. Chen, W.-H. Shen, X.-P. Dong, *Microporous Mesoporous Mater.*, 85 (2005), 75
- [44] A. S. M. Chong, X. S. Zhao, A. T. Kustedjo, S. Z. Qiao, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2004, 72, 33-42
- [45] B. Lee, Y. Kim, H. Lee, J. Yi, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2001, 50, 77-90
- [46] J. Aguado, J. M. Arsuaga, A. Arencibia, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, 44, 3665-3671

- [47] D. Macqf] Juair, D.B. Jackson, J.E.G. Mdoe, J.H. Clarck, *New J. Chem.*, 23, 539, 1999.
- [48] A. M. Liu, K. Hidajat, S. Kawi, D. Y. Zhao, *Chem. Commun.*, 2000, 13, 1145-1146
- [49] D. Pérez-Quintanilla, I. del Hierro, M. Fajardo, I. Sierra, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2006, 89, 58-68
- [50] M. Park, S. Komarnemi, *Microporous Mesoporous Mater.*, 1998, 25, 75-80
- [51] H. Yang, G. Zhang, X. Hong, Y. Zhu, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2004, 68, 119-125
- [52] G.M. Diamonds, S.R. Rodewald, R.F. Jordan, *Organometallics*, 14, 5, 1995.
- [53] C.A. Muller, M. Schneider, T. Mallat, A. Baiker, *Appl. Catal. A*, 201, 253, 2000.
- [54] A.C. Chang, S.S.C. Chuang, M. Gray, Y. Soong, *Energy&Fuel*, 17, 468, 2003.
- [55] J. Kramer, A.R. Garcia, W.L. Driessen, J. Reedijk, *Chem. Commun.*, 2420, 2001.
- [56] S.M. Kanan, W.T.Y. Tze, C.P. Tripp, *Langmuir*, 18, 6623, 2002.
- [57] A. Corma, *Topics in catalysis*, 1997, 4, 249.
- [58] T. Maschmeyer, G. Rey, G. Sankar, J.N.T. Thomas, *Nature*, 1995, 378, 159.
- [59] A. Tuel, S. Gontier, R. Teissier, *Chem. Commun.*, 1996, 651.
- [60] J.M. Kisler, G.W. Stevens, A.J. O'Connor, *Mater. Phys. Mech.*, 2001, 4, 89.
- [61] D.H. Olson, G.D. Stucky, J.C. Vartuli, *U.S. Patent*, 1994.
- [62] J. Andersson, J. Rosenholm, S. Areva, M. Linden, *Chem. Mater.*, 2004, 16, 4160.
- [63] A. Leonard, A. Vantomme, C. Bouvy, N. Moniotte, P. Mariaulle, B.L. Su, *Nanopages*, 2006, 1, 1.
- [64] M. Vallet-Regi, L. Ruiz-Gonzalez, I. Izquierdo-Barba and J.M. Gonzalez-Calbet, *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 26-31.
- [65] L.L. Hench and J. Wilson, *Science*, 1984, 226,630.
- [66] L.L. Hench and J.M. Pollack, *Science*, 2002, 295, 1014

CHAPITRE II.

Conception de matériaux mésoporeux hautement structurés

: CMI-1 et PMO

II-1 Mode opératoire de la synthèse des matrices mésoporeuses silicatées

Comme décrit dans le chapitre précédent, nous avons choisi les matériaux CMI-1 et PMO comme matrices pour le traitement de l'eau polluée, outre leur caractère hautement structuré et leurs propriétés texturales exceptionnelles, elles sont peu coûteuse et facile à synthétiser. De plus, leur fonctionnalisation est aisée grâce aux nombreux groupements silanols présents à la surface de ces matériaux.

Les protocoles de synthèse des différents matériaux mésoporeux seront ainsi décrits. Les procédés de fonctionnalisation seront également détaillés. Nous développerons ensuite le mode opératoire concernant la fixation du colorant sur ces matrices.

II-1-1 Synthèse des matrices CMI-1 conventionnels

Le protocole de synthèse du matériau CMI-1 conventionnel [1] (figure II-1) implique la préparation d'une solution micellaire de surfactant décaoxyéthylène cétyléther ($C_{16}(EO)_{10}$) dix pourcents poids(soit 6,67g) dissout progressivement dans 60 ml d'eau bidistillée à 70°C pendant 3h sous agitation de 300 rpm. La valeur du pH du mélange est ajustée à 2 par l'ajout de H_2SO_4 . Une fois que le mélange est homogène et transparent, il est laissé sous agitation constante durant 3h. Ensuite, 2.98g (soit un rapport molaire surfactant / silice de 0,5) de la source de silice, le tetraméthoxysilane (TMOS : $Si(OCH_3)_4$, 98% Aldrich), est ajoutée goutte à goutte à la solution. Après 1h d'agitation modéré, le gel de silice obtenu lors de la réaction de polycondensation est versé dans une gaine en téflon laquelle est scellée dans un autoclave, dans le but de poursuivre la formation des parois et favoriser l'arrangement hexagonal de ses canaux. La solution subira un traitement hydrothermal à 80°C pendant 24h. Le gel obtenu après traitement sera placé dans une cartouche en cellulose, ensuite extrait à l'éthanol pendant 30 heures au moyen d'un appareillage Soxhlet afin d'y enlever les molécules du surfactant. Ces dernières seront entraînées par l'éthanol chauffé percolant à travers la cartouche. L'extraction des molécules de surfactant conduit à l'obtention d'un matériau mésoporeux [2]. Le produit obtenu sera séché et ensuite calciné à 550°C pendant 12 heures sous azote, pour dégrader les molécules de surfactant résiduelles, puis pendant 6 heures sous oxygène de manière à éliminer les résidus carbonés de la première étape sous forme d'eau et de dioxyde de carbone (figure II-1).

Ce protocole de synthèse permet d'obtenir des matériaux mésoporeux CMI-1 conventionnels. La variation de certains paramètres de synthèse comme le pH, le temps et la température du traitement hydrothermal ou encore le rapport surfactant/source de silice,

permet également la conception de matériaux CMI-1 mais aux propriétés texturales, structurales et morphologiques différentes des matériaux CMI-1 conventionnels [1].

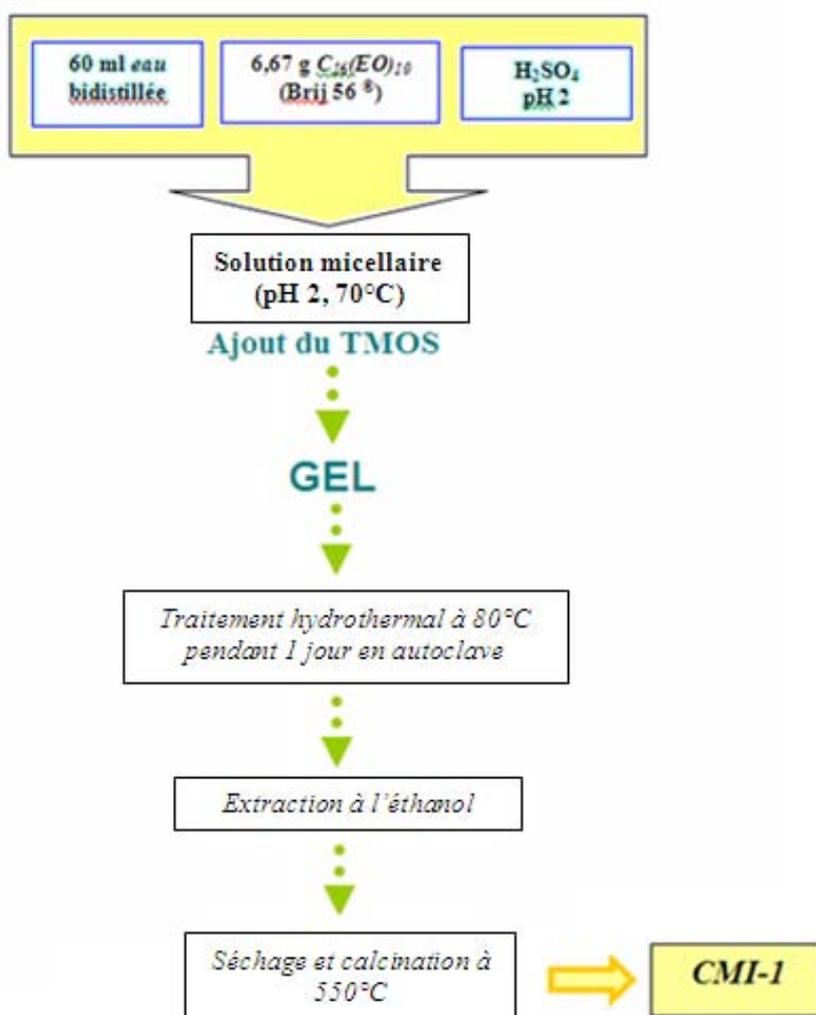


Figure II.1 : Protocole de synthèse des matériaux CMI-1 conventionnels [1]

II-1-2 Synthèse des matrices mésoporeuses organosilicés PMO

Un mode opératoire concernant l'éthylène [3] a été adapté pour le groupe phénylène avec un certain succès puisque les matériaux obtenus étaient organisés. Dans un second temps, des protocoles de synthèse ont finalement pu être trouvés [4,5].

Le protocole adopté est celui décrit par Burleigh et ses collaborateurs. Une solution aqueuse acide est préparée en ajoutant 13,1 ml d'HCl 37 % à 186,9 ml d'eau désionisée. 4,0 g de surfactant Brij 76 ($C_{18}H_{37}(OCH_2CH_2)_{10}OH$) sont ensuite ajoutés par fraction à cette solution sous agitation de 250 rpm. Le mélange est alors recouvert et chauffé à 50° C durant 12 h. 11,27 g de 1,4-bis(triéthoxysilyl) benzène (**BTEB**) sont ajoutés à la solution claire obtenue. Ce mélange de synthèse est d'abord agité pendant 12 h à 50°C, puis transféré dans une gaine en téflon scellé dans un autoclave pour y subir un traitement hydrothermal de 24 h à

90°C. Le solide formé est récupéré par filtration sous vide et séché à température ambiante. Finalement, la poudre obtenue est extraite à l'éthanol au moyen d'un appareil Soxhlet pour éliminer le surfactant. Cette extraction s'étend sur une période de 30 h avec renouvellement de l'éthanol après 6 h. le matériau PMO phénylène ponté est finalement obtenu et séché avant toute manipulation pour éliminer d'éventuelles traces d'éthanol ou d'eau. Tout ce processus expérimental est schématisé à la figure II-2.

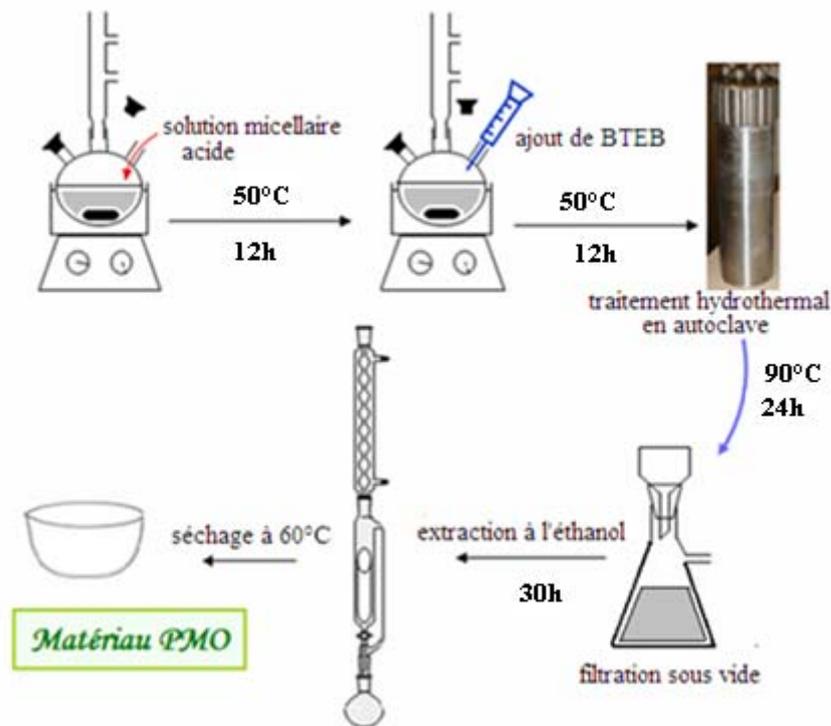


Figure II.2 : Etapes de la synthèse d'un matériau PMO phénylène ponté

II-2 Mode opératoire de la fonctionnalisation des matrices mésoporeuses

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la fonctionnalisation est une étape importante. Elle doit permettre de favoriser l'adsorption du colorant.

Par définition, la fonctionnalisation consiste à modifier la surface du matériau mésoporeux par introduction de nouveaux groupements chimiques pour la rendre plus fonctionnelle. Outre la possibilité de faire varier la taille des pores, le volume poreux et la surface spécifique des matériaux poreux, la fonctionnalisation de matériaux mésoporeux a été utilisée pour de nombreux types d'applications, principalement en catalyse. En effet, l'introduction de groupements chimiques de nature variable fait apparaître de nouvelles propriétés.

La fonctionnalisation post-synthèse [6], préférée à la fonctionnalisation in situ [7,8] qui est moins efficace et plus difficilement mise en oeuvre, a été réalisée suivant un mode opératoire mis au point dans le **laboratoire CMI**. Celui-ci est identique pour les matrices **CMI-1** et **PMO** car celles-ci possèdent des propriétés très similaires.

La fonctionnalisation implique le dégazage préalable du matériau. Celui-ci a pour but de rendre les silanols à la surface du matériau aptes à subir une modification chimique. Les silanols ont une importance capitale dans les réactions de fonctionnalisation car ils serviront de point d'ancrage pour la modification chimique par des alkoxy-silanes. Une partie d'entre eux est engagée dans des ponts hydrogènes avec des molécules d'eau, ce qui a pour conséquence de les rendre moins accessibles à une éventuelle modification chimique. Le dégazage du matériau a donc pour fonction d'évacuer l'eau présente sur la surface silicatée et de libérer de nouveaux sites de réaction en éliminant les ponts hydrogènes entre les silanols eux-mêmes [9]. La figure II.3 présente schématiquement l'effet du dégazage sur la surface du matériau.

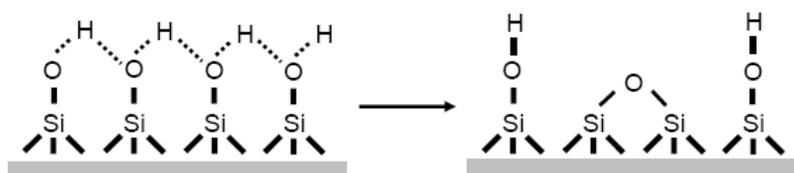


Figure II.3 : Représentation schématique de la libération de nouveaux sites de fonctionnalisation grâce à l'étape de dégazage. Dans le cas présent, deux nouveaux silanols sont libérés.

Néanmoins, cette élimination doit se faire avec précaution et ne doit pas mener à terme à la condensation de tous les silanols en siloxanes, faute de quoi tous les points d'ancrage de la molécule fonctionnalisante seraient supprimés et la réaction ne pourrait avoir lieu.

De manière à ce que de l'eau ne vienne pas se physisorber à nouveau durant la réaction, il est nécessaire de mener celle-ci sous des conditions inertes (atmosphère d'azote) et de veiller à sécher préalablement le solvant (séchage sous CaCl_2 durant 24h).

II-2-1 Mode opératoire de fonctionnalisation des matrices CMI-1

Le protocole de fonctionnalisation post-synthèse des matériaux **CMI-1** utilisé est inspiré de celui de Brunel et ses collaborateurs [10]. Celui-ci implique, tout d'abord, une étape de dégazage de la surface du matériau par un traitement à 80°C pendant 15 heures de

1,5 g de matériaux. Ensuite, sous atmosphère inerte, sont ajoutés, goutte à goutte, 100 ml de toluène sec.. La réaction a été réalisée dans le toluène à reflux (110°C) pendant 12 heures sous agitation modérée. Une fois la température atteinte, on ajoute 20 mmol d'APTES (3-aminopropyl-triéthoxy-silane, >98%, Aldrich) l'agent fonctionnalisant. Ensuite, le matériau est récupéré par filtration et est lavé par Soxhlet au moyen d'un mélange Ether/Dichlorométhane (1 :1) pendant 24h. Ceci afin d'enlever d'une part les produits de la réaction et les réactifs n'ayant pas réagi ou simplement physisorbés à l'intérieur des canaux, et d'autre part le toluène. Le matériau mésoporeux fonctionnalisé obtenu est séché dans une étuve à 60°C. Ainsi le matériau fonctionnalisé sera alors analysé. Le schéma ci-après résume les différentes étapes du mode opératoire (fig. II-4).

Le choix du solvant toluène est pour deux raisons principales ; l'une est qu'il permet de dissoudre tous les réactifs et produits intermédiaires de la réaction, l'autre venant de sa haute température d'ébullition qui permet de le chauffer à 130°C, assurant une cinétique appréciable de la réaction.

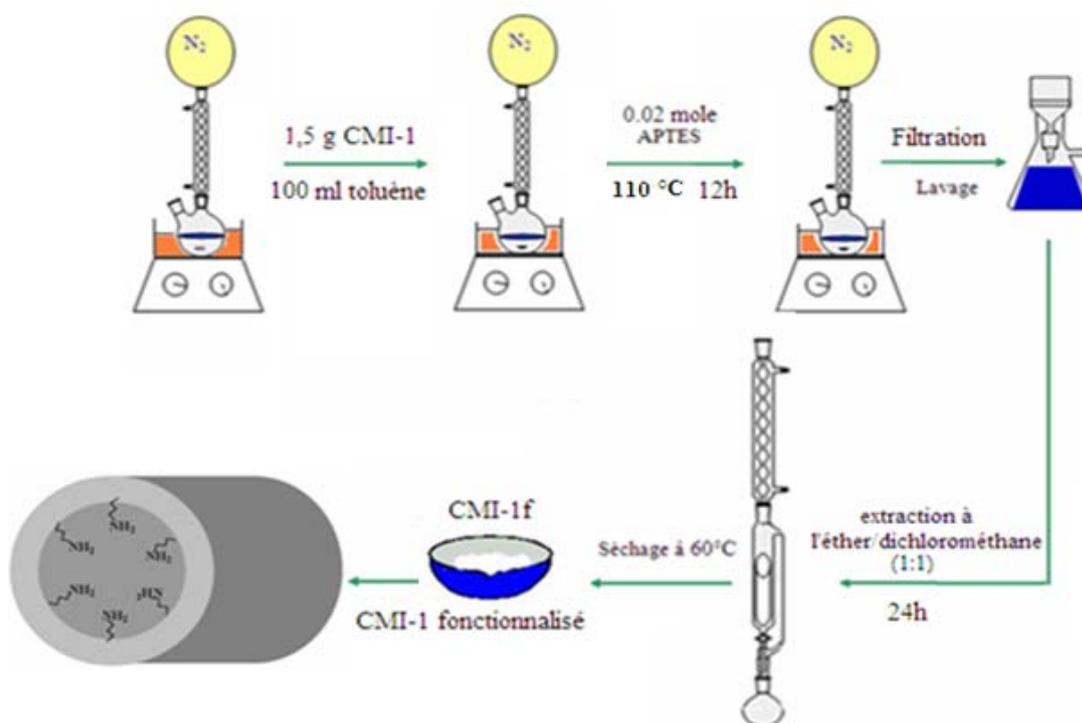


Figure II.4 : Etapes de la synthèse d'un matériau CMI-1 fonctionnalisé (CMI-1f)

II-2-2 Mode opératoire de fonctionnalisation des matrices PMO

Comme la matrice CMI-1, la fonctionnalisation sera basée essentiellement sur la méthode de fonctionnalisation post-synthèse étant donné que celle-ci permet d'obtenir des

matériaux hautement structurés et organisés. Le procédé de fonctionnalisation post-synthèse sera :

tout d'abord, une étape de dégazage de la surface du matériau par un traitement à 80°C pendant 24 heures de 1 g de matériaux. Ensuite, sous atmosphère inerte, sont ajoutés, goutte à goutte, 100 ml de toluène sec et 20 mmol d'APTES (3-aminopropyl-triéthoxy-silane, >98%, Aldrich) l'agent fonctionnalisant. La réaction a été réalisée dans le toluène à reflux (100°C) pendant toute la nuit et sous agitation. Ensuite, le matériau est récupéré par filtration et est lavé par Soxhlet au moyen d'un mélange Ether/Dichlorométhane (1 :1) pendant 20h.

Le matériau mésoporeux fonctionnalisé obtenu est séché dans une étuve à 60°C. Ainsi le matériau fonctionnalisé sera alors analysé. Le schéma ci-après résume les différentes étapes du mode opératoire (fig. II-5).

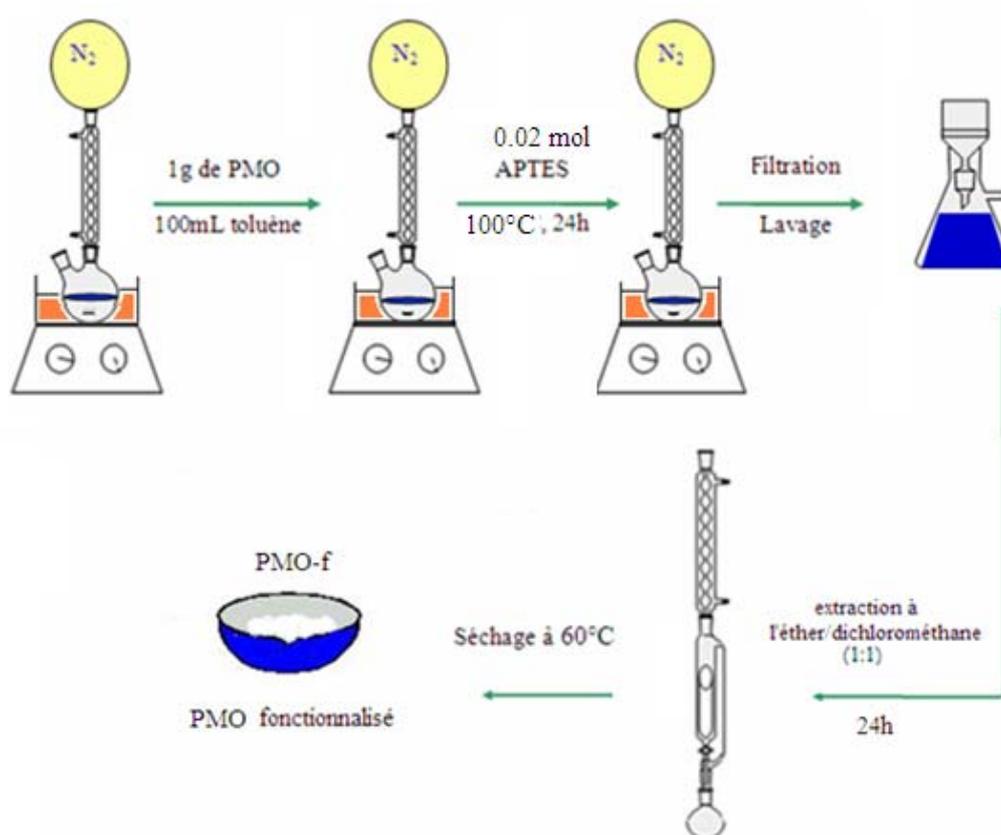


Figure II.5 : Etapes de la synthèse d'un matériau PMO phénylène ponté fonctionnalisé

II-3 Méthodes utilisées pour la caractérisation des matériaux mésoporeux

II-3-1 Caractérisation morphologique

La caractérisation morphologique des matrices mésoporeuses est réalisée par microscopie électronique à balayage (**MEB**). Cette technique donne des informations concernant l'aspect extérieur des matériaux ainsi que la taille des particules. Cette technique qui nous renseigne également sur la taille des particules, consiste à envoyer un faisceau d'électrons, accélérés par une différence de potentiel, qui balaie l'échantillon. Les échantillons ont été au préalable métallisés par une fine pellicule d'or de 20 à 30 nm d'épaisseur, dans un plasma d'argon. Les clichés sont pris sur un microscope *Philips XL20* permettant une résolution jusqu'à 1 μm .

II-3-2 Caractérisation structurale :

Les matériaux mésoporeux peuvent être caractérisés d'un point de vue structural et leur structure hautement ordonnée peut être mise en évidence par deux techniques : la Microscopie Electronique à Transmission (**TEM**) et la Diffraction des Rayons X sur poudres (**DRX**).

- ↪ La **Microscopie Electronique à Transmission (MET)** permet une visualisation directe de l'organisation locale des canaux du matériau. Pour pouvoir observer les matériaux au microscope, il est nécessaire que la matrice subisse un pré-traitement. Pour ce faire, une faible quantité de poudre est introduite dans une gélule remplie de résine époxy. Après polymérisation de cette résine à 60°C, des coupes extrêmement fines sont réalisées à l'aide d'un ultramicrotome et déposées sur des grilles qui sont introduites dans le microscope à l'aide d'un support. L'appareil utilisé est de type Philips Tecnai. Les mesures sont réalisées sous une tension de 100 kV et en utilisant un filament de tungstène.
- ↪ La **Diffraction des Rayons X sur poudres (DRX)** renseigne sur la structure globale du matériau ainsi que sur l'épaisseur des parois. La poudre est introduite dans une coupelle de manière à former une plaquette possédant une surface bien plane. Les mesures sont prises à bas angle (2θ allant de 0,5 à 5 degrés) sur un diffractomètre PANalytical X'Pert PRO.

II-3-3 Caractérisation texturale :

La technique d'adsorption-désorption d'azote (**BET**) donne la taille des pores, leur volume poreux et la surface spécifique du matériau synthétisé.

Afin d'éliminer l'eau adsorbée sur les silanols des matériaux mésoporeux, les échantillons sont dégazés sous vide à une température de 320°C pour les CMI-1 et à une

température de 60°C pour les matrices PMO, pendant une nuit dans des tubes calibrés dont la tare a été mesurée auparavant. Après le dégazage, ces tubes contenant les échantillons sont soigneusement pesés et introduits dans l'appareil. Le Dewar dans lequel seront plongés les tubes lors de la mesure est rempli d'azote liquide afin d'être à la température limite de condensation de l'azote.

Le programme relève le volume d'azote adsorbé pour chaque pression relative pendant l'adsorption et la désorption, fournissant ainsi une isotherme caractéristique du type de matériau. La surface spécifique et le volume poreux sont obtenus à partir de l'équation de Brauner, Emmet et Teller (BET), tandis que la distribution de la taille des pores est obtenue par la dérivation du volume en fonction du diamètre des pores.

L'appareil utilisé pour effectuer ces mesures est de type Micromeritics TriStar 3000.

II-3-4 Caractérisation des fonctions organiques :

La présence de chaînes organiques au sein de la structure des PMO fonctionnalisés et non-fonctionnalisés sera détectée par la spectroscopie **I**nfra**R**ouge à **T**ransformer de **F**ourier (**IRTF**), la spectroscopie de **R**ésonance **M**agnétique **N**ucléaire (**RMN**) ainsi que la **T**hermogravimétrie (**TG**). Des explications détaillées ainsi que la théorie de ces techniques se trouvent en Annexe.

La technique de spectroscopie **I**nfra**R**ouge à **T**ransformer de **F**ourier (**IRTF**) repose sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Ce qui permet l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau grâce à la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques.

La spectroscopie de **R**ésonance **M**agnétique **N**ucléaire (**RMN**) de l'état solide à angle magique donne des renseignements concernant l'environnement chimique des noyaux de carbone (**RMN** ¹³C) ou de silicium (**RMN** ²⁹Si). La **RMN** ¹³C renseigne sur l'environnement des carbones des chaînes organiques intégrées au sein de la charpente de silice et sur la présence éventuelle de traces de surfactant restant dans le matériau. La **RMN** ²⁹Si permet de sonder l'environnement des noyaux de silicium. De plus, elle permet de distinguer les siliciums de surface, des siliciums du réseau (figure I.28) et d'évaluer ainsi leur quantité respective.

Au niveau pratique, environ 50 mg d'échantillon sont placés dans un tube de 7 mm de diamètre présentant un étranglement à la base. Le tube est scellé au niveau de l'étranglement

et est placé dans un rotor RMN ^{13}C ou RMN ^{29}Si (300 ou 400 MHz). Les spectres sont obtenus par un spectromètre de type Bruker MSL400.

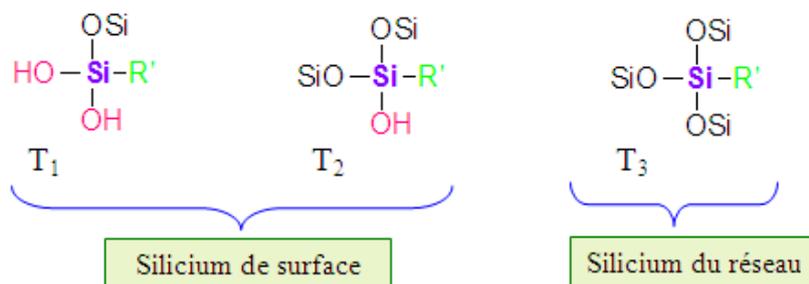


Figure II.6 : Silicium de surface et de réseau rencontrés dans les matériaux.

II-3-5 Thermogravimétrie – Analyse thermique différentielle

L'analyse thermogravimétrique et thermique permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon et l'effet thermique lorsqu'il est soumis à un régime de température. La variation de température allant de 20 à 650°C. Cette technique va donc nous renseigner sur la stabilité thermique des groupes fonctionnels greffés à la surface des matériaux.

L'échantillon est placé dans un creuset en platine et chauffé selon un programme déterminé à l'avance ; la microbalance détermine la perte de masse (et le flux de chaleur associé) en comparant avec une référence en alumine. L'appareil utilisé est de type Setaram TG-DSC 111.

II-4 Application des matrices mésoporeuses dans la sorption du Bleu d'Evans

II-4-1 Colorant Bleu d'Evans

Le Bleu d'Evans, appelée aussi Bleu Direct 53 [11], appartenant à la famille des azoïques possède un poids moléculaire de 960,8 g/mol et une solubilité dans l'eau atteignant 10 g/l. Le bleu d'Evans présente un maximum d'absorbance à la longueur d'onde de 605 nm. La structure développée est représentée dans la Figure II.7

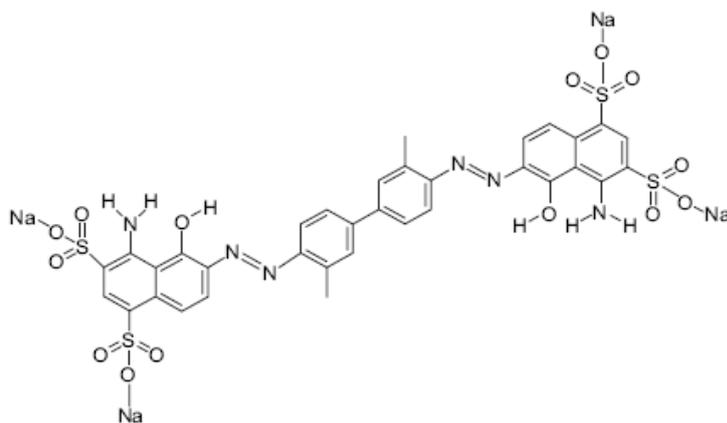


Figure II.7 Structure développée du Bleu d’Evans (Bleu Direct 53)

II-4-2 Méthode utilisée pour déterminer la quantité de colorant adsorbée

La spectroscopie UV

Afin de déterminer le taux de colorant éliminé par l’adsorption sur les différentes matrices, la technique de spectroscopie UV est utilisée. Elle est utilisée en phase liquide. C’est le surnageant récolté après centrifugation des solutions qui est analysé. La concentration en colorant résiduaire du surnageant (C_e) est alors soustraite de la concentration initiale (C_0) mise en solution pour obtenir la quantité de colorant adsorbée sur la matrice. Mais avant de pouvoir doser la concentration en colorant, il faut au préalable établir une droite de calibration ; c'est-à-dire une droite représentant l’absorbance, à une longueur d’onde fixée (605 nm pour le Bleu d’evans), de la solution en fonction de concentrations connues en Bleu d’evans.

II-4-3 Etude cinétique de sorption du Bleu d’Evans

Dans notre travail nous nous sommes intéressés à l’étude de la sorption du colorant organique et anionique, en l’occurrence “ Bleu d’Evans” sur les différents matériaux mésoporeux que nous avons synthétisés, à savoir les CMI-1 et PMO. Le suivi de la décoloration des solutions aqueuses du colorant par nos matériaux a été effectué par spectrophotométrie d’absorption moléculaire UV/Visible. Cette étude nous a permis de comparer leur efficacité avec les HDL.

Mode opératoire :

La détermination de la cinétique de sorption du colorant sur les matériaux synthétisés a été effectuée en dispersant 250 mg de matériau dans une suspension contenant 100 ml de solution aqueuse de colorant de concentration initiale (C_i) égale à 100 mg/l. La suspension est mise sous agitation vigoureuse et constante. On procède à des prélèvements de 5 ml et V (ml) est le volume de la solution pendant des temps de contact allant de 2 à 240 minutes à température ambiante. Un fois terminé, le surnageant est séparé par centrifugation (6500 tr/mn pendant 10 mn), dilué et la concentration résiduelle en colorant dans le surnageant est déterminée par UV-Visible à une longueur d'onde maximum : $\lambda_{\max} = 605\text{nm}$. Les taux d'élimination (R%) du colorant sont déduits par la formule :

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100$$

avec C_0 et C_e les concentrations initial et d'équilibre ou résiduelle (mg/L) de la solution du colorant, respectivement.

Les quantités du colorant résiduelles par unité de masse du solide exprimées en milligramme de colorant par gramme du matériau est noté $x/m = q_t$ (mg/g) à l'instant t (mn) sont calculées en utilisant l'équation suivante:

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m}$$

Avec m (g) est la masse de l'adsorbant et V (ml) est le volume de la solution

II-4-4 Modèles cinétiques

Afin d'examiner le mécanisme du processus d'adsorption du colorant sur notre matériau, des modèles cinétiques sont souvent appliqués pour l'analyse des résultats expérimentaux, telles que l'équation de Lagergren du pseudo-premier ordre, ou l'équation de Ho et Mckay du pseudo-second ordre (Voir Partie A, Chapitre III section III.6) [12-16].

II-4-4-1 modèle cinétique du pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre est souvent formulé par l'équation de Lagergren de la forme [17] :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$$

Voir Partie A, Chapitre III section III.6

II-4-4-2 modèle cinétique du pseudo-second ordre

Ce modèle peut être exprimé par une équation de la forme suivante [18] :

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

Dont la forme linéaire :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

q_e et q_t : représentent les quantités adsorbées (mg / g) du soluté par unité de masse de l'adsorbant respectivement à l'équilibre et au temps t .

k_2 : constante de vitesse d'adsorption du pseudo-second ordre (g/mg⁻¹.mn⁻¹).

Le tracé de la courbe $\frac{t}{q_t} = f(t)$ donne une droite de pente ($1/q_e$) et l'ordonnée à l'origine

$\frac{1}{k_2 q_e^2}$. ces valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente k_2 et

quantité adsorbée du soluté par unité de masse de l'adsorbant à la saturation q_e .

II-4-5 Diffusion intra particulaire de molécule du soluté dans le solide

La cinétique de diffusion intra particulaire est exprimée par la relation de Weber et Morris [19,20], elle est de la forme suivante :

$$q_t = k_{diff} \times \sqrt{t}$$

où q_t représente le quantité adsorbée (mg / g) du soluté par unité de masse de l'adsorbant au temps t ; k_{diff} (mg/g.mn^{-0.5}), la constante de vitesse de diffusion intra particulaire ; t : temps de contact (min).

Le tracé de la courbe $q_t = f(t^{0.5})$ présente généralement deux parties dont une partie qui est linéaire. Cette dernière traduit l'étape de la diffusion intra particulaire [19,20].

II-4-6 Isotherme de sorption du Bleu d'Evans

Mode opératoire

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées à température ambiante, en dispersant une quantité des matériaux de 50 mg dans les solutions du Bleu d'Evans à des concentrations initiales variant de 50 jusqu'à 500 mg/l. les suspensions sont mis sous agitation vigoureuse

durant toute la nuit. Après un temps d'équilibre, les solutions sont centrifugées et surnageants sont dosés par spectrophotométrie UV à la longueur d'onde maximum de 605 nm.

Voir Partie A, Chapitre III

Références

- [1] J.L. Blin, A. Léonard, B.L. Su, *Chem. Mater.* 13 (2001) 3542.
- [2] R. Richer, L. Mercier, *Chem. Commun.*, 1775, 1998.
- [3] T. Ren, X. Zhang, J. Suo, *Microporous Mesoporous Mater.*, 54 (2002), 139.
- [4] M.A. Wahab, I. Kim, Chang-Sik Ha, *J. Solid State Chem.*, 177 (2004), 3439.
- [5] M.C. Burleigh, S. Jayasundera, M.S. Spector, C.W. Thomas, M.A. Markowitz, B.P. Gaber, *Chem. Mater.*, 16 (2004), 3.
- [6] J.D. Macquaire, D.B. Jackson, J.E.G. Mdoe, J.H. Clarck, *New J. Chem.*, 23 (1999) 539.
- [7] S.L. Burkett, S.D. Sims, S. Mann, *Chem. Commun.*, 1367,(1996).
- [8] J.D. Macquaire, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.*, 1961,(1996).
- [9] H. Landmesser, H. Kosslick, W. Storek, R. Fricke, *Solid State Ionics*, 101, 271, 1997.
- [10] D. Brunel, *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, 27, 329
- [11] Bin Hussein M., HjYahaya A., Lai Mee P., *Dyes and pigments* 63 (2004) 135-140
- [12] M. Badredine, A. Legrouri, A. Barroug, A. Roy, J.P. Bess, *Materials Letters*, 38 (1999) 391-395.
- [13] Y.Seida, Y. Nakano, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 34 (2001) 906-911.
- [14] R.L. Goswamee, P. Sengupta, K.G. Bhattacharyya, D.K. Dutta, *Applied Clay Science*, 13 (1998) 21-34.
- [15] E.L. Crepaldi, P.C. Pavan, B. Valim, *Journal of Materials Chemistry*,10 (2000) 1337-1343.
- [16] F. Kooli, W. Jones, *Inorganic Chemistry*, 34 (1995) 6237-6238.
- [17] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substance, *Handlingar*, Vol. 16 (1998) 1-39.
- [18] Y.S. Ho, G. Mc Kay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451-465.
- [19] Y.Seida, Y. Nakano, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 34 (2001) 906-911.
- [20] R.L. Goswamee, P. Sengupta, K.G. Bhattacharyya, D.K. Dutta, *Applied Clay Science*, 13 (1998) 21-34.

CHAPITRE III.

Caractérisation des matrices mésoporeuses :

CMI-1 et PMO

III-1 Matrice mésoporeuse CMI-1

Le protocole de synthèse de ces matériaux mésoporeux est décrit dans le chapitre précédent : la partie expérimentale section II-1-1 Dans ce chapitre seront présentées les caractéristiques finales des matrices mésoporeuses synthétisées. Ils ont été caractérisés d'un point de vue morphologique, structural et textural.

III-1-1 Caractérisation morphologique

La caractérisation morphologique est réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) (voir annexe). Celui-ci permet la visualisation directe des morphologies du matériau. Celles-ci pour un CMI-1 peuvent être sphériques, gyroïdales, en forme de donuts, toroïdales ou sous forme de vers.

La morphologie des matériaux CMI-1 est représentée à la figure III.1. Les images en microscopie électronique à balayage (SEM) montrent la présence de particules de formes sphériques, gyroïdales, ou toroïdales de taille jusqu'à 5 μm .

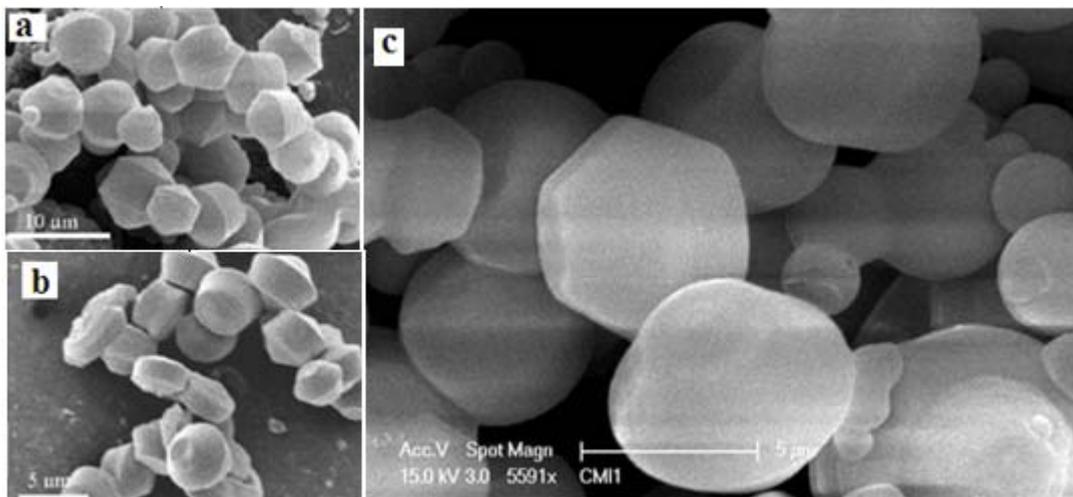


Figure III.1 : Micrographies MEB d'un matériau CMI-1(a,b,c)

III-1-2 Caractérisation structurale

III-1-2-1 Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Les micrographies prises en microscopie électronique à transmission (MET) mettent en évidence localement l'arrangement hexagonal de leurs canaux unidirectionnels. Les coupes transversales (canaux en nid d'abeille: **a**) et longitudinales (canaux rectilignes : **a** et

parallèles : **b**) reflètent la haute organisation de ces matériaux mésoporeux (Figure III.2). En effet, ceci est confirmé par DRX à bas angle.

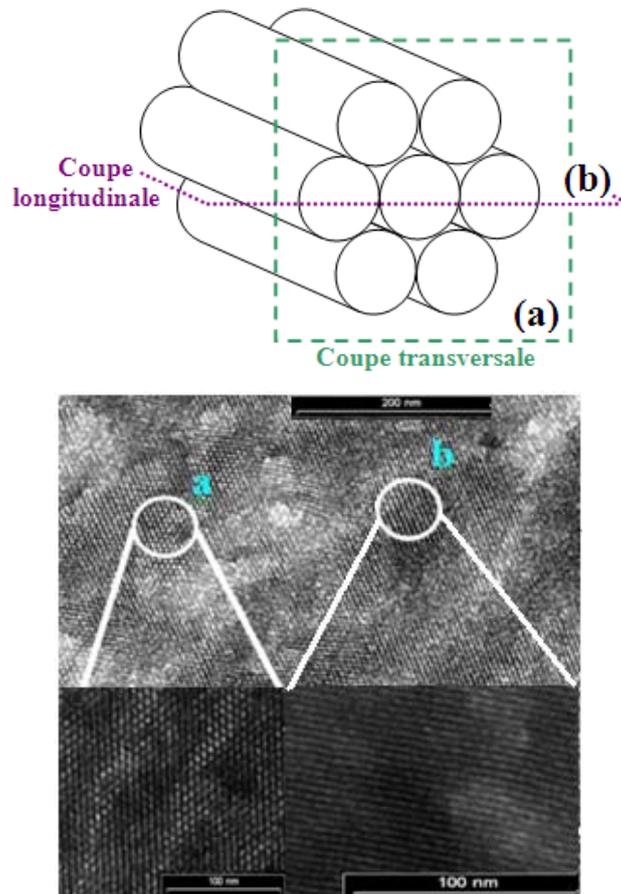


Figure III.2 : Micrographies MET, coupe transversale (a) et longitudinale (b) du matériau CMI-1

III-1-2-2 Diffraction des Rayons X (DRX)

Parallèlement à l'observation des matériaux par MET, nous avons réalisé une diffraction de rayons X de poudres sur les matériaux CMI-1. Les échantillons synthétisés ont été analysés par diffraction des rayons X aux hauts angles. Les diffractogrammes sur poudres présentent deux larges bosses à 15-35 degrés 2θ (Figure III.3), ce qui témoigne que les parois de ces matériaux silicatés ne présentent pas de caractère cristallin. Cependant, la disposition régulière des canaux engendre une diffraction des rayons X aux bas angles [1] due à l'organisation à longue distance, comme le montre le diffractogramme du matériau CMI-1 repris à la figure III.4. Ce diffractogramme de rayons X obtenu indique la présence de trois pics de diffraction dans la zone d'angles allant de 1 à $3,5^\circ$ (2θ). Le d_{100} caractéristique de la répétition d'une taille de pores homogènes sur tout le matériau et les pics secondaires d_{110} et

d_{200} témoignant de la présence d'une structure hexagonale (Figure III.4). Le premier pic (100) apparaît à un angle ($1,65^\circ$), et par conséquent présente un paramètre de maille a_0 (**6,18 nm**).

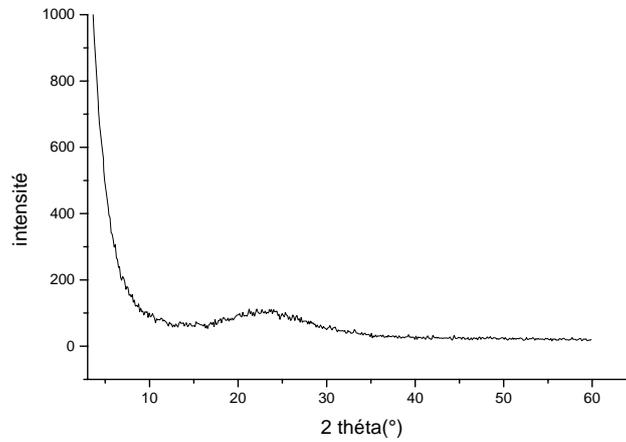


Figure III.3 : Diffractogramme RX d'un matériau CMI-1 aux hauts angles

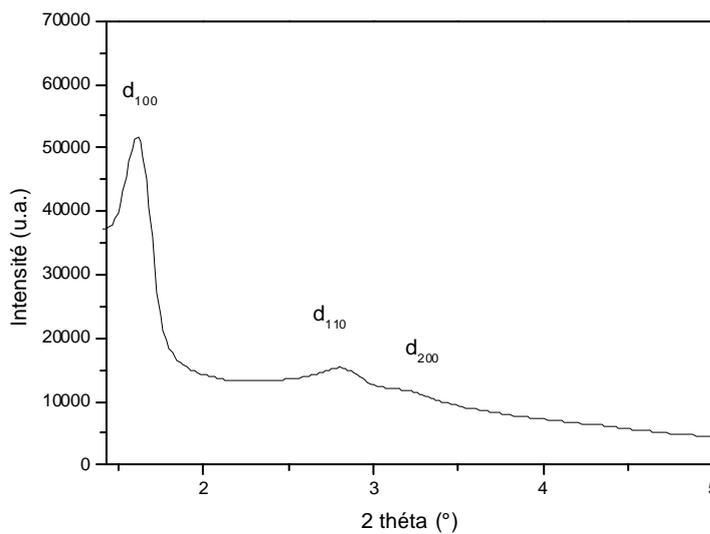


Figure III.4 : Diffractogramme RX d'un matériau CMI-1 aux bas angles

Après indexation des trois pics observés et grâce à la formule de Bragg ($2d \sin\theta = n\lambda$), nous pouvons déterminer les valeurs de d , distances inter-réticulaires. Or, dans le cas d'une maille hexagonale bidimensionnelle, ces distances réticulaires peuvent être mises en relation avec le paramètre de maille a_0 , la distance qui sépare le centre de deux pores, selon la formule (1) (voir annexes):

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk)}} \quad (1)$$

A partir de la distance d_{100} , le paramètre de maille peut être calculé par la formule (2) :

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

Celle-ci est par ailleurs aisément vérifiable par un calcul trigonométrique sur la figure III.5 schématisant une coupe perpendiculaire à l'axe des canaux cylindriques.

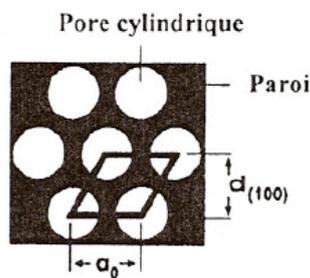


Figure III.5 : Relation entre la valeur d_{100} et le paramètre de maille a_0 .

Ce paramètre de maille est d'autant plus intéressant qu'il correspond à la somme du diamètre poreux et de l'épaisseur des parois séparant deux canaux adjacents (Figure III.5).

En soustrayant la taille des pores (déterminée par l'adsorption-désorption d'azote) du paramètre de maille, il est aisé de calculer l'épaisseur des parois.

III-1-3 Caractérisation texturale de ces matériaux

Les propriétés texturales du matériau mésoporeux CMI-1 (la surface spécifique et le volume poreux) seront obtenues par la technique d'adsorption-désorption d'azote (BET : théorie de Brunauer, Emmett et Teller) [2]. La valeur de la taille de pores sera, quant à elle, estimée par la méthode Barret-Joyner-Halenda (BJH) [3] (voir annexe).

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote du matériau CMI-1 synthétisé est de type IV, caractéristique des matériaux mésoporeux selon la classification de l'IUPAC (Figure III.6). Sur l'isotherme quatre phénomènes sont clairement identifiables, à savoir la formation de la monocouche de Langmuir (a), le saut de condensation capillaire pour des pressions relatives proches de 0,5 (b), un plateau de saturation des mésopores aux plus hautes

pressions relatives (c) et enfin l'hystérésis (d). Le saut de condensation capillaire abrupt de cette isotherme témoigne de la bonne homogénéité de la taille des pores. Plus la saturation a lieu pour des pressions relatives élevées, plus la taille de pores est importante. La faible variation de volume adsorbé aux pressions relatives importantes, permet de conclure que la surface externe est très faible par rapport à la surface totale, et qu'il n'existe presque pas de porosités interparticulaires [4].

En effet, la distribution de taille de pores, obtenue par la méthode BJH est étroite et centrée sur **2,8 nm**. La surface spécifique du matériau vaut **1078 m²/g** et son volume poreux **0,8 cm³/g**. L'épaisseur des parois dont il a été question dans le paragraphe précédent a été obtenue en retranchant ce diamètre poreux (2,8 nm) à la valeur du paramètre de maille (6,18 nm). L'épaisseur des parois obtenue pour ce type de matériau est de **3,38 nm**.

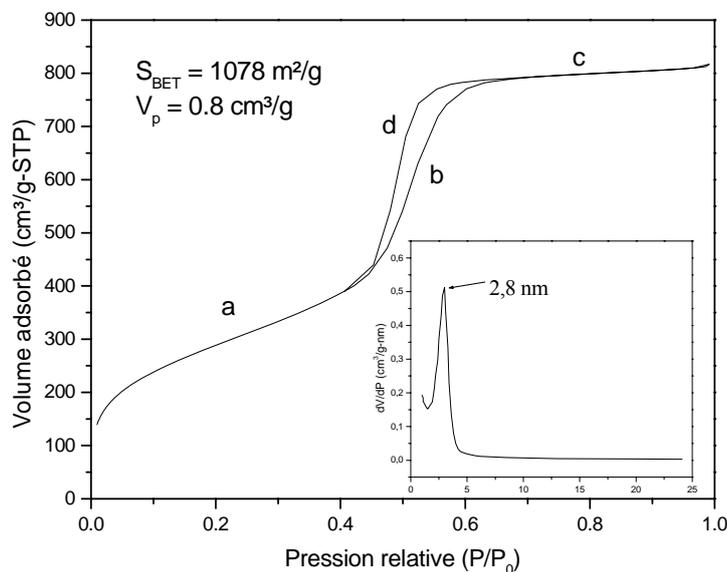


Figure III.6 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote et distribution des tailles de pores du matériau CMI-1

III-1-4 Caractérisation par Spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier

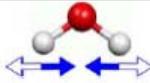
La spectroscopie IR permet de déterminer les différents types de liaisons chimiques que renferme le matériau analysé. Nous présentons le spectre Infra-rouge de la matrice CMI1 (figure III.7). L'assignement des pics est présenté sur le graphe du matériau CMI-1(figure III.7). La bande très intense située entre 1000 et 1300 cm⁻¹ regroupe les élongations asymétriques des liaisons Si-O-Si qui forment le réseau du matériau, tandis que les élongations symétriques de ces liaisons sont centrées autour de 815 cm⁻¹. La bande

d'absorption à 965cm^{-1} est attribuée quant à elle aux élongations symétriques des liaisons silicium – oxygène des silanols [5]. La large bande entre 3280 et 3500cm^{-1} a été attribuée à la vibration des liaisons O-H de l'eau physisorbée, ainsi qu'aux silanols formant des ponts hydrogènes, entre eux ou avec des molécules d'eau (figure III.8). Ces molécules d'eau sont la cause de la bande d'absorption à 1634cm^{-1} (déformation angulaire).

La bande d'absorption à 3752cm^{-1} correspond à l'élongation asymétrique de la liaison SiO-H des silanols libres présents à la surface des matériaux et qui ne sont en interaction ni avec un autre groupement silanol, ni avec l'eau physisorbée sur les parois.

Le tableau III.1 résume l'attribution des bandes d'absorption présentes sur le spectre infra-rouge du matériau CMI-1.

Tableau III.1 : Attribution des bandes d'absorption présentées par la matrice CMI-1 [6,7]

| Nombre d'ondes d'absorption (cm^{-1}) | Attribution |
|--|---|
| 815 | Elongations symétriques Si-O-Si  |
| 965 | Elongations symétriques Si-OH |
| 1000-1300 | Elongations asymétriques Si-O-Si  |
| 1634 | Déformation angulaire H-O-H  |
| 3280-3500 | Elongations symétriques SiO-H , asymétriques de H-O-H , symétriques et asymétriques de SiO-H impliqués dans des ponts H avec l'eau et les autres silanols. |
| 3752 | Elongations asymétriques SiO-H libres |

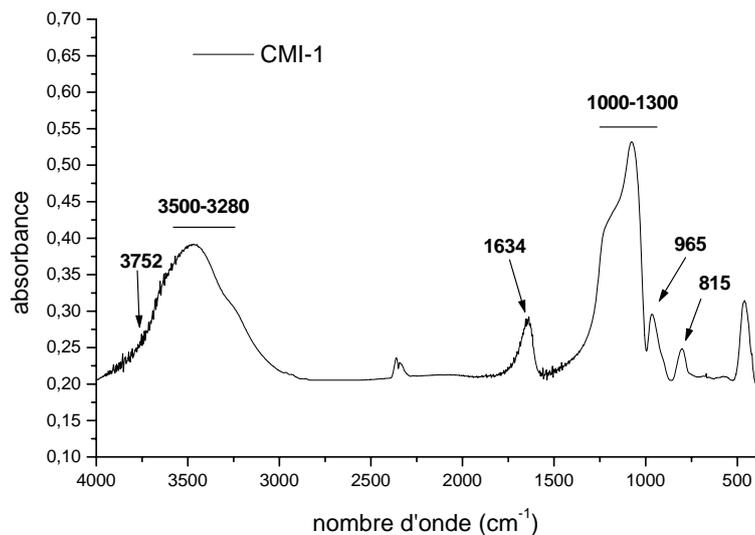


Figure III.7 : Spectre Infra-Rouge du matériau CMI-1 en pastille KBr

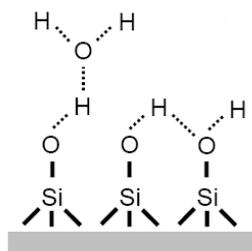


Figure III.8 : Les vibrations des liaisons O-H des silanols en interactions avec d'autres silanols ou avec des molécules d'eau engendrant une large bande d'absorption entre 3000 et 3700 cm^{-1} .

Les résultats de la spectroscopie IR permettent donc de comprendre l'étape de dégazage préalable à la fonctionnalisation (section II.2 du chapitre précédent). Effectivement, beaucoup de silanols sont engagés dans des ponts H avec l'eau physisorbée dans le matériau, les rendant moins accessibles pour toute modification chimique. L'étape de dégazage permet de libérer ces points d'ancrage indispensables.

III-1-5 Caractérisation du réseau par la RMN ^{29}Si

Les atomes de silicium d'un matériau mésoporeux silicaté peuvent se trouver dans trois types d'environnements chimiques différents : les atomes de silicium qui forment le

réseau, en conformation tétraédrique (que l'on nomme Q₄) et les atomes de silicium de surface qui peuvent porter un ou deux groupements hydroxyles (respectivement Q₃ et Q₂) [8].

L'analyse RMN ²⁹Si du matériau CMI-1 (Figure III.9) est la caractérisation de l'environnement chimique des atomes formant le réseau. Celle-ci fait apparaître trois signaux [9], dont les attributions sont reportées dans le tableau III.2.

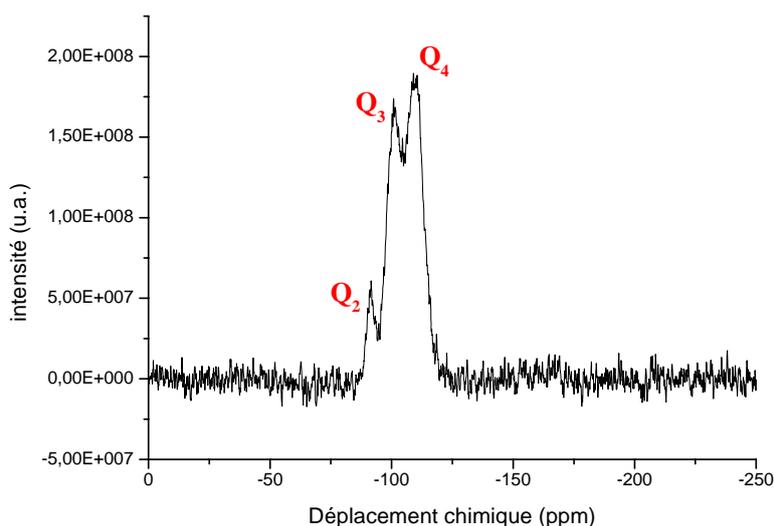


Figure III.9 : Spectre RMN ²⁹Si d'un matériau CMI-1

Tableau III.2 : Attribution des différents pics en RMN ²⁹Si du matériau CMI-1

| | Q₄ | Q₃ | Q₂ |
|----------------------------|--|---|--|
| Attributions | $\begin{array}{c} \text{OSi} \\ \\ \text{SiO}-\text{Si}-\text{OSi} \\ \\ \text{OSi} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{OSi} \\ \\ \text{SiO}-\text{Si}-\text{OSi} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{OSi} \\ \\ \text{HO}-\text{Si}-\text{OSi} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ |
| Déplacement chimique (ppm) | -110 | -100 | -90 |

Cette analyse spectroscopique montre clairement que l'espèce **Q₄** est majoritaire (intensité importante) indiquant que le taux de polycondensation au sein du réseau est élevé. La surface du matériau, quant à elle, présente une quantité non négligeable de silanols (δ : -100 ppm, signal **Q₃**) et en moindre quantité de silanols géminés (δ : -90 ppm, signal **Q₂**). En effet, ces fonctions pourront, établir des interactions de type ponts H avec le polluant.

III-1-6 Caractérisation par thermogravimétrie

La figure III.10 représente la perte de masse de l'échantillon CMI-1 en fonction de la température (en bleu), ainsi que sa dérivée première par rapport à la température (en vert) et l'échange thermique qui en découle (en rouge). La courbe TG du matériau CMI-1 montre une perte de masse nettement marquée à une température allant de 20 à 110°C. L'augmentation de température provoque une agitation thermique croissante des molécules d'eau retenues à la surface par ponts hydrogènes. Les ponts hydrogènes cédant, l'évaporation de l'eau a lieu, ce qui génère une perte de masse d'environ 4 %. L'effet endothermique observé confirme la désorption de l'eau du matériau.

De 110 à 500°C, une perte de masse progressive est observée. Ce phénomène est attribué à la déhydroxylation des silanols, qui se condensent et engendrent la formation des liaisons siloxanes. Cette constatation a déterminé le choix de la température de dégazage préalable à la fonctionnalisation, puisqu'à 110°C toute l'eau physisorbée a quitté le matériau et la condensation des silanols n'est pas encore engagée, ce qui nous assure de profiter d'un maximum d'entre eux pour la réaction.

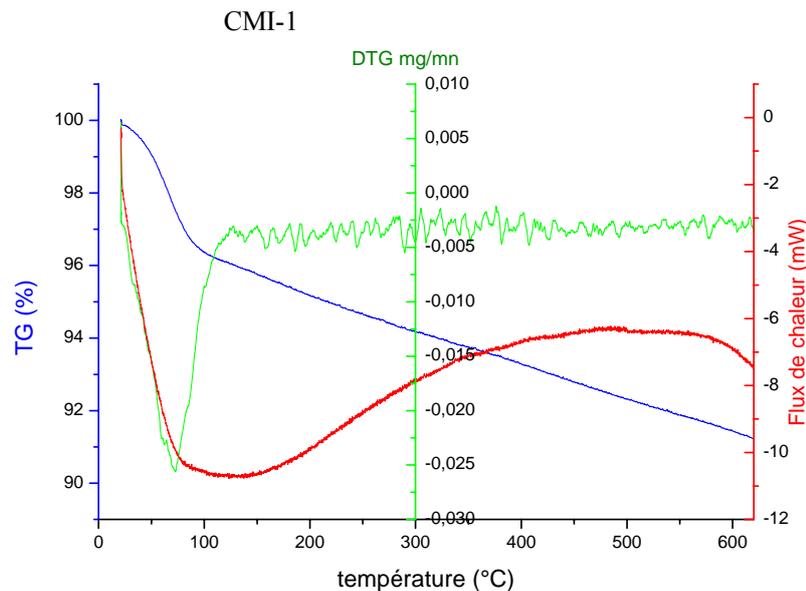


Figure III.10 : Analyse thermogravimétrique du matériau CMI-1

III-2 Matrice mésoporeuse organosilicée PMO

Le protocole de synthèse de ces matériaux mésoporeux organosilicés est décrit dans le chapitre précédent (II): la partie expérimentale section II.1.2. Dans ce chapitre seront présentées les caractéristiques finales des matrices mésoporeuses synthétisées. Ils ont été caractérisés d'un point de vue morphologique, structural et textural.

III-2-1 Caractérisation morphologique

Selon cette synthèse, Les morphologies observées à la figure III.11 sont typiques des matériaux PMO phénylène pontés, à savoir des toroïdes et des gyroïdes que l'on retrouve aussi chez les matériaux CMI-1. Ces particules possèdent une taille d'environ 5 à 10 μm .

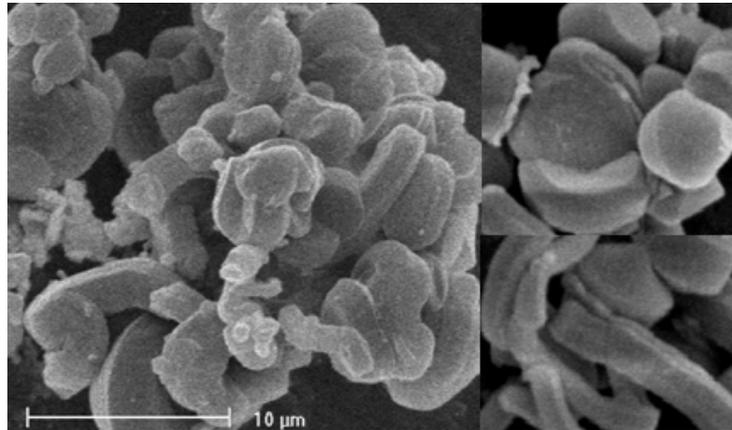


Figure III.11 : Micrographies SEM d'un matériau PMO phénylène ponté.

III-2-2 Caractérisation structurale :

III-2-2-1 Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Sur les micrographies obtenues par microscopie électronique à transmission, l'arrangement des canaux du matériau est observé. Selon une coupe longitudinale, les canaux sont rectilignes et parallèles (figure III.12).

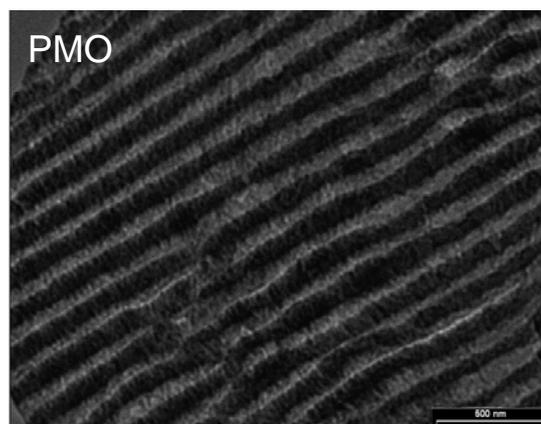


Figure III.12 : Micrographies TEM d'un matériau PMO phénylène-ponté

III-2-2-2 Diffraction des Rayons X (DRX)

L'étude de la structure globale du matériau ainsi que le calcul de l'épaisseur des parois sont obtenues par la diffraction des rayons X à bas angles. L'épaisseur des parois est calculée via le paramètre de maille a_0 dont les formules sont décrites dans l'annexe section II au point 2.2. Sur la figure III.13, le diffractogramme présente trois pics bien visibles dans une zone d'angles variant de 1° à $3,3^\circ$. Ces pics peuvent être indexés selon les indices de Miller 100, 110 et 200 et caractéristiques d'une phase hexagonale. Le pic intense en 100 correspond à la réflexion primaire et témoigne de l'homogénéité de la taille des pores, quant à la présence de réflexions secondaires, celles-ci mettent en évidence une symétrie hexagonale dans l'arrangement des canaux.

Le pic correspondant au plan réticulaire 100 apparaît à un angle $2\theta = 1,51^\circ$. La loi de Bragg nous permet de calculer la distance entre deux plans réticulaires d_{100} , le paramètre de maille a_0 peut ainsi être obtenu. Ces calculs sont détaillés dans l'annexes section II.2.2. Une valeur de a_0 égale à **6,77 nm** a été déterminée pour ce matériau. Le paramètre de maille a_0 correspond à la distance entre deux centres de pores voisins, soit à la somme de l'épaisseur de la paroi et du diamètre d'un pore. La valeur du diamètre poreux est fournie par la technique d'adsorption-désorption d'azote (BET).

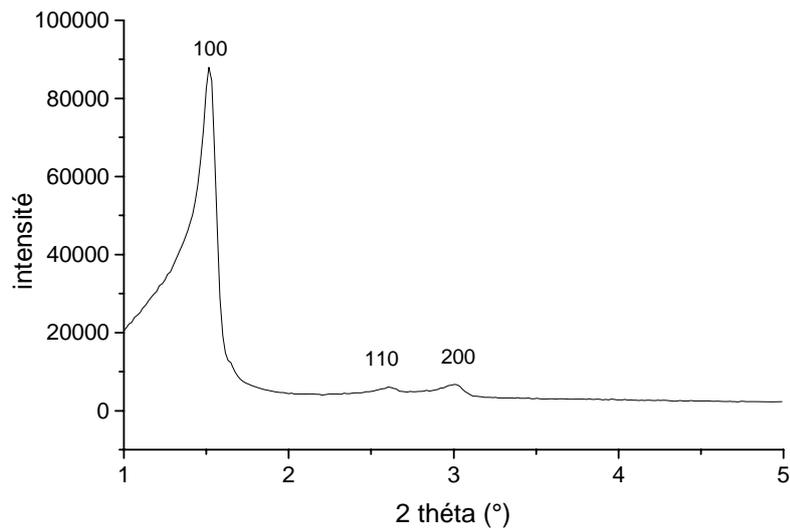


Figure III.13 : Diffractogramme du matériau PMO phénylène-ponté.

III-2-3 Caractérisation texturale :

La technique d'adsorption-désorption d'azote (BET) permet d'obtenir une courbe présentant l'allure typique d'une isotherme de type IV, caractéristique des matériaux mésoporeux (figure III.14A). Les trois régions de la courbe expliquées par la théorie BET sont visibles : aux faibles pressions relatives, il y a formation d'une monocouche. A partir d'une pression relative de 0,4 a lieu la condensation capillaire et aux pressions relatives élevées, il y a saturation.

L'équation BET permet de calculer la surface spécifique du matériau PMO. Celle-ci s'élève à **819 m²/g**. Le calcul du volume poreux fournit une valeur de **0,7 cm³/g**. La distribution de taille des pores représentée à la figure III.14B, est centrée sur la valeur de **3,4 nm**. Rappelons que plus cette distribution est étroite, plus l'uniformité des diamètres poreux est grande. Ceci peut être mis en évidence par l'observation de la verticalité du saut de condensation capillaire de la figure III.14A. L'épaisseur des parois dont il a été question dans le paragraphe précédent a été obtenue en retranchant ce diamètre poreux (3,4 nm) à la valeur du paramètre de maille (**6,77 nm**). L'épaisseur des parois obtenue pour ce type de matériau est de **3,37 nm**.

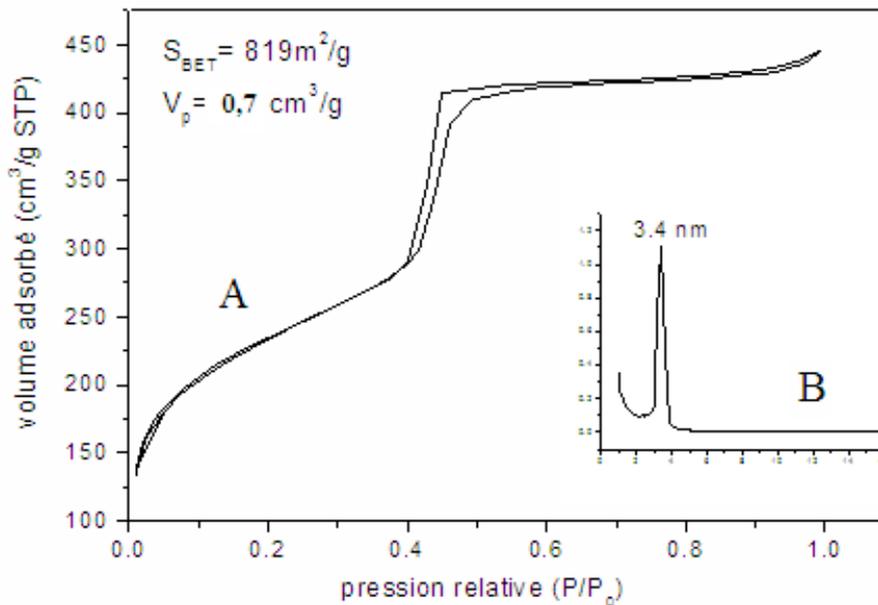


Figure III.14 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution de la taille des pores (B) d'un matériau PMO phénylène-ponté.

III-2-4 Caractérisation des chaînes organiques

Le spectre IR obtenu est présenté à la figure III.15 et les diverses fréquences de vibration identifiables sont rassemblées dans le tableau III.3.

Les pics à 650, 774 et 915 ainsi que les larges bandes comprises entre 1000 et 1300 cm^{-1} et entre 3150 et 3740 cm^{-1} confirment que le matériau synthétisé est bien formé de liens Si-C, Si-O-Si et de groupements silanols comme il est montré au tableau III.3.

La présence du groupement phénylène au sein du matériau PMO est prouvée par l'apparition des pics de vibration caractéristiques des cycles aromatiques. En effet, les élongations asymétriques (3060 cm^{-1}) et symétriques (3010 cm^{-1}) sont attribuées aux quatre liaisons C-H du phénylène ; la zone de nombres d'onde de faible intensité comprise entre 1650 et 2000 cm^{-1} est propre aux bandes de combinaison et aux harmoniques des hydrocarbures aromatiques, et les vibrations à 1495, 1530 et 1600 cm^{-1} sont celles des élongations C=C du cycle. Les vibrations d'élongations (2854 et 2930 cm^{-1}) et de déformations (1381 et 1460 cm^{-1}) des liaisons C(sp³)-H indiquent vraisemblablement que des molécules de surfactant ou d'éthanol sont adsorbées à la surface du matériau PMO. L'absorption du rayonnement IR à 1630 cm^{-1} montre quant à lui la présence de molécules d'eau physisorbées à la surface de la matrice.

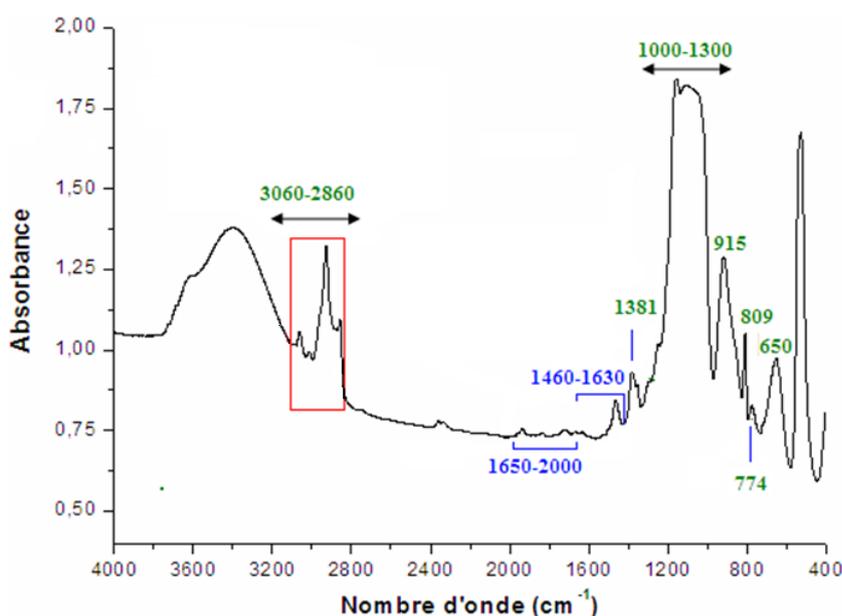


Figure III.15 : Spectre IR du matériau PMO phénylène-ponté.

Tableau III.3 : Attribution des différents pics d'absorption d'un PMO phénylène-ponté.

| Fréquences des vibrations (cm^{-1}) | Attribution |
|--|---|
| 650 | Elongations symétriques Si-C |
| 774 | Elongations asymétriques Si-C |
| 809 | Déformations angulaires C-H du cycle aromatique |
| 915 | Elongations symétriques Si-OH |
| 1000-1300 | Elongations asymétriques Si-O-Si et déformations angulaires Si-O-Si |
| 1381 | Déformations angulaires H-C(sp³)-H hors du plan |
| 1460 | Déformations angulaires H-C(sp³)-H dans le plan (cisaillement) |
| 1495 | Elongations C=C du cycle aromatique |
| 1530 | |
| 1600 | |
| 1630 | Déformations angulaires H-O-H |
| 1650-2000 | Bandes de combinaison et harmoniques |
| 2860 | Elongations symétriques C(sp³)-H |
| 2930 | Elongations asymétriques C(sp³)-H |
| 3010 | Elongations symétriques C-H aromatiques |
| 3060 | Elongations asymétriques C-H aromatiques |
| 3140-3730 | Elongations symétriques et asymétriques SiO-H et vibration d'élongation de H₂O physisorbée |

III-2-5 Caractérisation du réseau par la RMN ²⁹Si

Tout comme le spectre RMN ²⁹Si du matériau CMI-1, trois pics sont identifiables. Le spectre est représenté à la figure III.16. Leur déplacement chimique respectif, leur attribution (T_n : représente l'environnement du silicium, $R'Si(OSi)_n(OH)_{3-n}$ où R' est ici le groupement phénylène) sont rassemblés au tableau III.4. Le pic T_2 est le plus intense, traduisant une forte présence d'atomes de silicium monohydroxylés $\{RSi(OSi)_2(OH)\}$. La

présence importante d'atomes de silicium de type T_2 peut être désavantageuse dû au fait que celle-ci renforce légèrement le caractère hydrophile de la surface du matériau PMO phénylène-ponté. Par conséquent, les interactions avec le colorant, peuvent être peu favorables. Par ailleurs, un nombre élevé de silanols peut renforcer la possibilité de ponts hydrogènes avec la fonction sulfonate du colorant.

La proportion d'atomes de silicium non hydroxylés (T_3) est plus faible. De plus l'absence des signaux au environ de -100 ppm montre qu'aucun atome de silicium n'est lié à quatre atomes d'oxygène $\{Si(OR)_4\}$, démontrant ainsi que les liaisons Si-C sont restées intactes. Sans oublier la présence d'une quantité non négligeable de silanols géminés $\{RSi(OSi)(OH)_2\}$ (T_1) au sein de la structure des PMOs phénylène ponté. On peut conclure alors que la matrice en question présente une certaine hydrophilie par ces groupes hydroxyles polaires.

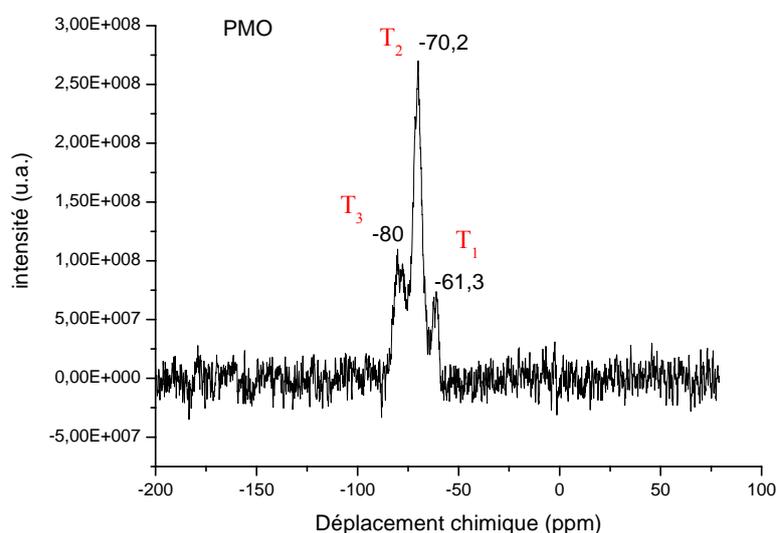


Figure III.16 : Spectre RMN ^{29}Si d'un matériau PMO phénylène-ponté

Tableau III.4 : Attribution des différents pics en RMN ^{29}Si du matériau PMO phénylène-ponté

| T_n | δ (ppm) | δ (ppm) [10] |
|-------|----------------|---------------------|
| T_1 | -61,3 | -61 |
| T_2 | -70,2 | -70 |
| T_3 | -80 | -80 |

III-2-6 Caractérisation par thermogravimétrie

La figure III.17 représente la perte de masse de l'échantillon CMI-1 en fonction de la température (en bleu), ainsi que sa dérivée première par rapport à la température (en vert) et l'échange thermique qui en découle (en rouge). La courbe TG du matériau CMI-1 montre une perte de masse nettement marquée à une température allant de 20 à 190°C. L'augmentation de température provoque une agitation thermique croissante des molécules d'eau retenues à la surface par ponts hydrogènes. Les ponts hydrogènes cédant, l'évaporation de l'eau a lieu. En plus, on peut l'attribuer à la déshydroxylation progressive des silanols de la surface libérant des molécules d'eau, ce qui génère une perte de masse totale d'environ 8 %. Les deux effets endothermiques observés confirment la désorption de l'eau du matériau.

De 190 à 300°C, une perte de masse est observée et est attribuée due à la combustion du surfactant restant et du groupement phényle ponté au sein du réseau et donne une perte de 3 % en masse du matériau.

Une perte de masse progressive est observée jusqu'à 650°C. Ce phénomène est attribué à la déshydroxylation des silanols, qui se condensent et engendrent la formation des liaisons siloxanes.

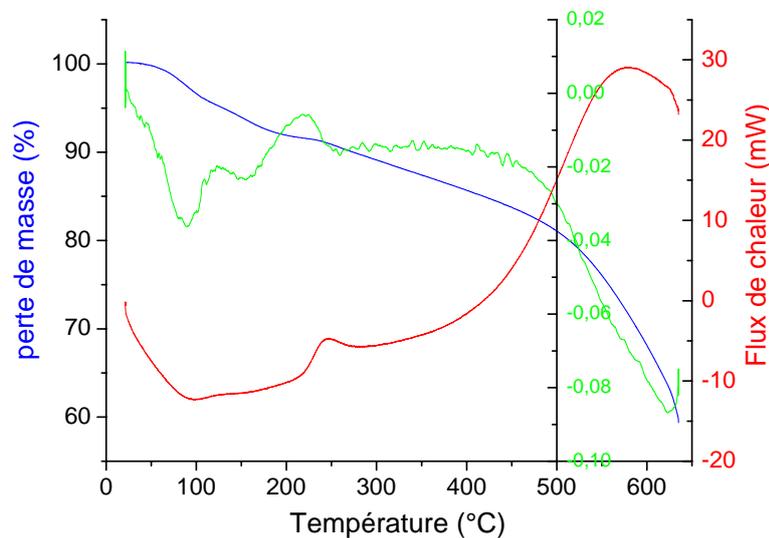


Figure III.17 : Analyse thermogravimétrique du matériau PMO phénylène-ponté

III-3 Conclusion

Au cours de cette seconde partie de travail, nous avons pu mettre en évidence les propriétés remarquables que présentent les matériaux mésoporeux CMI-1 grâce aux différentes techniques de caractérisation utilisées. Ces matériaux possèdent une surface spécifique dont la valeur est de $1078 \text{ m}^2/\text{g}$ et des valeurs de diamètre poreux centré à $2,8 \text{ nm}$.

Dans ce même chapitre nous nous sommes également intéressés à la synthèse d'un autre type de matériaux mésoporeux organosilicés : les PMO phénylène pontés. La synthèse de ces derniers a parfaitement réussi et conduit à des matériaux possédant une surface spécifique dont la valeur moyenne est de $819 \text{ m}^2/\text{g}$ et des valeurs de diamètre poreux centré à $3,4 \text{ nm}$. Ces matériaux mésoporeux disposent bien de toutes les propriétés des matériaux PMO telles qu'un arrangement hexagonal des canaux, une morphologie de type gyroïdes et toroïdes, une épaisseur des parois avoisinant $3,4 \text{ nm}$.

Les deux matrices sont différentes mais toutes les deux sont hautement structurées comme l'ont montré les micrographies MET et le diffractogramme de rayons X à bas angles. Les analyses spectroscopiques (IR, RMN ^{29}Si) ont confirmé l'intégration des groupements phénylènes au sein du réseau du matériau PMO.

Ces matrices mésoporeuses hautement structurées CMI-1 et PMO phénylène pontés synthétisées vont pouvoir être utilisées en tant qu'adsorbants de colorant en vue d'une dépollution d'eau, et qui sera présentée dans le chapitre V.

Références

- [1] J. L. Blin, C. Otjacques, G. Herrier, B. L. Su, *Langmuir*, 2000, 16, 4229-4236
- [2] K. S. W. Sing, S. J. Gregg, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 1982, Academic
- [3] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73, 373- 380
- [4] C.P. Jaroniec, M. Kruk, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B*, 102, 5503, 1998.
- [5] Zhu, H. ; Jones, D.J. ; Zajac, J. ; Dutartre, R. ; Rhomari, M. ; Razière, J. ; *Chem. Mater.*, 2002, 14, 4886
- [6] V.G. Plotnichenko, V.O. Sokolov, E.M. Dianov, *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, 261, 186.
- [7] T. Yoshida, T. Tanabe, M. Hirano, S. Muto, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 2004, 218, 202.
- [8] M. Mägi, E. Lippmaa, A. Samoson, G. Engelhardt, A.R. Grimmer, *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, 1518.
- [9] Zhao, X.S. ; Lu, G.Q. ; Whittaker, A.K. ; Millar, G.J. ; Zhu, H.Y. ; *J. Phys. Chem. B.*, 1997, 101, 6525-6531
- [10] M.C. Burleigh, S. Jayasundera, M.S. Spector, C.W. Thomas, M.A. Markowitz, B.P. Gaber, *Chem. Mater.*, 16 (2004), 3.

CHAPITRE IV.

Fonctionnalisation des matrices silicatées mésoporeuses

Introduction

Les matrices mésoporeuses silicatées possèdent des surfaces portant des groupes SiOH qui peuvent réagir avec des silanes dans le but de modifier leurs propriétés de surface. Ces matériaux fonctionnalisés trouvent aussi de nombreuses applications dans le domaine de l'adsorption [1], et de la catalyse [2-4], comme par exemple le greffage de fonctions amines primaires et tertiaires pour la formation d' α -monoglycérides à partir de glycidol [5], ainsi que d'autres domaines d'applications variés comme le piégeage des métaux lourds, tels que le mercure par des matrices mésoporeuses fonctionnalisées [6-9].

Le greffage de molécules fonctionnalisantes sur les surfaces des matrices mésoporeuses permet également d'apporter certaines fonctionnalités telles qu'une hydrophilicité exacerbée apportée par des groupes fonctionnels de type polyéthylène [10].

Le greffage de l'aminopropyle triéthoxysilane (noté APTES) a été réalisé par réaction post-synthèse [11]. Ces protocoles ont été décrits dans la partie expérimentale chapitre II section II.2. Les caractéristiques de ces matériaux fonctionnalisés vont être présentées ci-dessous.

IV-1 Fonctionnalisation post-synthèse des matériaux CMI-1

La vérification du greffage de l'agent fonctionnalisant (APTES : 3-aminopropyl-triéthoxy-silane) est mise en évidence par le lien Si-C établi lors de la fonctionnalisation. Ce lien Si-C entre la matrice mésoporeuse et la molécule APTES hydrolysée a été mise en évidence par l'utilisation de la RMN ^{29}Si à l'angle magique et par une étude structurale utilisant la spectroscopie infrarouge.

IV-1-1 Analyse par spectroscopie infrarouge

L'analyse par spectroscopie infrarouge des matériaux fonctionnalisés confirme bien le greffage de l'agent fonctionnalisant à la surface de la matrice mésoporeuse CMI-1. En effet, si l'on compare les spectres infrarouges des matériaux fonctionnalisés à celui du matériau de départ (non-fonctionnalisé), des différences sont apparentes (Figure IV.1). En plus des groupements caractéristiques du matériau mésoporeux silicaté CMI-1, déjà vu au chapitre III section III.1.4, on y retrouve l'élongation symétrique et asymétrique des groupements CH_2 de la chaîne amino-propyle greffée. La présence de la chaîne propyle génère l'apparition de bandes d'absorption à 1391 et 1450 cm^{-1} qui sont respectivement dues aux déformations

symétriques de ces mêmes groupements apparaissant à 2937 et 2875 cm^{-1} . La bande de valances hors et dans le plan (ω , δ_s) des groupes CH_2 , les elongations asymétriques et vibration située à 965 [12], assignée aux elongations symétriques des silanols Si-OH ne figure pas sur le spectre des CMI-1 fonctionnalisés. Ceci est la preuve rapportant le greffage de l'agent fonctionnalisant à la surface de la matrice mésoporeuse CMI-1. La bande située à 696 cm^{-1} est assignée aux elongations Si-C . La bande à 1585 cm^{-1} est quant à elle attribuée à la déformation angulaire de la liaison N-H de l'amine primaire. Pour le reste, les pics des vibrations des liens Si-O , Si-O-Si et SiO-H apparaissent à des nombres d'onde identiques à ceux du matériau CMI-1 non fonctionnalisé.

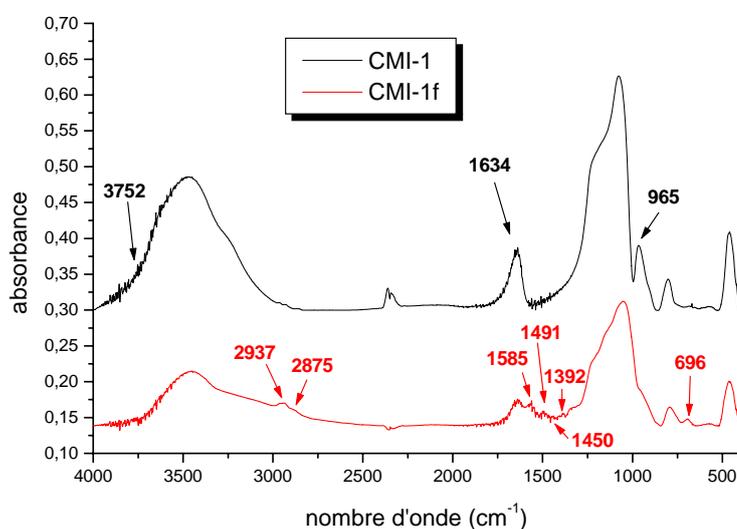


Figure IV.1 : Spectres infrarouge du matériau CMI-1 avant et après fonctionnalisation

IV-1-2 Analyse par RMN du ^{29}Si

La méthode RMN ^{29}Si met en évidence la présence du groupement fonctionnel à la surface de la matrice mésoporeuse CMI-1. De la même manière que pour l'analyse infrarouge, si l'on compare le spectre RMN du matériau fonctionnalisé à celui du matériau de départ, une importante différence en ressort (figure IV.2). En effet, à -50,0 ppm, apparaît clairement un pic supplémentaire attribué à un silicium entouré de trois siloxanes et lié à un carbone, en plus des trois pics Q_4 , Q_3 et Q_2 (Tableau IV.1), caractéristiques des matériaux mésoporeux silicatés (chapitre III section III.1.5). La diminution des pics Q_3 et Q_2 pour le matériau fonctionnalisé (CMI-1f) est une preuve que les silanols ont été consommés dans la réaction de fonctionnalisation.

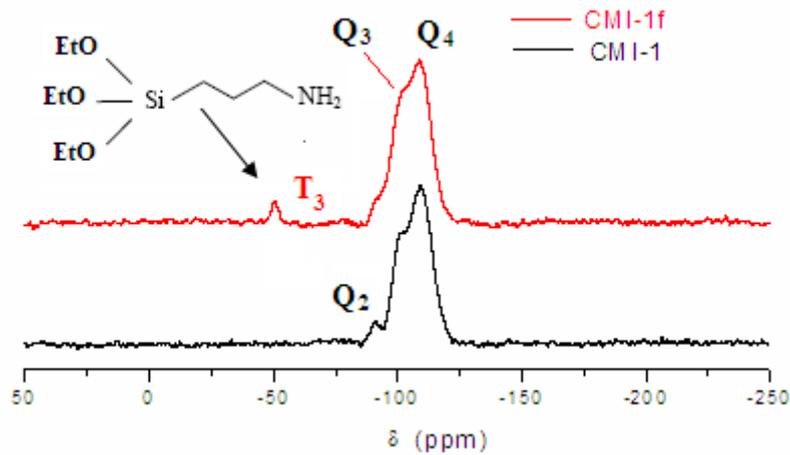


Figure IV.2 : Spectres RMN ^{29}Si de matériaux CMI-1 avant et après fonctionnalisation

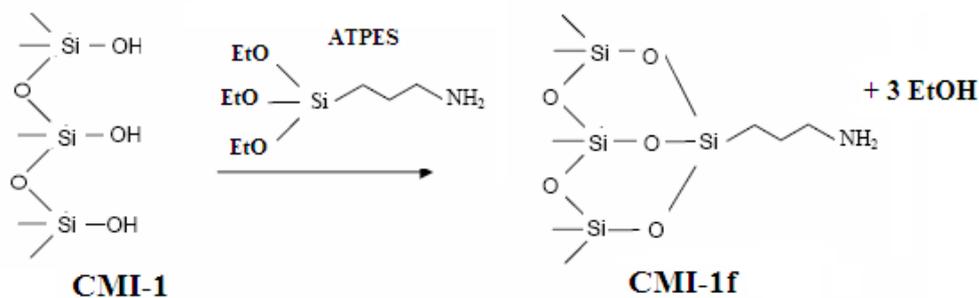


Figure IV.3: Schéma de la modification de surface d'un matériau mésoporeux silicaté à l'aide des molécules ATPES

Tableau IV.1 : Attribution des différents pics en RMN ^{29}Si du matériau CMI-1 fonctionnalisé par une chaîne amino-propyle (ATPES)

| | Q ₄ | Q ₃ | Q ₂ | T ₃ |
|---------------------------|--|---|--|--|
| Attributions | $\begin{array}{c} \text{OSi} \\ \\ \text{SiO}-\text{Si}-\text{OSi} \\ \\ \text{OSi} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{OSi} \\ \\ \text{SiO}-\text{Si}-\text{OSi} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{OSi} \\ \\ \text{HO}-\text{Si}-\text{OSi} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{EtO} \\ \\ \text{EtO}-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \\ \text{EtO} \end{array}$ |
| Déplacement chimique(ppm) | -110 | -100 | -90 | -50 |

IV-1-3 Caractérisation texturale

La caractérisation par adsorption-désorption d'azote des matériaux fonctionnalisés peut également amener une preuve significative du greffage des groupements d'ATPES sur le matériau CMI-1 (Figure IV.4).

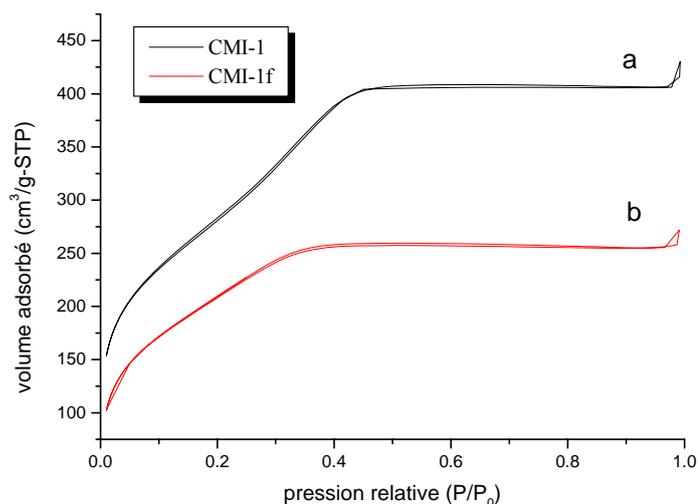


Figure IV.4 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote du matériau CMI-1 a) avant et b) après fonctionnalisation

Comme attendu, la modification des surfaces par des groupements amino-propyl provoque une réduction de la surface spécifique, du volume poreux et de la taille de pores. En reprenant les valeurs numériques des propriétés texturales des matériaux, les diminutions tant au niveau de la surface spécifique, que du volume poreux et de la taille de pores indiquent la présence de la chaîne amino-propyl dans le système poreux mais aussi, probablement, en surface externe du matériau.

Tableau IV.2 : Propriétés texturales des matériaux CMI-1 avant et après fonctionnalisation avec des groupements amino-propyles

| l'échantillon | Surface spécifique (m ² /g) | Volume poreux (cm ³ /g) | Diamètre de pores (nm) |
|---------------|---|---------------------------------------|---------------------------|
| CMI-1 | 1041 | 0,7 | 2,55 |
| CMI-1f | 777 | 0,5 | 2,16 |

IV-1-4 Caractérisation par thermogravimétrie

La thermogravimétrie est une autre technique choisie pour confirmer le greffage des entités amino-propyle à la surface des matériaux. Le thermogramme du matériau du matériau fonctionnalisé CMI-1f est repris à la figure IV.5.

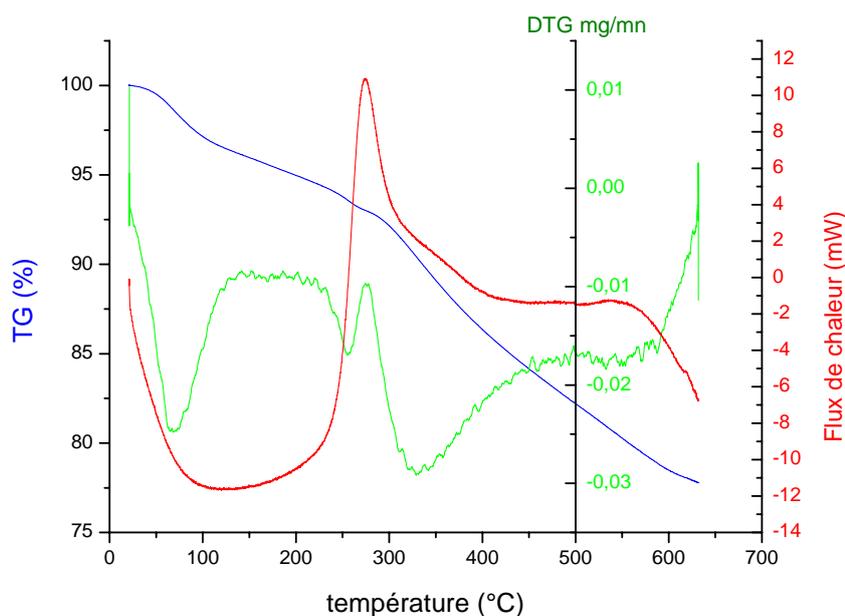


Figure IV.5 : Thermogrammes TG-DSC des matériaux CMI-1 fonctionnalisés (CMI-1f).

En ce qui concerne le thermogramme du matériau fonctionnalisé (figure IV.5), une légère perte de masse accompagnant un effet endothermique est décelée entre 20 et 120°C. La perte de masse qui se produit entre 150 et 250°C est également accompagnée d'un effet endothermique indiquant un phénomène de désorption. Il se peut que le solvant résiduel soit désorbé dans cet intervalle de température mais il est également probable que cette perte de masse soit associée à la désorption de molécules d'eau provenant de la condensation des groupements silanols résiduels en siloxanes.

La perte de masse suivante a lieu entre 250 et 450 °C et est attribuée à la dégradation de la chaîne aminopropyle accompagnant des effets exothermiques. Celle-ci doit être attribuée à l'oxydation des chaînes organiques greffées sur le matériau. Le transfert de chaleur correspondant confirme cette supposition puisqu'il indique un dégagement de chaleur se produisant durant ces étapes. A une température supérieure à 450°C, le signal de perte de masse continue à diminuer progressivement jusqu'à 650 °C. Ce phénomène est dû à la déshydratation des silanols restants, soit parce qu'ils n'ont pas réagi, soit parce qu'ils se sont régénérés par la décomposition de la chaîne aminopropyle.

IV-1-5 Caractérisation structurale

Il est important de s'assurer que la structure hexagonale des matrices ne soit pas détruite après la fonctionnalisation. La technique MET nous donne une visualisation directe

mais locale de la structure tandis que la diffraction des Rayons X est une technique qui permet une analyse globale et plus fiable de la structure interne du matériau.

IV-1-5-1 Caractérisation par diffraction des rayons X

Le résultat de la diffraction à bas angles du matériau initial CMI-1 et le matériau fonctionnalisé CMI-1f est présenté à la figure IV.6 : on constate 3 pics de diffractions pouvant être indexés (100), (110), (200).

L'observation des trois pics de diffraction caractéristiques indique clairement que la fonctionnalisation n'altère pas la structure hexagonale du CMI-1. Les matériaux fonctionnalisés sont hautement structurés.

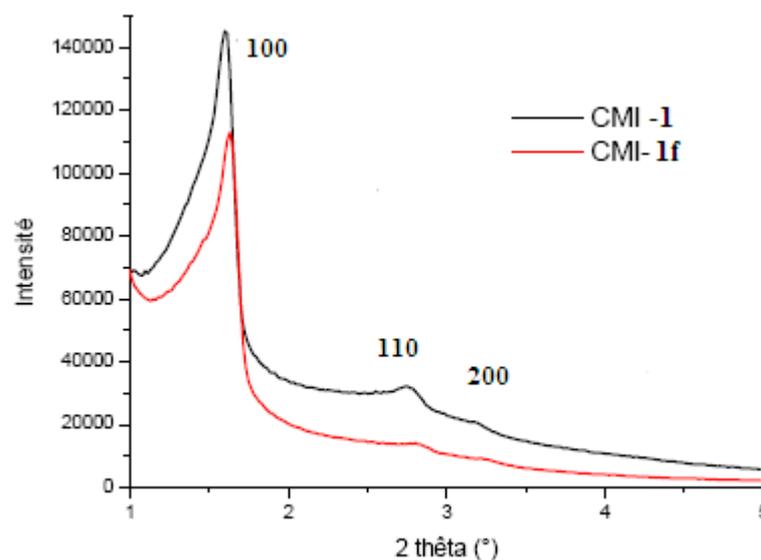


Figure IV.6 : Diffractogramme RX (bas angles) de la matrice CMI-1 avant (en noir) et après (en rouge) la fonctionnalisation

IV-1-5-2 Caractérisation par Microscopie Electronique à Transmission (MET)

La figure IV.7 représente la micrographie MET de la matrice CMI-1 après fonctionnalisation. Cette dernière montre une coupe transversale dans le matériau CMI-1f; sa structure hexagonale est parfaitement visible.

Elles indiquent donc que l'arrangement des canaux est maintenu après la modification des surfaces des matériaux CMI-1. Ceci confirme également la haute résistance de ces matériaux qui ont subi un traitement de plusieurs heures dans le toluène à 110°C. D'où les matériaux fonctionnalisés restent hautement structurés.

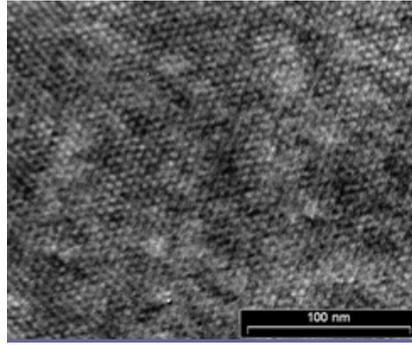


Figure IV.7 : Micrographies MET de la matrice CMI-1 fonctionnalisée : CMI-1f

IV-1-6 Caractérisation morphologique par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

L'analyse texturale nous a révélé un changement significatif des propriétés texturales des matrices CMI-1 originales. Il nous reste alors à vérifier si la présence de chaînes fonctionnelles au sein du matériau mésoporeux affecte également la morphologie externe de ces matrices. Nous avons donc pris soin de réaliser des micrographies par microscopie électronique à balayage des matrices après la fonctionnalisation (Figure IV.8).

D'après la figure IV.8, la morphologie des particules est typique de celle habituellement présentée par le matériau original : des sphères, des gyroïdes et des toroïdes. La taille des particules est estimée à environ 2 à 5 μm . Aucune différence n'est observée après la fonctionnalisation de ces matériaux.

En conclusion, le greffage des chaînes organiques sur la surface interne des matrices mésoporeuses CMI-1 n'a induit aucun changement de morphologie.

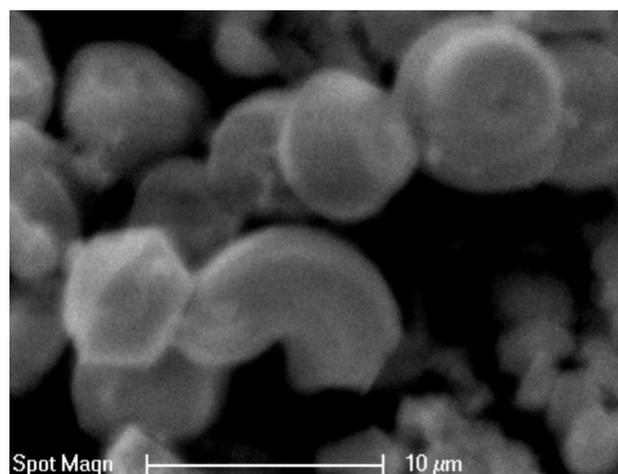


Figure IV.8 : Micrographies MEB de la matrice CMI-1 fonctionnalisée : CMI-1f

IV-2 Fonctionnalisation post-synthèse des matériaux PMO

IV-2-1 Caractérisation morphologique :

L'analyse par microscopie électronique à balayage fournit des matériaux dont la morphologie est de type gyroïde, toroïde caractérisant les matériaux PMO « classiques » c'est-à-dire non fonctionnalisés. Selon ces micrographies, la fonctionnalisation du matériau ne semble pas altérer sa morphologie de départ (figure IV.9).

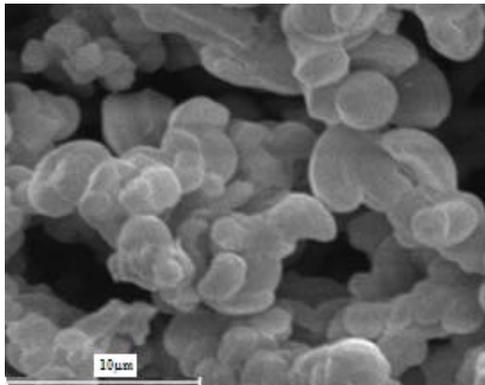


Figure IV.9: Micrographie SEM d'un matériau PMO phénylène ponté fonctionnalisé avec un lien aminopropyle.

IV-2-2 Caractérisation structurale :

IV-2-2-1 Analyse par microscopie électronique à transmission (MET)

L'observation par microscopie électronique à transmission confirme que les matériaux synthétisés n'ont pas perdu le caractère rectiligne et parallèle des canaux (figure IV.10b). Il en est de même pour la structurale hexagonale qui est présente sous forme de nid d'abeille sur la micrographie (figure IV.10a).

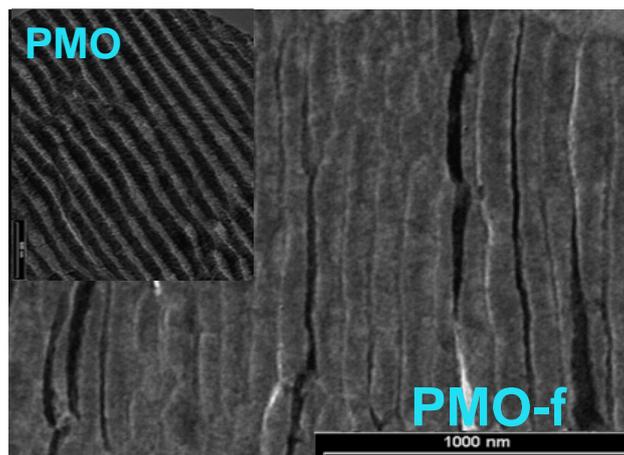


Figure IV.10 : Micrographie TEM du matériau PMO fonctionnalisé (PMO-f) avec un lien aminopropyle

IV-2-2-2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Par la diffraction des rayons X à bas angles, des informations concernant la structure générale des matériaux sont obtenues. Le diffractogramme présente les 3 trois pics indexé 100, 110 et 200, caractéristiques de la phase hexagonale. Le premier pic (100) apparaît à un angle 2θ de $1,52^\circ$ pour la matrice PMO et le PMO-f et présente donc un paramètre de maille a_0 (6,77 nm). Cependant, en zoomant la zone comprise entre $2,2^\circ$ et 5° , les pics correspondant aux réflexions secondaires peuvent être visibles. Un léger déplacement des pics de diffraction du matériau fonctionnalisé vers les hauts angles, indiquant une légère contraction du réseau (figure IV.11).

En conclusion, nous avons confirmé grâce à la microscopie électronique à transmission et à la diffraction des rayons X que les matériaux fonctionnalisés gardaient la même structure.

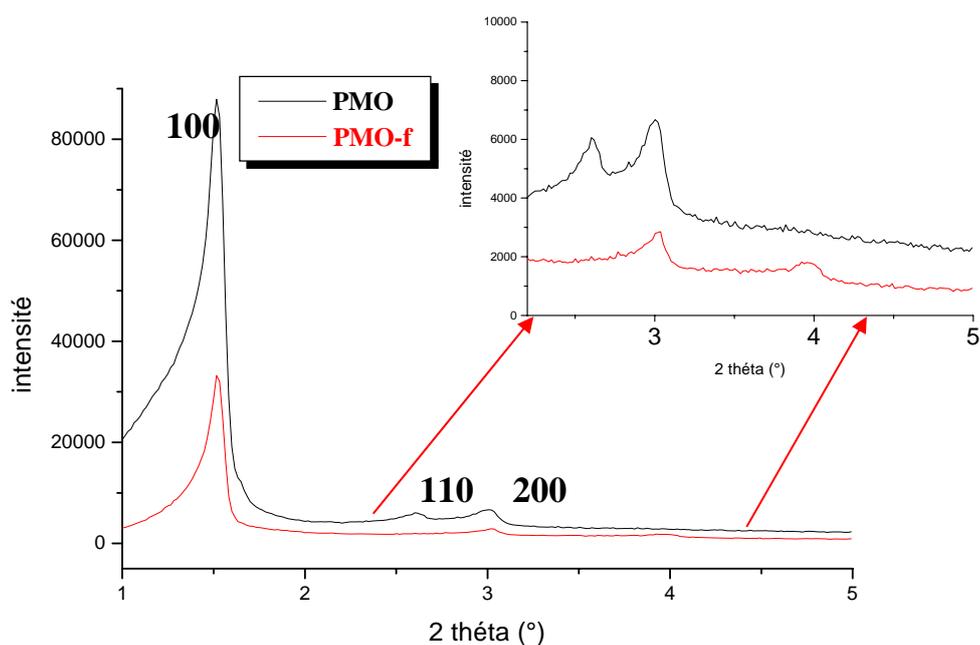


Figure IV.11 : Diffractogrammes RX (bas angle) du matériau PMO : non fonctionnalisé (noir) et fonctionnalisé PMO-f avec un lien aminopropyle. L'encart est un détail de la zone comprise entre $2\theta = 2.2^\circ$ et 4.5°

IV-2-3 Caractérisation texturale :

La courbe d'adsorption-désorption d'azote obtenue est similaire à celle du matériau de départ (figure IV.12). L'homogénéité de la taille de pores et la mésoporosité du matériau sont préservées tandis que la surface spécifique et le volume poreux ont été influencés par la fonctionnalisation.

Concernant la surface spécifique, celle-ci diminue de $819 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le matériau de départ à $386 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le matériau fonctionnalisé. La diminution de la surface spécifique s'explique par le fait que les chaînes fonctionnalisantes prennent de la place à l'intérieur des parois, entraînant un encombrement stérique des pores. La matrice n'a donc plus la capacité d'adsorber autant de molécules d'azote qu'auparavant. Le volume poreux, a légèrement diminué, passant de $0,7$ à $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Quant au diamètre poreux, sa diminution passe de $3,4$ à $2,8 \text{ nm}$ montrant ainsi la fonctionnalisation sur la surface interne poreuse du matériau. Enfin, l'épaisseur des parois passe de $3,2 \text{ nm}$ pour un matériau non fonctionnalisé à une valeur de $4,0 \text{ nm}$ pour le matériau fonctionnalisé (tableau IV.3), confirmant une fois de plus la présence de chaînes fonctionnelles à la surface du matériau.

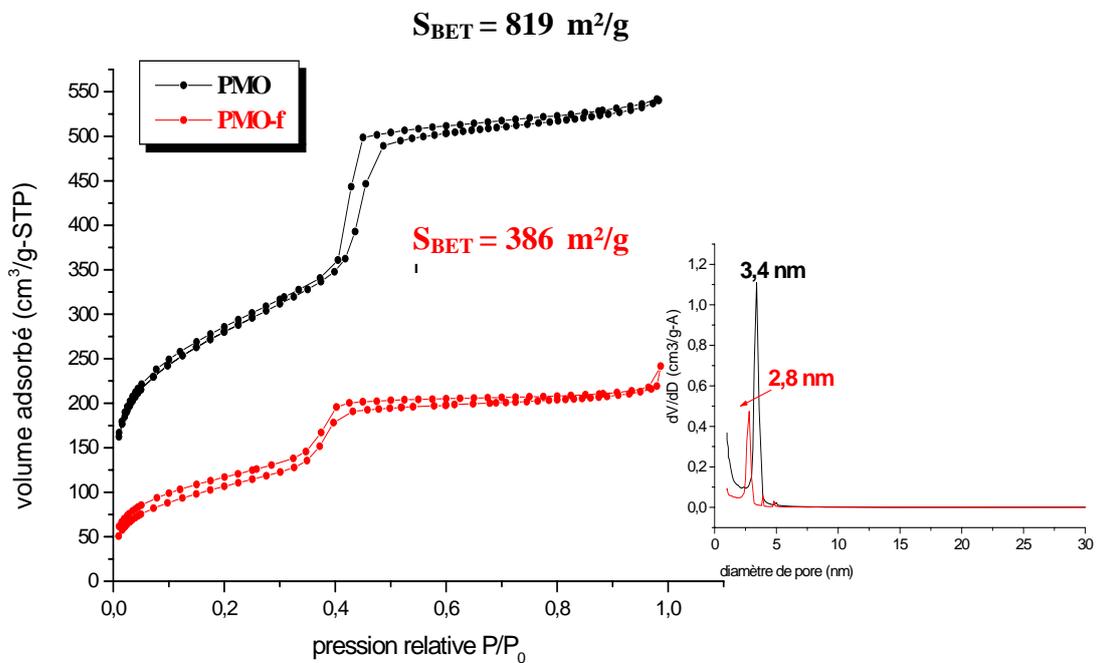


Figure IV.12 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution de la taille des pores (B) du matériau PMO non fonctionnalisé (noir) et fonctionnalisé avec un lien aminopropyle (rouge).

Tableau IV.3 : Propriétés texturales d'un matériau PMO non fonctionnalisé et fonctionnalisé avec un lien aminopropyle.

| | PMO | PMO -f |
|--|------|--------|
| Surface spécifique (m ² /g) | 918 | 386 |
| Volume poreux (cm ³ /g) | 0,7 | 0,6 |
| Paramètre de maille (nm) | 6,77 | 6,77 |
| Diamètre poreux (nm) | 3,4 | 2,8 |
| Epaisseur paroi (nm) | 3,37 | 3,97 |

IV-2-4 Caractérisation de la fonction organique :

Spectroscopie infrarouge :

Par la spectroscopie infrarouge, les différents types de liaisons chimiques formant la matrice ainsi que les chaînes aminopropyles greffées au sein du matériau peuvent être détectés. Ces fonctions organiques sont à l'origine de l'apparition ou la disparition de certains pics.

Le spectre du matériau PMO fonctionnalisé par utilisation d'APTÉS est représenté à la figure IV.13. Le tableau IV.4 reprend les diverses fréquences de vibration identifiables.

Les fréquences de vibration des liaisons Si-C se trouvent à 694 et 762 cm⁻¹. A la fréquence de vibration de 916 cm⁻¹ apparaît un pic d'intensité faible caractérisant les silanols de la surface interne du matériau. Ceci confirme qu'ils ont été consommés lors de la réaction de greffage. Ensuite, entre 1031 et 1174 cm⁻¹ est située une bande intense regroupant les elongations asymétriques et les déformations angulaires des liaisons Si-O-Si. Ces liaisons forment une grande partie du réseau, c'est pourquoi le pic saturé (absorbance trop importante). Les autres liaisons constitutives du réseau sont formées par les chaînes organiques (Si-Φ-Si).

Vers 1255, 1411 et 2907 cm^{-1} , apparaissent des pics nettement visibles qui confirment la présence des groupements éthylènes du groupement fonctionnalisant. Ces pics sont dus aux déformations angulaires H-C-H hors du plan ainsi qu'aux élongations asymétriques des liaisons C-H. En 3430 cm^{-1} , se trouve une large bande représentant la superposition d'une série de vibrations telle que l'élongation des molécules d'eau physisorbées à la surface de la matrice et les élongations des silanols (SiO-H) impliqués dans des ponts hydrogènes avec des molécules d'eau. Enfin, vers 1635 cm^{-1} , il y a la présence d'eau et de dioxyde de carbone atmosphérique.

Généralement, les amines primaires montrent deux faibles pics d'absorption : l'un vers 3500 cm^{-1} et l'autre vers 3400 cm^{-1} . Ces pics représentant respectivement les modes d'élongation asymétrique et symétrique du lien N-H libre. Cependant, la large bande située à la fréquence de 3430 cm^{-1} et représentant les molécules d'eau physisorbées à la surface de la matrice masque les faibles pics d'élongation de la fonction amine. Toutefois, le pic responsable de la déformation angulaire de l'amine est visible et est situé à 1561 cm^{-1} .

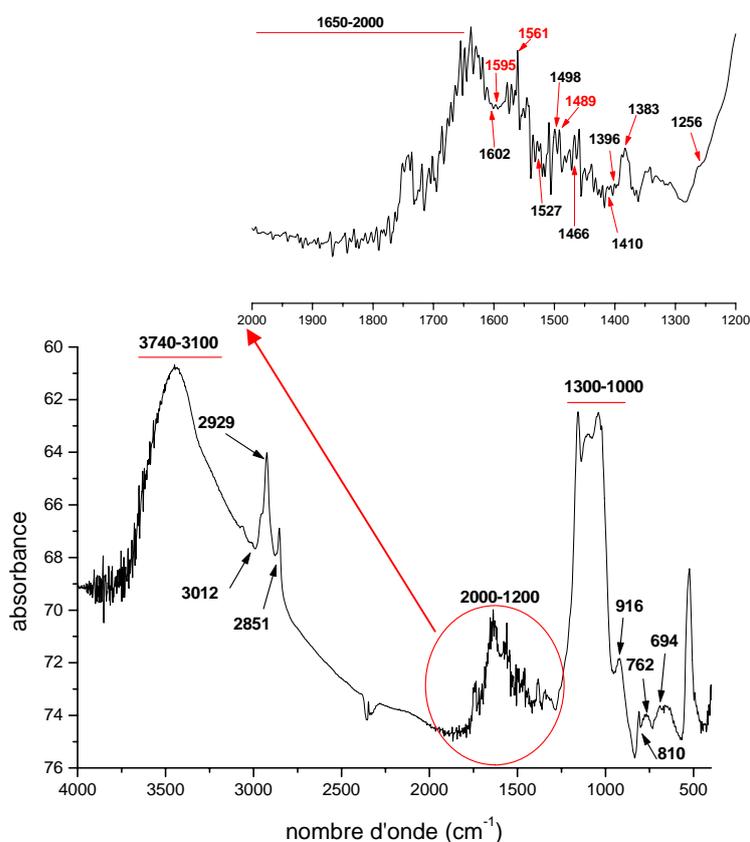


Figure IV.13 : spectre infrarouge du matériau PMO fonctionnalisé (PMO-f) avec un lien aminopropyle (APTES). L'encart est un détail de la zone comprise entre $\nu = 1200$ et 2000cm^{-1} .

Tableau IV.4 : Attribution des pics d'absorption du spectre IR d'un matériau PMO phénylène-ponté fonctionnalisé avec un lien aminopropyle (ATPES).

| <i>Fréquences des vibrations (cm⁻¹)</i> | <i>Attributions</i> |
|--|--|
| 694 | Elongations symétriques Si-C |
| 762 | Elongations asymétriques Si-C |
| 810 | Déformations angulaires C-H du cycle aromatique |
| 916 | Elongations symétriques Si-OH plus faible |
| 1000-1300 | Elongations asymétriques Si-O-Si et déformations angulaires Si-O-Si |
| 1383 | Déformations angulaires H-C(sp ³)-H hors du plan |
| 1396, 1451 | Déformations angulaires des CH ₂ hors du plan, (ω CH ₂) et dans le plan (δ_s CH ₂) |
| <i>Fréquences des vibrations (cm⁻¹)</i> | <i>Attributions (suite tableau IV.4)</i> |
| 1489, 1561, 1595 | Déformations angulaires symétriques et asymétriques des liaisons N-H de l'amine primaire (δ_s et δ_{as} NH) |
| 1498, 1527, 1609 | Elongations C=C du cycle aromatique |
| 1630 | Déformations angulaires H-O-H |
| 1650-2000 | Bandes de combinaison et harmoniques |
| 2851 | Elongations symétriques C(sp ³)-H |
| 2929 | Elongations asymétriques C(sp ³)-H |
| 3012 | Elongations symétriques C-H aromatiques |
| 3065 | Elongations asymétriques C-H aromatiques |
| 3100-3740 | Elongations symétriques SiO-H (libres), élongations symétriques et asymétriques des SiO-H impliqués dans ponts H avec H ₂ O et silanols et vibration d'élongation de H ₂ O physisorbée |

IV-2-5 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique du matériau PMO-f permet de confirmer le greffage des molécules fonctionnalisantes et la stabilité thermique du matériau (figure IV.14).

Le matériau fonctionnalisé présente deux pertes de masse visibles. La première, de 20 à 125°C, est due à l'eau utilisée comme solvant pour la synthèse et restée adsorbée à la surface du matériau. Ensuite, la deuxième perte débute vers 150°C et continue jusque 650°C. Celle-ci est liée, en plus de la dégradation du phénylène ponté, à l'oxydation de la chaîne aminopropyle, ce qui provoque un important dégagement de chaleur accompagné d'un effet exothermique à environ 280°C. Cette perte représente 24,5 % en masse du matériau.

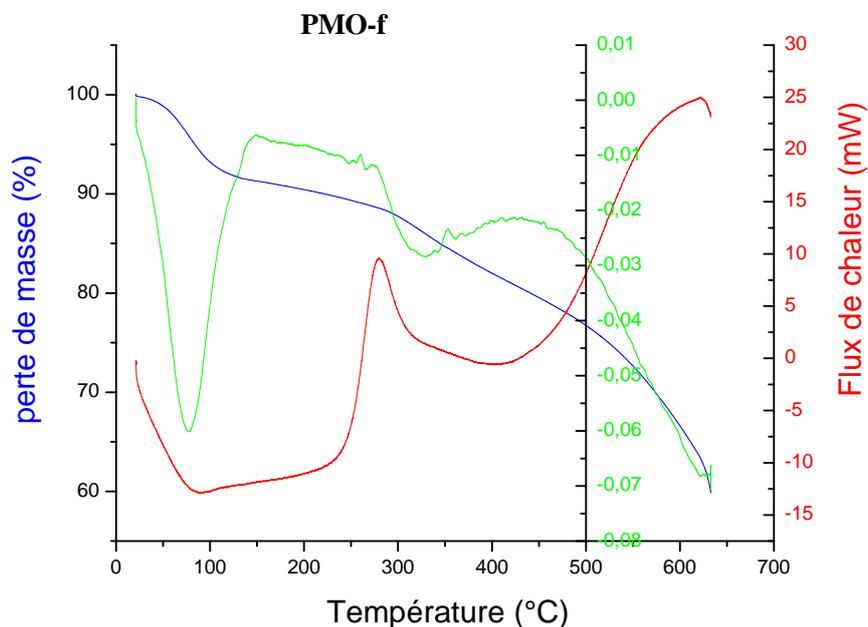


Figure IV.14 : Thermogrammes TG-DSC des matériaux PMO phénylène ponté après fonctionnalisation. Le signal bleu représente la perte en masse, le signal vert, sa dérivée, et le signal rouge la calorimétrie différentielle.

IV-3 Conclusion

La fonctionnalisation de matériaux CMI-1 et PMO par une chaîne aminopropyle (APTES) a été réalisée et a été caractérisée par plusieurs techniques telles que la microscopie SEM et TEM, la DRX, la BET, la spectroscopie IR et RMN et la thermogravimétrie. Suite à ces techniques de caractérisation, la liaison de la chaîne fonctionnelle greffée au sein des deux matériaux a bien pu être démontrée.

Les matériaux CMI-1 et PMO ont été fonctionnalisés suivant la méthode post synthèse. Cette méthode permet de conserver la bonne organisation du matériau ainsi que ses propriétés texturales.

Pour les deux matrices, le volume poreux ainsi que le diamètre poreux ont diminué par rapport au matériau de départ. L'explication de cette diminution est due à l'encombrement stérique des chaînes aminopropyles au sein du matériau.

Le matériau fonctionnalisé va être utilisé en tant qu'adsorbant lors de la sorption du colorant textile Bleu d'Evans. Des études concernant leurs capacités d'adsorption seront réalisées et seront comparées avec les matrices non fonctionnalisées ainsi qu'avec les autres matériaux étudiés.

Références

- [1] X.S. Zhao, G.Q. Lu, J. Phys. Chem. B, 1998, 102, 1556.
- [2] J.S. Beck, D.C. Calabro, S.B. McCullen, B.P. Pelrine, K.D. Schmitt, J.C. Vartuli, US Patent 5,145,816, Sept 8, 1992.
- [3] K. Moller, T. Bein, Chem. Mater., 1998, 10, 2950.
- [4] L. Mercier, T.J. Pinnavaia, Chem. Mater., 2000, 12, 188.
- [5] A. Cauvel, G. Renard, D. Brunel, J. Org. Chem., 1997, 62, 749.
- [6] L. Mercier, T.J. Pinnavaia, Adv. Mater., 1997, 9, 500.
- [7] A. Bibby, L. Mercier, Chem. Mater., 2002, 14, 1591.
- [8] X. Feng, G.E. Fryxell, L.Q. Wang, A.Y. Kim, J. Liu, K.M. Kemner, Science, 1997, 276, 923.
- [9] J. Brown, L. Mercier, T.J. Pinnavaia, Chem. Comm., 1999, 69
- [10] T. Kimura, M. Suzuki, S. Tomura, K. Oda, Chem. Lett., 2003, 32, 188.
- [11] A. Sayari, S. Hamoudi, Chem. Mater., 2001, 13, 3151.
- [12] Zhu, H. ; Jones, D.J. ; Zajac, J. ; Dutartre, R. ; Rhomari, M. ; Razière, J. ; Chem. Mater., 2002, 14, 4886

CHAPITRE V.

*Application des matériaux mésoporeux CMI-1 et PMO à
la sorption du Bleu d'Evans*

V-1 Introduction

Dans notre travail nous nous sommes intéressés à l'étude de la sorption du colorant organique et anionique, en l'occurrence " Bleu d'Evans" (figure V.1) sur les matériaux mésoporeux CMI-1 et PMO. Le suivi de la décoloration des solutions aqueuses du colorant par nos matériaux a été effectué par spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV/Visible. Ces résultats nous ont permis de comparer leur efficacité avec les HDL et les matériaux macro-mésoporeux hiérarchisés.

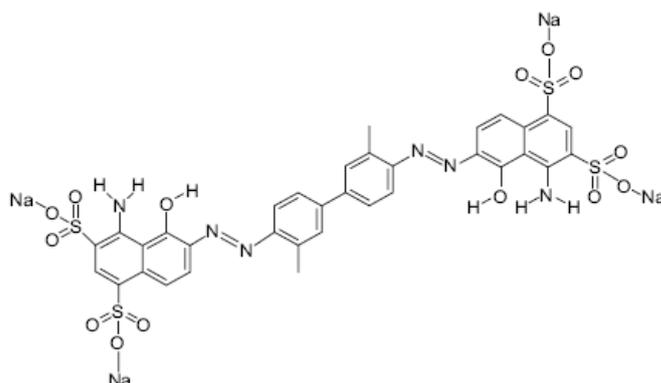


Figure V.1 : Structure chimique du colorant Bleu d'Evans

La spectroscopie UV

Afin de déterminer le taux de colorant éliminé par l'adsorption sur les matrices CMI-1 et PMO, la technique de spectroscopie UV est utilisée. Elle est utilisée en phase liquide. C'est le surnageant récolté après centrifugation des solutions qui est analysé. La concentration en colorant résiduaire du surnageant (C_e) est alors soustraite de la concentration initiale (C_0) mise en solution pour obtenir la quantité de colorant adsorbée sur la matrice. Mais avant de pouvoir doser la concentration en colorant, il faut au préalable établir une droite de calibration ; c'est-à-dire une droite représentant l'absorbance, à une longueur d'onde fixée (605 nm pour le Bleu d'Evans), de la solution en fonction de concentrations connues en Bleu d'Evans.

V-2 Elimination du Bleu d'Evans

Nous avons utilisés les matériaux mésoporeux hautement structurés CMI-1, CMI-1f et PMO-f.

V-2-1 L'étude cinétique

La cinétique de sorption nous a permis de déterminer le temps de contact ou le temps optimum à l'équilibre c'est-à-dire le taux d'élimination atteint au delà duquel ce taux est pratiquement constant.

La détermination de l'étude de sorption a été réalisée à la température ambiante sur une suspension de 250 mg de matériau CMI-1, CMI-1f ou PMO-f dans 100 ml de solution aqueuse de colorant Bleu d'Evans à concentration initiale de 100 mg/l. La suspension est mise sous agitation constante (400 tpm) pendant des durées allant de 2 à 180 minutes. Après chaque temps désirés, on effectue des prélèvements de 5 ml de solution de colorants. Les suspensions obtenues sont centrifugées à 6500 tpm pendant 10 mn ; ensuite diluées et centrifugées à nouveau. La concentration résiduelle en colorant dans le surnageant est mesurée à la longueur d'onde $\lambda_{\max} = 605$ nm. La quantité du colorant fixée a été exprimée en milligramme de colorant par gramme de matériau et notée x/m ou q_t . Cette dernière s'obtient à partir de la différence de la concentration initiale (C_i) et la concentration à l'instant t (C_t ou C_e : concentration à l'équilibre).

Les taux d'élimination du colorant sont calculés par la formule suivante :

$$\text{Taux d'élimination : } R\% = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100$$

Voir le chapitre III.

V-2-2 les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorptions ont été effectuées en utilisant des suspensions de 50 mg du matériau mésoporeux dans 20 ml de solution aqueuse de colorant Bleu d'Evans à concentration initiale allant de 50 à 600 mg/l et au pH de la solution. Les suspensions sont agitées durant toute la nuit à température ambiante, puis centrifugées et diluées. Les surnageants sont ensuite analysés à 605 nm.

Les quantités adsorbées du Bleu d'Evans par unité de masse du matériau (mg/g) à l'équilibre sont déterminées par la relation suivante :

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} \times V$$

V-3 Résultat et discussions

V-3-1 Effet du temps de contact sur la sorption du Bleu d'Evans par CMI1-f

Le tracé du taux d'élimination (R%) du Bleu d'Evans retenue sur les solides CMI-1 et CMI-1f en fonction du temps de contact pour une concentration initiale de 100 mg/l est représenté sur les figures V.2 et V.3. Il en ressort que le taux d'élimination du colorant sur le matériau initial CMI1 est nul (figure V.2). En effet, en solution aqueuse, les sites hydroxyles sur la surface des CMI-1 (Si-OH), subissent un processus de protonation / déprotonation [1, 2]. Ceci laisse conclure que l'adsorption ne dépend pas que de la surface spécifique élevée mais aussi de la charge de surface.

Par ailleurs, une sorption très lente du colorant sur le matériau modifié CMI1-f est observée pour un temps de contact compris entre 5 et 90 minutes avec un taux d'élimination allant de 13 à 17,27% (5,35 à 6,91 mg/g). Ceci est probablement lié à un processus de diffusion intraparticulaire. Une sorption plus ou moins rapide entre 90 et 225 minutes avec un taux d'élimination allant de 17 à 51,5% (soit 7 à 21 mg/g). Le temps de contact à l'équilibre est de 225 mn (3h 45mn) avec un taux d'élimination de 51,5% soit 21 mg/g (figure V.3).

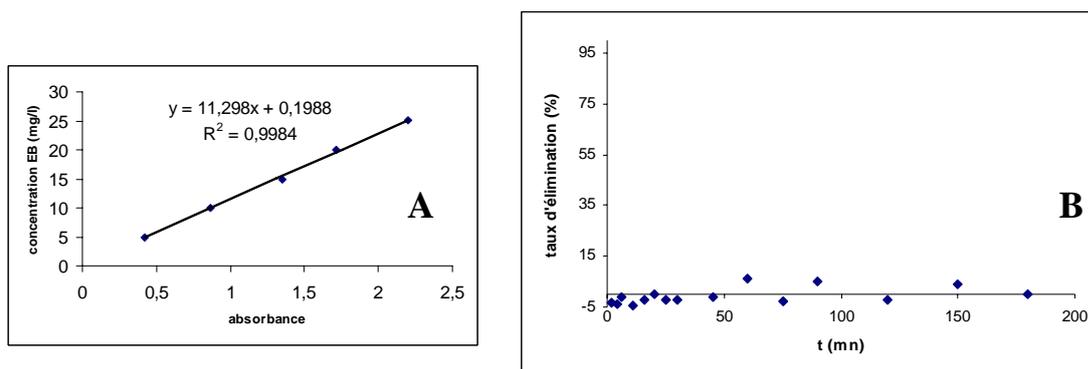


Figure V.2: cinétique d'élimination du Bleu d'Evans par CMI-1 : (A) droite de calibration ; (B) taux d'élimination du Bleu d'Evans en fonction du temps.

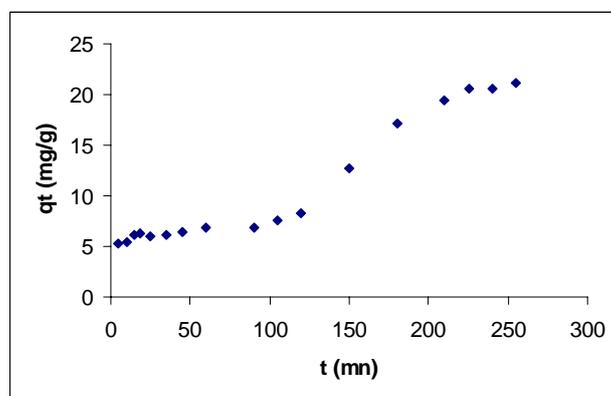


Figure V.3 : cinétique d'élimination du Bleu d'Evans par CMI-1f

V-3-2 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Le contrôle du mécanisme d'adsorption du Bleu d'Evans sur CMI-1f a été effectué en appliquant les deux modèles connus : pseudo-premier ordre de Lagergren et le pseudo-second ordre sur les données expérimentales enregistrées. Le modèle de diffusion intraparticulaire a été également investi.

L'analyse de la courbe (figure V.3) montre deux phases jusqu'à un temps d'équilibre au environ de 4h. La première phase, entre 0 à 90 minutes suit une cinétique de pseudo-second ordre. La courbe obtenue (figure V.4) est linéaire avec un coefficient de détermination supérieur à 0,99. La constante de vitesse k_2 calculée dans cet intervalle de temps est de 0,046 mg/g.mn et la capacité d'adsorption $q_e = 7,06$ mg/g.

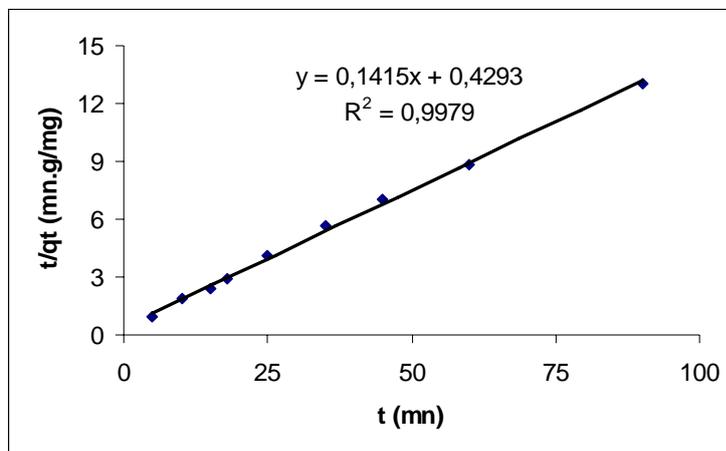


Figure V.4 : Application du modèle cinétique pseudo-second ordre à l'élimination du Bleu d'Evans par CMI-1f

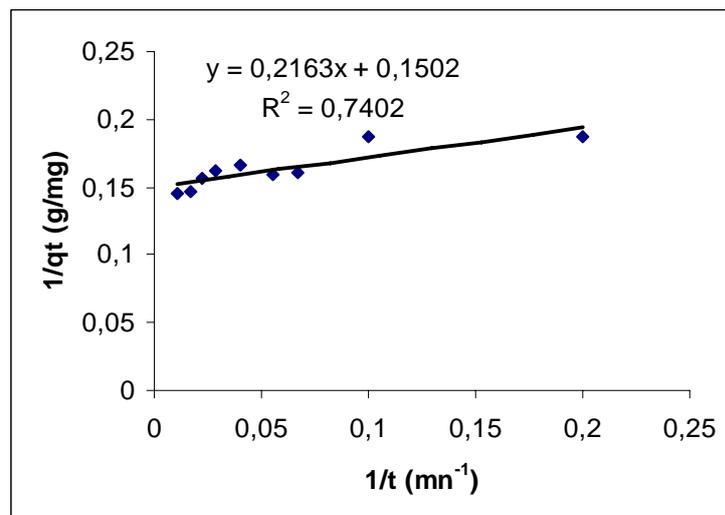


Figure V.5 : Application du modèle cinétique pseudo-premier ordre à l'élimination du Bleu d'Evans par CMI-1f

Le tracé (figure V.6) de la quantité de colorant fixée sur CMI-1f en fonction de la racine carrée du temps selon la relation de Weber et Morris (partie A, chapitre III) est linéaire dans l'intervalle de temps de contact allant de 0 à 120 minutes. Cette linéarité est due à la diffusion interparticulaire. La valeur de la constante de diffusion K_{diff} obtenue est de $0,277 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mn}^{-0.5}$. La droite ne passe pas par l'origine ce qui implique que la diffusion n'est pas l'étape limitante. Par ailleurs, on peut dire qu'il existe d'autres phénomènes qui régissent le processus d'adsorption lors de la deuxième phase.

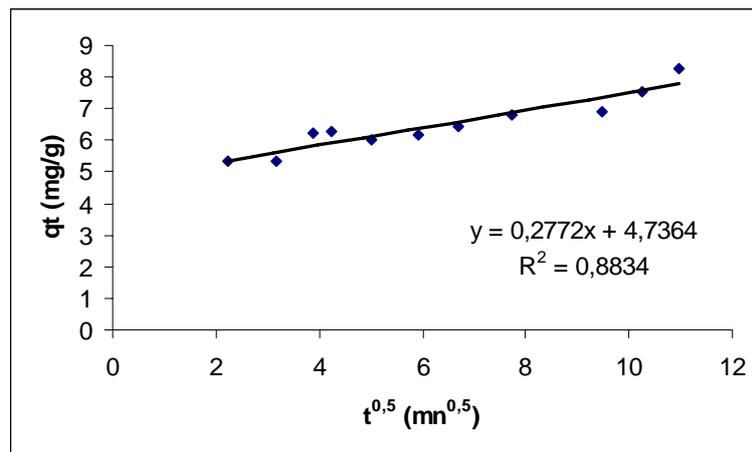


Figure V.6 : Application du modèle de diffusion intraparticulaire à l'élimination du Bleu d'Evans par CMI-1f.

V-3-3 Isotherme de sorption du Bleu d'Evans

L'isotherme a été effectuée à température ambiante en utilisant des suspensions de 25 mg de CMI-1f dans 20 ml de solution aqueuse de colorant Bleu d'Evans à concentration initiale allant de 50 à 600 mg/l et au pH de la solution. Les suspensions sont agitées durant toute la nuit à température ambiante.

La figure V.7 montre l'isotherme d'adsorption du Bleu d'Evans sur le CMI-1f. L'allure de cette courbe est différente par rapport aux autres matériaux étudiés. L'isotherme présente une pente initiale plus marquée indiquant que l'adsorbant agit avec une efficacité élevée à faible concentration du colorant. Ceci traduit probablement des interactions importantes à la surface du matériau et une affinité colorant/CMI-1f élevée. Contrairement aux autres matériaux étudiés, on n'observe pas de plateau lié à la capacité d'adsorption maximale. Ceci, est probablement du à l'intercalation du colorant dans les pores fonctionnalisés.

Rq : Au début nous avons mis en suspension 50 mg du matériau CMI-1f dans les 20 ml de solution aqueuse de colorant Bleu d'Evans à concentration initiale allant de 50 à 600 mg/l, afin de pouvoir comparer avec les autres matériaux. Mais, l'adsorption a été à 100% pour toutes les concentrations.

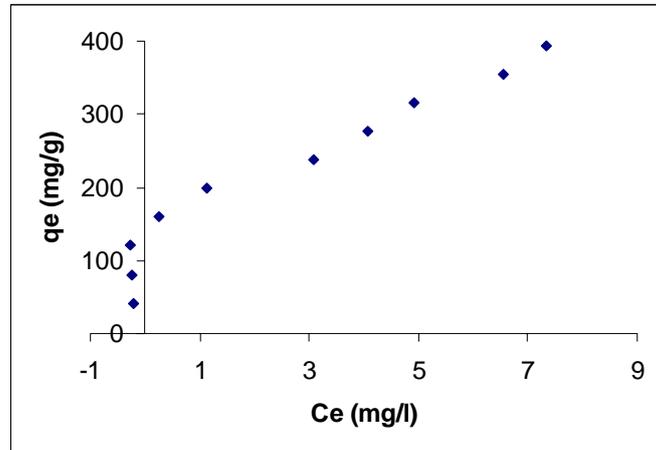


Figure V.7: Isotherme de sorption du Bleu d'Evans sur le matériau CMI-1f

Les résultats de l'application des modèles linéarisés de Langmuir et Freundlich (voir Partie A, chapitre III, section III-4-1) aux points expérimentaux sont représentés sur les figures V.8 et V.9.

V-3-4 Modèles de Langmuir et Freundlich

Les figures V.8 et V.9 montrent que les résultats expérimentaux tracés, sont bien décrit par le modèle de Langmuir. La valeur du coefficient de détermination pour le modèle de Langmuir (0,924, figure V.8) est plus élevée que celui du modèle de Freundlich (0,898, figure V.9).

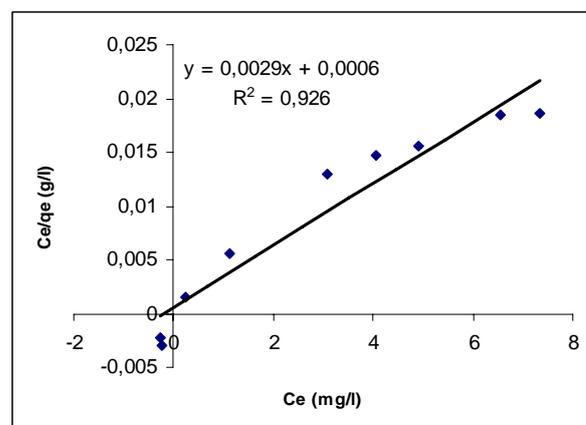


Figure V.8 : Tracés de l'équation linéarisée du modèle de Langmuir pour la sorption du Bleu d'Evans sur CMI-1f.

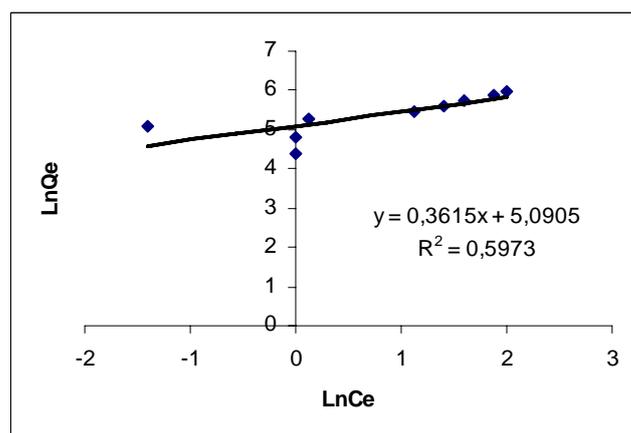


Figure V.9 : Tracé de l'équation linéarisée du modèle de Freundlich pour la sorption du Bleu d'Evans sur CMI-1f. : (A) appliqué pour $C_e > 0$ mg/l; (B) appliqué pour tout les points.

V-3-5 Effet du temps de contact sur la sorption du Bleu d'evans par PMO-f

Le taux d'élimination du colorant sur le matériau initial PMO est nul [1, 2]. En effet, en solution aqueuse, les sites hydroxyles sur la surface du matériau (Si-OH), subissent un processus de protonation / déprotonation.

Le tracé de la quantité en milligramme du Bleu d'Evans retenue par gramme de solides PMO-f en fonction du temps de contact pour une concentration initiale de 100 mg/l est représenté sur la figure V.10. Il en ressort que le taux d'élimination du colorant sur le matériau est négligeable jusqu'à 25 minutes indiquant un processus de sorption trop lent à la première demi heure. Ceci est suivi d'une sorption plus ou moins lente entre 25 et 225 minutes avec un taux d'élimination allant de 0 à 88,4 %. Ceci est probablement lié à un processus de diffusion intraparticulaire. L'équilibre est atteint avec un temps de contact 3h 45 minutes et un taux d'élimination de 88,4 % soit 35,5 mg/g (figure V.10).

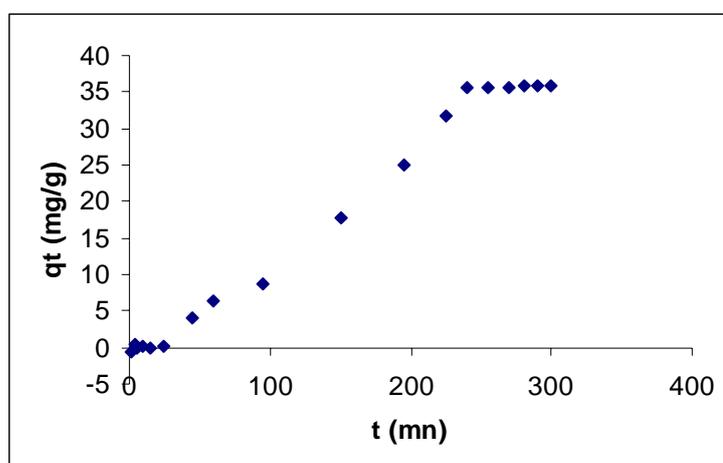


Figure V.10 : cinétique d'élimination du Bleu d'Evans par PMO-f

V-3-6 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Le contrôle du mécanisme d'adsorption du Bleu d'Evans sur PMO-f a été effectué en appliquant les deux modèles connus : pseudo-premier ordre de Lagergren et le pseudo-second ordre sur les données expérimentales enregistrées. Le modèle de diffusion intraparticulaire a été également investi. Les figures V.11 et 12 montrent que la cinétique d'élimination suit beaucoup plus le modèle de pseudo-premier ordre que celui du pseudo-second ordre. La courbe de la figure V.12 est linéaire dans un intervalle de temps de contact allant de 25 à 300 minutes avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,99$ supérieur à celui calculé pour le modèle de pseudo-second ordre $R^2 = 0,62$ (figure V.11). La capacité d'adsorption calculée est de $q_e = 69,44$ mg/g.

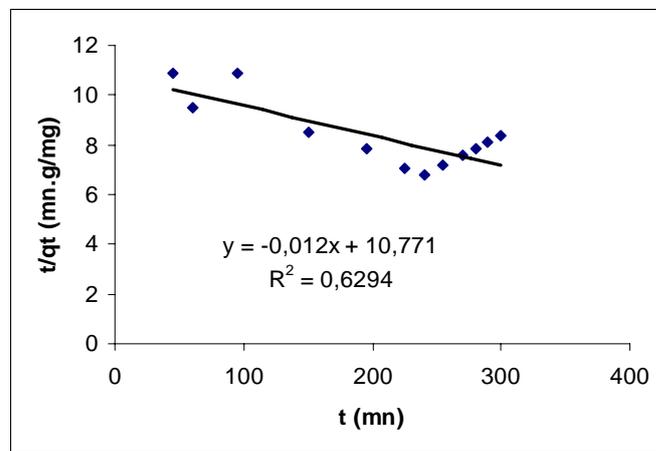


Figure V.11 : Application du modèle cinétique pseudo-second ordre à l'élimination du Bleu d'Evans par PMO-f.

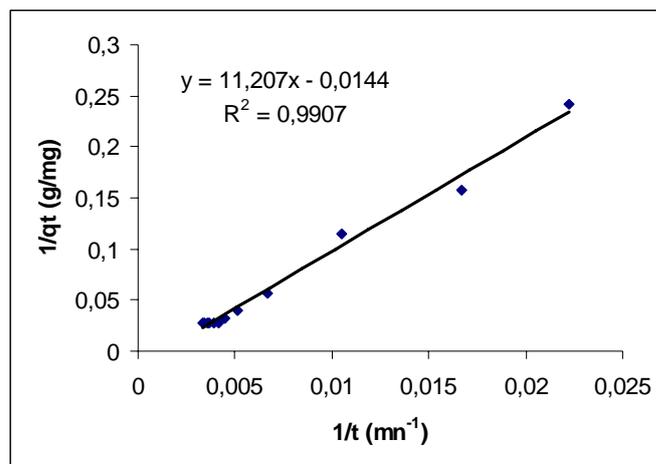


Figure V.12 : Application du modèle cinétique pseudo-premier ordre à l'élimination du Bleu d'Evans par PMO-f.

Le tracé (figure V.13) de la quantité de colorant fixée sur PMO-f en fonction de la racine carrée du temps selon la relation de Weber et Morris (partie A, chapitre III) est plus ou moins linéaire dans l'intervalle de temps de contact allant de 25 à 300 minutes avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,97$. La valeur de la constante de diffusion K_{diff} obtenue est de $3,33 \text{ mg.g}^{-1}.\text{mn}^{-0,5}$. Ceci se traduit par un mécanisme de diffusion interparticulaire. La droite ne passe pas par l'origine ce qui implique que la diffusion n'est pas l'étape limitante. Par ailleurs, on peut dire qu'il existe d'autres phénomènes qui régissent le processus d'adsorption lors de la deuxième phase.

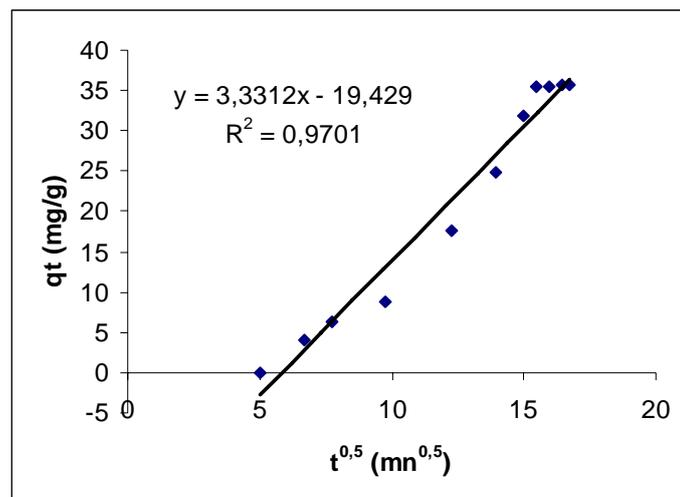


Figure V.13 : Application du modèle de diffusion intraparticulaire à l'élimination du Bleu d'Evans par PMO-f.

V-3-7 Isotherme de sorption du Bleu d'Evans

L'isotherme a été effectuée à température ambiante en utilisant des suspensions de 50 mg de PMO-f dans 20 ml de solution aqueuse de colorant Bleu d'Evans à concentration initiale allant de 50 à 600 mg/l et au pH de la solution.

La figure V.14 montre l'isotherme d'adsorption du Bleu d'Evans sur le PMO-f. L'allure de cette courbe est identique à celle des CMI1-f. L'isotherme présente une pente initiale plus marquée indiquant que l'adsorbant agit avec une efficacité élevée à faible concentration du colorant. Ceci traduit probablement des interactions importantes à la surface du matériau et une affinité colorant/ PMO-f élevée. Le plateau lié à la capacité d'adsorption maximale n'est pas observé et l'adsorption reprends d'une façon linéaire pour des valeurs de C_e élevées ($C_e > 20 \text{ mg/l}$). Ceci, est probablement du à l'intercalation du colorant dans les pores fonctionnalisés.

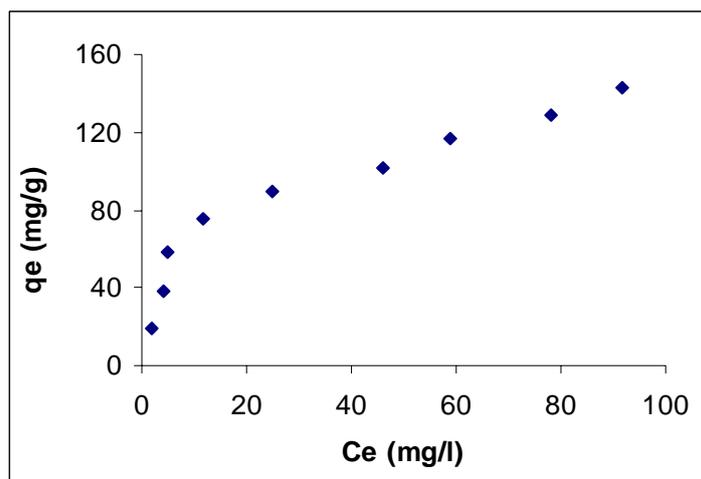


Figure V.14: Isotherme de sorption du Bleu d'Evans sur le matériau PMO-f

V-3-8 Modèles de Langmuir et Freundlich

Les figures V.15 et V.16 montrent que les résultats expérimentaux tracés, sont bien décrit par le modèle de Langmuir avec une valeur du coefficient de détermination de 0,9769, figure V.16) plus élevée que celui du modèle de Freundlich (0,9102, figure V.15).

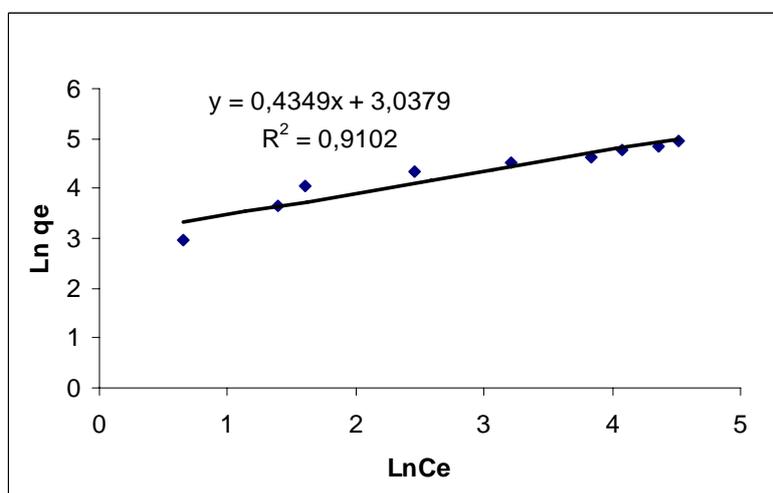


Figure V.15 : Tracés de l'équation linéarisée du modèle de Freundlich pour la sorption du Bleu d'Evans sur PMO-f.

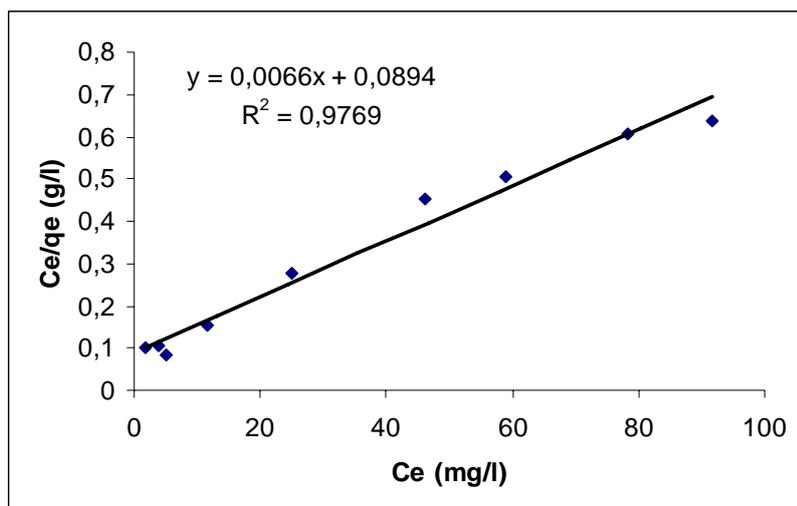


Figure V.16 : Tracé de l'équation linéarisée du modèle de Langmuir pour la sorption du Bleu d'Evans sur PMO-f.

V-4 Conclusion

Les matériaux mésoporeux obtenus CMI-1f et PMO-f ont été appliqués à l'élimination d'un colorant acide Bleu d'evans (EB) égale à 100 mg/l en solution aqueuse. Les données cinétiques suivent le modèle de pseudo-second ordre dans l'intervalle de temps allant de 0 à 120 minutes, avec un temps d'équilibre de 3h45 minutes avec un taux d'élimination 51,5% soit 21 mg/g pour CMI-1f. Le matériau PMO-f présente un taux d'élimination de colorant négligeable jusqu'à 25 minutes. La sorption est plus ou moins lente entre 25 et 225. L'équilibre est atteint avec un temps de contact 3h 45 minutes et un taux d'élimination de 88,4 % soit 35,5 mg/g. Ceci est probablement lié à un processus de diffusion intraparticulaire.

Ceci nous permet de déduire que les matériaux CMI-1f et PMO-f peuvent bien être utilisés dans des processus de purification des eaux usées afin d'éliminer des colorants anioniques.

Les données de sorption du Bleu d'evans pour le CMI-1f et PMO-f obéissent au modèle de Langmuir avec une valeur du coefficient de détermination égale à 0,926 et 0,976 respectivement.

Références

- [1] S.B Johnson, G.V. Franks, P.J. Scales, D.V. Boger, T.W. Healy, *Int. J. Miner. Process.* (2000), 58, 267-304.
- [2] Q.H. Hu, S.Z. Qiao, F.Haghseresht, M.A. Wilson, and G.Q. Lu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2006), 45, 733-738.

PARTIE C :

Synthèse, caractérisation et
application des matériaux macro-
mésoporeux hiérarchisés en pur oxyde
de Zirconium

CHAPITRE I.

*Etude bibliographique sur les Matériaux à porosité
hiérarchisée*

I-1 Introduction

L'homme est depuis toujours admiratif et envieux envers les systèmes, objets, outils présents dans la nature. Il est toujours en quête de progrès, doit donc continuer à étudier et s'inspirer de ces trésors en vue de faire avancer la science et améliorer notre vie quotidienne et développer de nouvelles technologies. Il existe différents exemples qui reflètent le panel et le degré de sophistication des objets et organismes vivants présents et créés par la nature. Or, en observant la nature ou le monde, c'est la **hiérarchisation** qui semble un concept primordial pour le bon fonctionnement du vivant.

En effet, la hiérarchisation est partout, il suffit de regarder un arbre, les nutriments passent des racines par le tronc vers des branches de plus en plus petites pour finalement atteindre les feuilles (Figure I.1A). Il en va de même pour le système vasculaire chez tous les êtres vivants. La circulation sanguine s'effectue par des vaisseaux de plus en plus petits qui se terminent par des capillaires qui viennent oxygéner les cellules cibles (Figure I.1B). Ou encore, à plus grande échelle, chaque Etat évolue de manière hiérarchique où chacun a son rôle particulier.

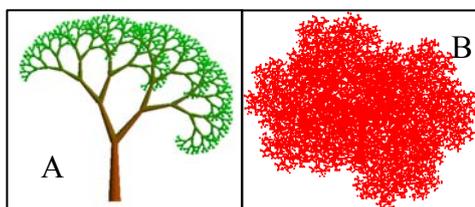
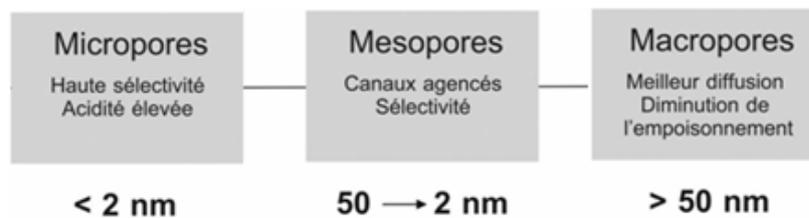


Figure I.1 : Exemples de hiérarchisation dans la nature ; arbre (A), système vasculaire (B).

La nanoscience s'est inspiré de la nature et plus particulièrement de la biologie qui représente une source d'inspiration pour de nombreux chercheurs. Grâce à des outils d'observations de plus en plus performants, l'homme peut prendre connaissance des structures naturelles organiques et inorganiques construites à l'échelle du nanomètre. Ces matériaux naturels sont très souvent des structures poreuses hiérarchisées afin de répondre parfaitement aux exigences chimiques, biologiques et physiques de leur milieu naturel.

Beaucoup d'autres exemples peuvent être cités dans cette optique afin de développer des procédés catalytiques plus compétitifs, plus polyvalents et plus efficaces (meilleure diffusion physique et minimisation de l'empoisonnement) [1], ainsi que d'élargir et d'améliorer différents domaines d'applications. Des recherches, ont tout récemment abouties

à la conception de matériaux catalytiques possédant une porosité multiple hiérarchisée. Ces solides possèdent une macroporosité (diamètre de pore > 50 nm) combinée à une mésoporosité et/ou une microporosité. A titre d'exemple, ces matériaux à porosité hiérarchisée multiple pourront à terme, permettre une diffusion rapide des plus grosses fractions du pétrole dans les macropores. Certaines de ces molécules (dont la taille correspondra à celle des pores du catalyseur) seront par la suite craquées dans les mésopores en molécules plus petites. Ensuite, elles seront fractionnées en molécules encore plus petites dans les micropores, ces derniers possédant une sélectivité de taille et d'acidité différentes de celle des mésopores. C'est le principe du « one pot reactor » [2]. Un seul catalyseur sera employé pour mener à bien une série de réactions catalytiques sélectives, et ce au mieux d'un catalyseur pour chaque étape de synthèse.



Certaines tentatives de biomimétisme à l'échelle du nanomètre ont déjà porté leurs fruits, à commencer par la synthèse en laboratoire de zéolithes, matériaux microporeux et cristallins [3,4]. Il existe aujourd'hui plus de 150 types de zéolithes synthétisées en laboratoire, ces structures sont utilisées dans diverses applications de par leurs nombreuses propriétés. La figure I.2 montre côte à côte une zéolithe naturelle et synthétique.

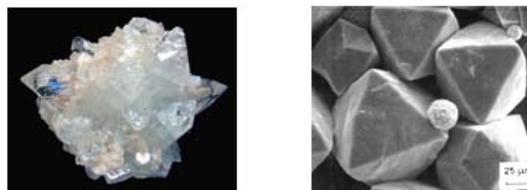


Figure I.2 : Zéolithe naturelle (gauche) et zéolithe synthétique (droite).

Un autre exemple attire également la curiosité des chercheurs. Ce sont les diatomées (bacillariophyta), microalgues unicellulaires planctoniques des eaux douces et marines. Ces algues s'entourent d'un exosquelette de silice (frustule) savamment agencé qui les protège tout en permettant des échanges avec le milieu extérieur grâce à une structure poreuse hiérarchisée. De nombreux groupes de recherche tentent de synthétiser ce type de squelettes

siliciques à l'image des diatomées capables de synthétiser ce squelette de SiO_2 à partir de silice présente dans l'eau de mer [5,6]. Mais cette tâche est fastidieuse [7]. La compréhension des principes chimiques et physiques utilisés par ces organismes serait un atout incroyable en vue de la conception d'une multitude de structures silicées bien définies pour des applications particulières (filtres, membranes, catalyseurs, supports, adsorbants etc.) [8]. La figure I.3 reprend des images montrant la structure poreuse hiérarchisée des diatomées.

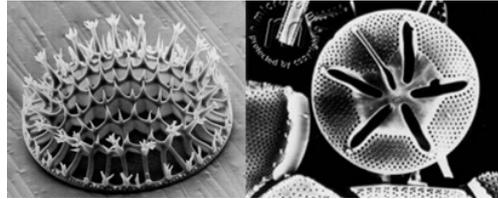


Figure I.3 : Images prises par microscopie électronique à balayage des structures siliciques des diatomées possédant une structure poreuse hiérarchisée.

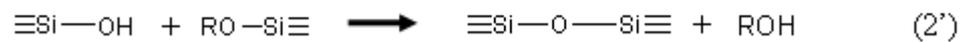
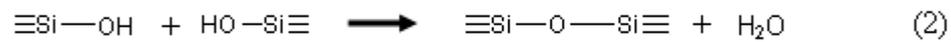
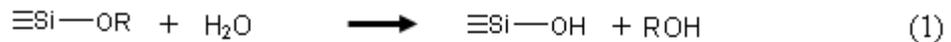
Plusieurs groupes de scientifiques ont tentés d'organiser la matière de manière hiérarchisée. Une voie qui permettrait ceci serait de créer des structures poreuses présentant une hiérarchisation bien définie de diamètres poreux. Ceci semble être un défi raisonnable puisque au cours du siècle dernier de nombreuses structures inorganiques poreuses à tailles de pores unique et bien définies ont été conçues. Il suffirait de combiner les propriétés de ces différents matériaux pour obtenir une hiérarchisation poreuse. Créer des structures 3D hiérarchisées précises à l'Angstrom en assemblant des atomes et unités nanométriques (bottom-up), à l'image de la nature, est donc un défi intéressant qui pourrait entraîner un progrès certain dans divers domaines.

I-2 Matériaux poreux unimodaux

I-2-1 Matériaux sol-gel

Devant l'efficacité et la haute performance des matériaux poreux présents dans la nature, de nombreux chercheurs se sont attelés à la conception de matériaux inorganiques poreux à morphologie, structure et texture contrôlées. De nouveaux matériaux ont ainsi vu le jour : tout d'abord les aérogels et xérogels [9,10], matériaux poreux à surface spécifique élevée, mais limités dans leurs applications à cause de leur taille de pore aléatoire et inhomogène. Ces matériaux sont synthétisés par le procédé sol-gel qui permet de fabriquer un polymère inorganique à partir, le plus souvent, d'alkoxydes de métaux, de métalloïdes ou de silicium. Un sol, suspension colloïdale de petites particules solides (1-1000nm) dans un

solvant, est d'abord formé par hydrolyse et condensation du précurseur inorganique. Ces deux réactions peuvent avoir lieu à température ambiante. Le schéma ci-dessous reprend l'exemple typique de l'hydrolyse (1) et condensation de l'alkoxyde (2, 2') de silicium en sol.



La réaction d'hydrolyse remplace le groupe alkoxyde OR par un groupe hydroxyle, par attaque nucléophile de l'oxygène de l'eau sur le silicium, ce qui amène à la formation de silanols, SiOH (1). La condensation de ces groupements réactifs par attaque de l'oxygène d'un silanol sur un silicium voisin produit des liaisons siloxanes Si-O-Si, avec élimination d'eau (2) ou d'alcool (2'). Des clusters de $\text{SiO}_x\text{OH}_{(4-2x)}$ sont ainsi formés.

Ensuite, les particules s'agrègent occupant progressivement une fraction volumique de plus en plus importante jusqu'à une valeur proche de l'unité. La viscosité du milieu devient alors importante et le liquide finit par se figer : c'est la gélification. Le gel est donc formé d'un seul solide emprisonnant la phase liquide, le temps de formation de ce dernier étant appelé « temps de gel ».

La texture, la structure et la morphologie du matériau inorganique final (ici de la silice) dépendent des conditions de préparation (pH, précurseur, solvant, force ionique) et du post traitement effectué sur ce gel. Ainsi deux grandes catégories de matériaux peuvent être obtenues via la voie sol-gel : les aérogels et xérogels [9,10] (Figure I.4).

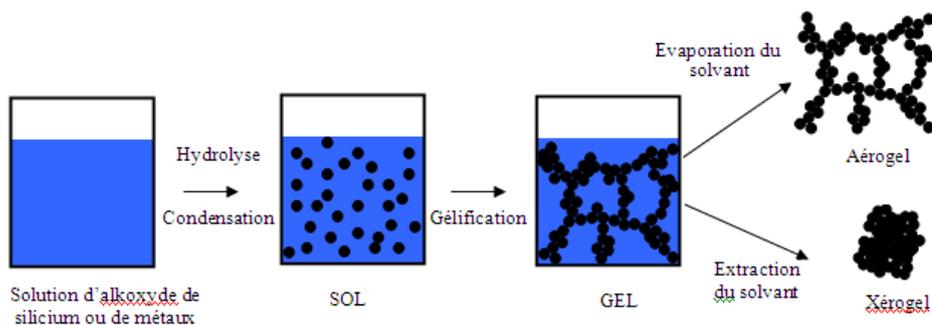


Figure I.4 : Représentation schématique des deux voies de synthèse sol-gel menant à des matériaux aérogels et xérogels.

La synthèse de matériaux sol-gel via des précurseurs de silice est assez simple, toutefois tout se complique lorsque le procédé sol-gel implique des précurseurs d'oxydes de métaux. Il existe deux types de précurseurs de métaux ; les alkoxydes de métaux ($\text{M}(\text{OR})_n$) et

le sels de métaux (MX_n). Dans les deux cas les étapes d'hydrolyse et de condensation qui aboutissent à la formation d'un gel sont nettement plus complexes. Ceci parce que le métal central a un caractère beaucoup plus électropositif que celui du silicium ; dès lors l'attaque nucléophile de l'eau sur l'atome central des alkoxydes de métaux est beaucoup plus rapide par rapport à celle sur les alkoxydes de silicium. D'autre part, les métaux ont tendance à modifier leur nombre de coordination en fonction de la taille et de la charge de l'ion, du nombre d'électrons dans les orbitales d, de l'énergie de stabilisation du champ cristallin et bien entendu de la nature des ligands. D'innombrables mécanismes d'hydrolyse et de condensation, impliquant divers complexes de coordination, sont donc possibles avant d'obtenir le matériau sol-gel final. La nature des complexes varie au cours de la polymérisation ce qui rend cette chimie très fastidieuse, elle est d'ailleurs toujours peu comprise aujourd'hui [11].

Ces matériaux sont utilisés dans de nombreuses applications comme catalyseurs, adsorbants, verres, semi-conducteurs, senseurs ou comme matériau léger, solide et résistant à la température pour les avions, équipements sportifs ou récipients divers pour l'industrie chimique. Toutefois ces matériaux présentent quelques désavantages comme une synthèse peu reproductible, une inhomogénéité de taille de pores, des précurseurs d'oxydes de métaux difficiles à manipuler ainsi qu'un temps de synthèse relativement long.

I-2-2 Zéolithes

Des matériaux microporeux naturels à taille de pores homogène, synthétisés de manière reproductible ont dès lors intéressé les chimistes inorganiciens afin de palier aux désavantages des matériaux sol-gels. Ces matériaux appelés zéolithes, du grec signifiant « pierre qui bout », furent découverts par le Baron Crønsted en 1756 [12] et furent synthétisées en laboratoire et utilisées dans des procédés catalytiques et pétrochimiques dès 1951 comme le rapportent les travaux de Breck, Milton et Barrer [11,12].

Les zéolithes appartiennent à la famille des aluminosilicates. Ces matériaux sont constitués d'un assemblage tridimensionnel de tétraèdres TO_4 où T est généralement un atome de Si ou d'Al. Ces tétraèdres s'empilent de manière à former une structure microporeuse (diamètre de pores $< 2\text{nm}$) constituée de cages, de cavités et de canaux (Figure I.5).

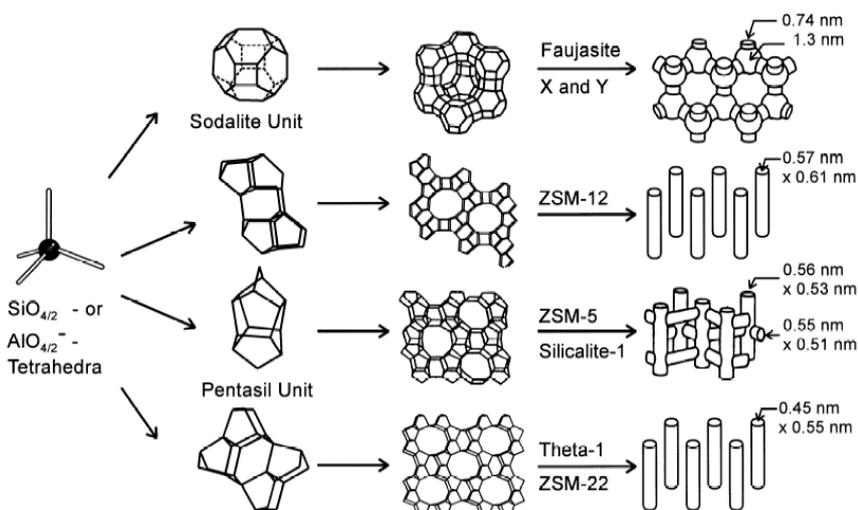


Figure I.5 : Structures de zéolithes, unités de construction et tailles d'ouvertures.

Dans ces structures deux tétraèdres adjacents sont liés entre eux par un atome d'oxygène commun, selon ce principe la formule brute de chacun des tétraèdres est soit SiO_2 , soit AlO_2^- . Des charges négatives sont donc créées au sein du réseau microporeux, celles-ci sont contrebalancées par des cations ou protons. Des sites acides ou basiques de Brønsted et de Lewis sont ainsi créés. Ce caractère acido-basique conditionne l'activité des zéolithes en catalyse. La forme de pores et des cages joue également un rôle prépondérant lors de certaines réactions catalytiques. En effet en fonction de la texture poreuse différents types de sélectivité sont induites : la sélectivité de forme par rapport au réactif, la sélectivité de forme par rapport au produit et la sélectivité par rapport à l'état de transition. Finalement, les zéolithes possèdent une capacité d'adsorption hors du commun, un atout majeur en catalyse hétérogène. C'est pourquoi, dans les années 60, les argiles et aluminosilicates amorphes utilisés dans le craquage de molécules dérivées du pétrole furent remplacés par des zéolithes plus efficaces pour le raffinage.

Les zéolithes sont également largement utilisées en tant que échangeur d'ions dans des applications domestiques telles que la purification ou l'adoucissement de l'eau [13]. Elles sont aussi propices pour la séparation de gaz [14,15]. En milieu médical, les systèmes de génération d'oxygène basés sur l'utilisation de zéolithes sont largement répandus pour produire de l'oxygène d'une certaine pureté. La zéolithe joue le rôle de tamis moléculaire qui extrait l'oxygène à partir de l'air, dans un processus qui absorbe l'azote atmosphérique [16]. Finalement, des zéolithes hydrophobes, les silicalites, sont sur le point d'être utilisées dans les navettes spatiales ou satellites en tant que stockeur d'énergie [17,18]. De manière générale, la

synthèse d'une zéolithe implique la préparation d'un gel inhomogène préparé en mélangeant une source de silice et d'aluminium dans une solution aqueuse basique. Les températures de synthèse sont comprises entre 50 et 160°C à des pressions inférieures à 30 bars. Différents additifs peuvent être ajoutés à ce gel comme des cations alcalins ou alcalino-terreux, de l'ammoniac ou de sels d'ammonium, des alkylamines ou encore des sels d'alkylammonium. Ces différents additifs vont jouer le rôle d'électrolyte, de contre ions ou d'agent directeur de synthèse. Le type d'additif choisi va donc avoir un rôle prépondérant sur les propriétés finales de la zéolithe. Ainsi une cage sodalite stable va se former autour d'un ion Na^+ hydraté (Figure I.6) [19], tandis que l'ion tetrapropylammonium favorise la formation et la croissance d'une charpente de zéolithe ZSM-5 (Figure 10) [20], deux groupes méthyle du cation TPA^+ se trouvant à l'intérieur des canaux rectilignes et deux autres vers les canaux sinusoïdaux.

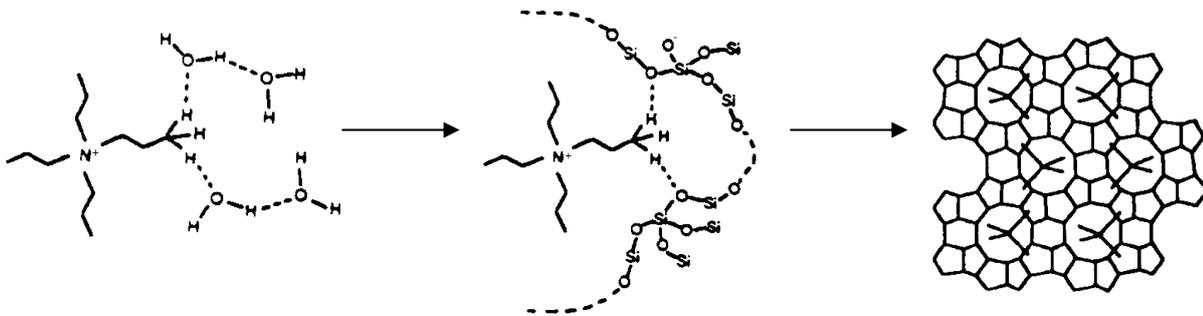


Figure I.6 : Mécanisme de direction de la structure par l'ion TPA^+ et de croissance d'un cristal de ZSM-5.

Malgré tous les avantages des zéolithes et leurs applications dans une multitude de domaines, celles-ci se sont avérées limitées par leur faible diamètre poreux. Cette taille de pores micrométriques ($< 2\text{nm}$) bien que avantageuse dans certains cas est un frein à la réalisation de certaines applications. En effet, de nombreuses applications comme le craquage des fractions lourdes du pétrole, la création de senseurs ou de filtres nécessite la création de supports poreux spécifiques à taille de pores plus élevée.

I-2-3 Matériaux mésoporeux : Voir Partie B, chapitre I

I-2-4 Matériaux macroporeux

Le développement de membranes, procédés catalytiques, adsorbants, senseurs devant interagir avec des molécules de taille plus élevée nécessite la création de matériaux possédant des macropores (diamètre $> 50\text{nm}$) de taille bien définies. Au milieu des années quatre-vingts

des structures macroporeuses possédant des pores de taille très large furent synthétisées par oxydation anodique de feuilles d'aluminium [21,22] (Figure I.7). En contrôlant la tension, le pourcentage en poids d'électrolyte (acide sulfurique), la température et le temps d'oxydation ; des matériaux possédant des macrocanaux de taille variable ont pu être synthétisés. Ces membranes sont aujourd'hui produites en masse et utilisées comme filtre, gabarit ou support, dans divers procédés.

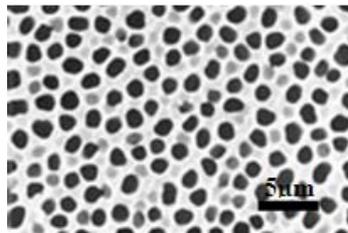


Figure I.7 : Micrographie obtenue par microscopie électronique à balayage d'une membrane macroporeuse en alumine.

Cependant, via cette méthode, seul des structures à base d'alumine peuvent être réalisées. Les recherches se sont dès lors focalisées sur la conception de matériaux macroporeux de diamètre poreux défini à base d'autres oxydes. C'est finalement plus de dix ans après la découverte des membranes anodiques en aluminium que Imhof et Pine mirent au point une voie de synthèse aboutissant à des matériaux macroporeux à base de silice, d'oxyde de titane et d'oxyde de zirconium [23]. Ces matériaux furent préparés par une polymérisation contrôlée de précurseurs inorganiques autour d'une émulsion stable. L'année suivante d'autres groupes rapportèrent la synthèse de matériaux macroporeux de faible taille de pores et de distribution homogène via une méthode de synthèse utilisant des gels polymériques [24, 25], une dispersion colloïdale de sphères de polystyrène [26-28] ou de latex [29] et même des bactéries [30] comme gabarit. Ces matériaux sont aujourd'hui principalement utilisés comme cristaux photoniques à bandes interdites optiques. Toutefois, ces structures ne possèdent pas de réels macrocanaux, mais bien des sphères macroporeuses connectées entre elles (Figure I.8). Ceci est un inconvénient majeur pour de nombreuses applications potentielles puisque l'accessibilité et la diffusion des espèces chimiques en leur sein s'en trouvent réduite. La synthèse de structures présentant des macrocanaux et non des macrosphères de compositions diverses serait un atout important pour le développement des membranes, filtres, senseurs et catalyseurs plus performants.

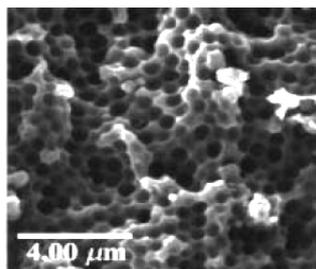


Figure I.8 : Micrographie obtenue par microscopie électronique à balayage d'un matériau macroporeux synthétisé avec des sphères de polystyrène.

Il est possible d'incorporer une macroporosité par soit l'emploi de sphères polymériques à base de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) [31], soit de gel d'amidon, de sels inorganiques, d'émulsions, de vésicules ou encore de cristaux de glace [32-34]. Néanmoins, ce genre de synthèse reste complexe à réaliser. D'autant que tout récemment, le **laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganique (CMI)** a mis au point un procédé de synthèse permettant d'incorporer une macro-mésoporosité sans emploi de surfactants pour différents types d'oxydes (ZrO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 , Y_2O_3 , Al_2O_3 et oxydes mixtes) [34-36] et notamment pour la synthèse d'aluminosilicates. Il semblerait que ce phénomène soit intimement lié à la vitesse de polymérisation des sources inorganiques dans l'eau [37,38].

I-3 Matériaux à porosité hiérarchisée

Les structures microporeuses, mésoporeuses et macroporeuses de tailles de pores bien définies et de diverses compositions chimiques ont entraîné un progrès considérable dans divers domaines. Toutefois, comme mentionné précédemment, le développement de systèmes catalytiques, membranes, senseurs, vecteurs ou adsorbants plus performants et plus adaptés à des applications spécifiques, nécessite la création de matériaux possédant des porosités multiples et hiérarchisées de diamètres poreux bien définis. L'exemple le plus concret illustrant ce besoin de hiérarchisation poreuse est le catalyseur utilisé dans le procédé FCC (Fluidizing Cracking Catalyst) [39]. Ce catalyseur permet de transformer des molécules organiques complexes (hydrocarbures lourds, kérosène) en molécules plus simples par un craquage progressif des liaisons carbone-carbone. Le catalyseur est généralement obtenu en mélangeant mécaniquement une zéolithe faujasite Y (USY) à une matrice macroporeuse amorphe aluminosilicatée. Ensuite, une mésoporosité est créée au sein du catalyseur par un traitement à la vapeur. Ce catalyseur est très efficace car il permet de craquer successivement les molécules hydrocarbonées. Les molécules de poids moléculaire élevé sont craquées dans

les macropores, les produits de cette transformation sont à leur tour craqués dans les mésopores et finalement les molécules de faible poids moléculaire sont craquées dans les micropores de la zéolithe Y. Ce catalyseur efficace pour le craquage des différentes fractions du pétrole présente toutefois le désavantage d'être difficilement mis en œuvre. En effet, trois étapes sont nécessaires à l'obtention d'une micro-meso-macroporosité, ce qui est coûteux (Figure I.9). Il serait donc plus avantageux de mettre au point une méthode permettant la synthèse de matériaux présentant une structure micro-meso-macroporeuse hiérarchisée intégrée dans un seul matériau.

C'est dans cette optique que des oxydes solides poreux hiérarchisés (micro-macroporeux, meso-macroporeux, micro-mésoporeux) aux morphologies, structures et textures diverses ont été conçus. Dans notre étude nous nous sommes intéressés aux oxydes solides macro-mésoporeux hiérarchisés à base de zirconium.

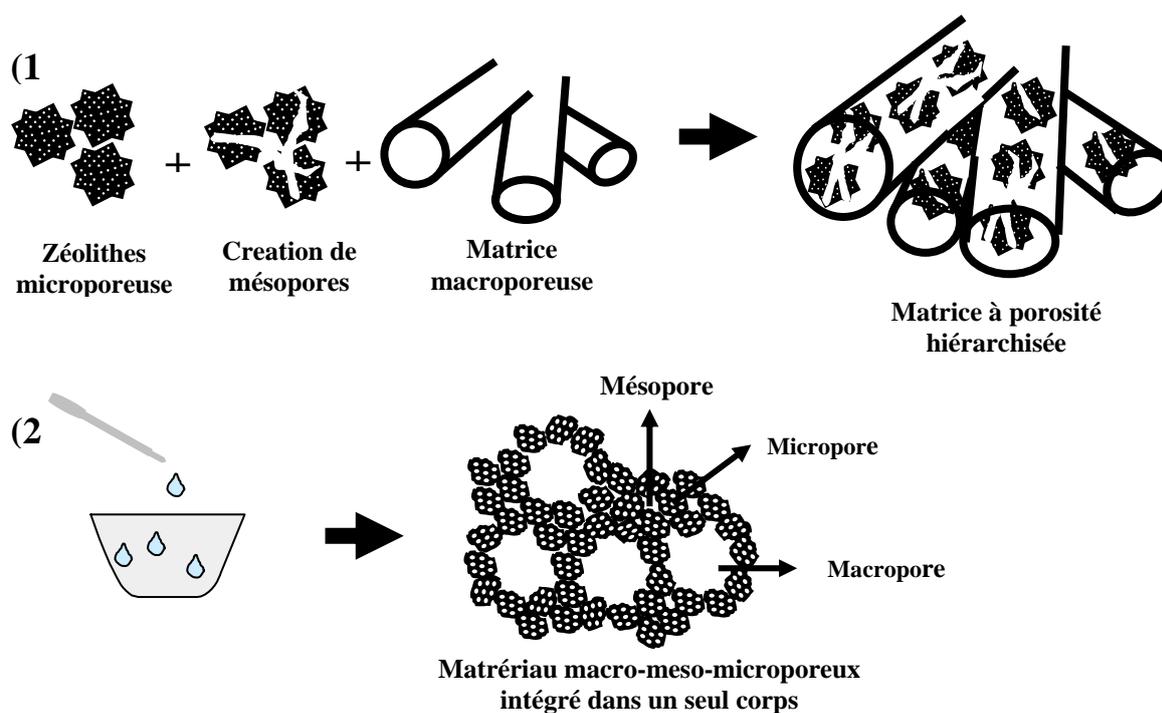


Figure I.9 : Etapes nécessaires à la synthèse du solide à porosité multiple (1) ; alternative proposée pour la synthèse du matériau à porosité hiérarchisée (2).

I-3-1 Matériaux Micro-Mésoporeux

Les premiers matériaux micro-mésoporeux furent synthétisés par Corma en 1998 via la dealuminisation d'une zeolithe MCM-22 [40]. La résistance hydrothermale et l'activité catalytique de ces matériaux sont très avantageuses. Toutefois leur synthèse n'est que très peu

reproductible et il est impossible de moduler la taille des mésopores et micropores. Ce n'est qu'au début du 21^e siècle que Pinnavaia [41,42] et coll synthétisèrent des matériaux micro-mésoporeux de taille de pores définie et modulable. Leurs synthèses se basent sur un auto-assemblage de précurseurs zéolithiques. Les matériaux obtenus possèdent une mésostructure aluminosilicatée hexagonale créée grâce à la condensation de « nanoclusters » zéolithiques microporeux autour d'un assemblage supramoléculaire de surfactant (Figure I.10).

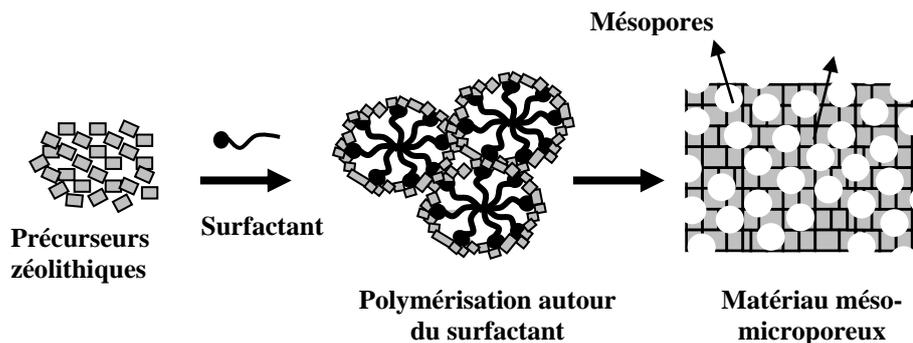


Figure I.10 : Mode de synthèse d'un matériau micro-mésoporeux hiérarchisé par auto-assemblage de précurseurs zéolithiques.

Ces matériaux possèdent une surface spécifique élevée (600-1200 m²/g) et présentent une phase homogène où les micro- et mésopores sont intrinsèquement connectés. Leurs stabilités hydrothermales et mécaniques ainsi que leur activité catalytique est nettement améliorée par rapport à des matériaux mésoporeux aluminosilicatés classiques. Suite à cette découverte une multitude de laboratoires de recherche ont créé par un mode de synthèse identique une large gamme de matériaux micro-mésoporeux utilisant différents types de précurseurs zéolithiques [43-47]. Finalement, dans la même optique d'une synthèse à deux étapes, Kaliaguine et ses collaborateurs [36] élaborèrent en 2001 un nouveau protocole de synthèse afin d'obtenir le même type de matériaux micro-mésoporeux. Cette méthode consiste à préparer des précurseurs mésoporeux qui sont ensuite imprégnés dans une solution aqueuse d'agents structurants avant de subir une étape de cristallisation. Les matériaux ainsi obtenus possèdent une surface spécifique élevée (500-900 m²/g), les caractéristiques structurales de la ZSM-5 ainsi que des propriétés acides remarquables.

Aujourd'hui de nombreux groupes focalisent leurs recherches sur la synthèse de ces structures micro-mésoporeuses hautement structurées afin d'améliorer leurs propriétés structurales, texturale, morphologiques et catalytiques en vue d'une industrialisation à l'image des zéolithes [48].

I-3-2 Matériaux Macro-Mésoporeux et Macro-Microporeux

Il n'y a pas que la synthèse de matériaux bimodaux micro-mésoporeux qui a passionné les scientifiques au cours de cette dernière décennie. Afin de pouvoir travailler avec des molécules de plus grande dimension tout en gardant les avantages d'une porosité de type microporeuse ou mésoporeuse, plusieurs groupes eurent l'ambition de synthétiser des matériaux macro-mésoporeux et macro-microporeux hiérarchisés.

Les premiers matériaux macro-mésoporeux furent synthétisés par Mann et ses collaborateurs [49]. Ces matériaux furent obtenus en entourant des bactéries filiformes (*Bacillus subtilis*) d'un gel silice-surfactant. Après élimination de ces deux agents structurants par calcination, un matériau possédant des macrocanaux de 500 nm de diamètre dont les parois sont formées d'une structure mésoporeuse de type MCM-41 est obtenu. Cette voie de synthèse ingénieuse servira par la suite de modèle pour la synthèse de matériaux poreux à partir de gabarits biologiques.

En 1998, Stucky et son équipe synthétisèrent des matériaux macro-mésoporeux à base de silice, oxyde de titane et oxyde de niobium [50]. Ces matériaux possèdent des mésopores de 10 nm de diamètre et une bi-macroporosité de 100 nm et 1000 nm de diamètre. Chaque porosité est obtenue grâce à une technique et un agent structurant spécifique. Ainsi les mésopores arrangés de façon hexagonale sont obtenus grâce à l'utilisation de surfactant copolymère block (P123). Les macropores de 100 nm de diamètre sont en réalité des macrosphères obtenues à partir de sphères de polystyrène.

Au cours de la même année, Markus Antonietti et ses collaborateurs publièrent la synthèse de matériaux bimodaux macro-mésoporeux hiérarchisés par une méthode presque similaire [51]. Le gabarit permettant l'obtention d'une macroporosité de type sphérique sont des particules de latex de diamètres compris entre 20 et 400 nm. La macroporosité est donc fonction de la taille des sphères de latex utilisées. La mésoporosité quant à elle est obtenue grâce à des molécules de surfactant ($C_n(EO)_m$).

Un an plus tard, Stucky et ses collaborateurs mirent au point une voie de synthèse exempte de sphères polymériques aboutissant à des structures macro-mésoporeuses silicées [52]. La nouvelle procédure se base sur la création d'une solution contenant plusieurs phases. Une phase mesoscopique silice/surfactant est séparée macroscopiquement par une phase

électrolytique lors de l'évaporation d'un co-solvant [53]. Après séchage, un matériau macro-mésoporeux dont la dimension des macrocanaux dépend de la nature et de la quantité de sel en solution est obtenu.

Quelques mois plus tard, le groupe de Stein synthétisa les premiers matériaux macro-mésoporeux hiérarchisés possédant des mésopores ainsi que des macropores organisés [54]. Pour obtenir ce type de structure silicée, un agencement cubique de sphères de latex [55] a été imprégné d'une solution de TEOS et de surfactant. Après hydrolyse et condensation du TEOS, un composite latex/surfactant/silice est obtenu. Le matériau composite est ensuite brûlé sous air à 850°C afin d'éliminer le surfactant et les sphères de latex. Cette étape de calcination entraîne cependant la formation des défauts dans la structure macro-mésoporeuse finale.

Au cours de la même année Antonelli synthétisa plusieurs matériaux en oxyde de niobium possédant de réels macrocanaux à parois mésoporeuses (Figure I.11) [56]. La méthode utilisée pour créer les mésopores est identique à celle qu'il avait mise au point pour produire les premiers matériaux mésoporeux à base d'oxyde de niobium. Cette méthode consiste à lier directement un surfactant aminé à une source d'éthoxyde de niobium. D'autre part, une macroporosité tubulaire en interaction directe avec les mésopores est obtenue grâce à l'ajout d'NaCl en solution. Antonelli explique que l'ajout de sel induit la formation de vésicules responsable de la macroporosité. En effet, des études antérieures à ces travaux ont montré que l'ajout d'une quantité appropriée de sel lors de la synthèse de MCM-41 entraînait la formation de tiges macroscopiques creuses à parois mésoporeuses [57].

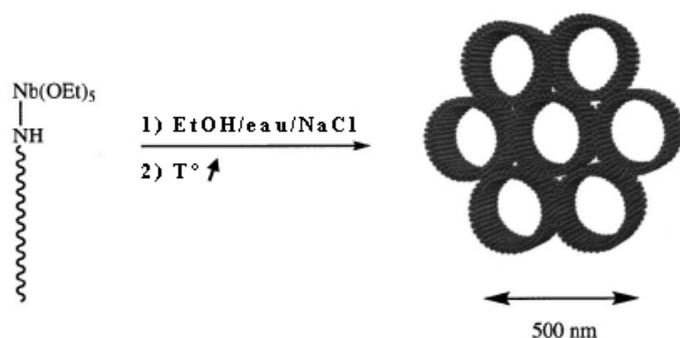


Figure I.11 : Représentation de la formation d'une structure macro-mésoporeuse en oxyde de niobium selon Antonelli.

Plus récemment, des matériaux macro-mésoporeux hybrides organique-inorganique présentant des macrosphères et des parois mésoporeuses ont été synthétisées [58]. D'autres structures silicées présentant une bimodalité poreuse ont été préparées en utilisant de l'amidon comme gabarit [59]. Des structures spongieuses ne présentant pas de réels macrocanaux mais

des interstices macroporeuses et mésoporeuses ont aussi été développées [60]. Finalement, plusieurs des méthodes mises au point pour la synthèse de matériaux macro-mésoporeux hiérarchisés ont été adaptées afin de remplacer la mésoporosité par une microporosité [61-64]. Tous ces matériaux de taille de pores contrôlable et hiérarchisée sont promis à un bel avenir en tant que membrane, catalyseur, filtre ou adsorbants.

I-4 Matériaux poreux hiérarchisés synthétisés en condition douce

La possibilité de moduler les tailles des différents pores et de les arranger régulièrement rend les différentes voies de synthèse de matériaux poreux hiérarchisés décrites ci-dessus très avantageuses. La synthèse de matériaux méso-microporeux est déjà bien rodée et prête à l'industrialisation. Par contre, les différentes voies de synthèse des matériaux possédant une macroporosité présentent quelques inconvénients majeurs. Il est par exemple difficile de prévenir l'effondrement de la structure macroporeuse lors de l'extraction de sphères polymériques. De plus, ces sphères n'engendrent pas de réels macrocanaux, mais bien des macrosphères ce qui limite l'accès et la diffusion des larges molécules. L'extraction des sphères nécessite également des températures très élevées ou des conditions acides extrêmes, ce qui constitue un inconvénient important en vue d'une future industrialisation du processus. La création de macrocanaux par ajout de sel dans le milieu de synthèse présente également quelques désavantages. Il est par exemple difficile d'éliminer ces derniers de la structure finale. Les macropores, bien que sous forme de macrocanaux ne sont pas bien définis et présents qu'en faible pourcentage ; de plus, leur diamètre n'est pas modulable. Les matériaux possédant des macrocanaux à parois mésoporeuses en oxyde de niobium de D.M. Antonelli [29] sont les plus intéressants en vue d'une application comme membrane ou en catalyse. Leur seul inconvénient est qu'une étape de calcination est nécessaire pour éliminer le surfactant puisque ce dernier est lié de manière covalente à la source de niobium. Tous ces inconvénients sont des freins à l'industrialisation de ces matériaux.

Dès lors, de nouvelles méthodes de synthèse simples, en conditions douces et peu coûteuses ont été envisagées. **Le laboratoire C.M.I** (*Laboratoire des Matériaux Inorganique, Facultés Universitaires Notre Dame de la Paix, FUNDP, Namur, Belgique*), et le groupe de Shanks publièrent presque simultanément une voie de synthèse en condition douce aboutissant à des matériaux macro-mésoporeux hiérarchisés possédant des macrocanaux à parois mésoporeuses désordonnées, respectivement à base d'oxyde de

zirconium [65] de d'alumine [66]. L'originalité de cette méthode de préparation réside dans le fait que seul le surfactant induit la présence du double système poreux et ce, par opposition aux synthèses classiques dans lesquelles le gel de synthèse menant aux macropores polymérise autour de sphères polymériques ou via un gabarit vésiculaire induit par des sels. De cette manière, l'élimination de l'agent structurant peut se faire par une simple extraction par solvant. La synthèse de matériaux macro-mésoporeux en oxyde de zirconium est légèrement plus simple que celle des structures en alumine puisque la synthèse de ZrO_2 se réalise en milieu purement aqueux alors que la synthèse développée par Shanks se produit milieu alcool/ eau.

I-5 Matériaux Macro-Mésoporeux à base d'oxyde de zirconium

Les matériaux macro-mésoporeux hiérarchisés en pure zircone préparés au **laboratoire C.M.I.** sont obtenus en faisant polymériser une source de propoxyde de zirconium (70% en pds dans propanol) dans une solution micellaire (CTMABr ou $C_{16}(EO)_{10}$) aqueuse acide. L'ensemble subit ensuite un traitement hydrothermal afin de compléter la polymérisation de l'oxyde de zirconium et une étape d'extraction afin d'éliminer le surfactant.

Cette méthode de préparation originale est caractérisée par un rendement d'environ 50%, c'est-à-dire 50% de particules macroporeuses par échantillon. Les particules macro-mésoporeuses ont un diamètre compris entre 10 et 50 μm , leurs macropores sont de diamètre variable, ils sont en forme de cône et orientés perpendiculairement à la surface de la particule. Le diamètre de l'extrémité supérieure du cône macroporeux est compris entre 300 et 600 nm tandis que le diamètre du cône lui-même varie de 50 à 600 nm. La structure interne de ces macropores se compose de particules d'oxyde de zirconium mésoporeuses de diamètre avoisinant les 2 nm, avec des canaux en forme de vers enchevêtrés. La surface spécifique de ces matériaux est très élevée et peut atteindre 900 m^2/g [67]. La figure I.12 reprend des clichés MET et MEB de ces structures macro-mésoporeuses hiérarchisées en pure zirconium mettant en évidence les macrocanaux dont les parois sont formées de mésopores désordonnés.

Les mesures de diffraction de rayons X (DRX) aux bas angles ne révèlent pas de réflexions caractéristiques d'une répétition régulière des canaux dans l'espace, confirmant donc l'arrangement en forme de vers observé par microscopie à transmission. Les mesures aux hauts angles indiquent que le matériau est amorphe.

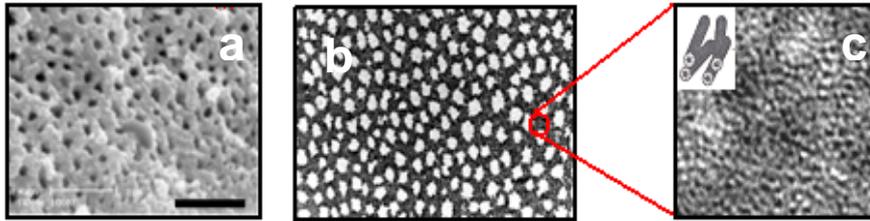


Figure I.12 : Micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage (a) et à transmission (b,c) des macropores (a,b) et de leur parois mésoporeuses (c) des matériaux macro-mésoporeux hiérarchisés en pure zircone.

Une étude intensive sur le rôle du surfactant dans la création de cette structure hiérarchisée macro-mésoporeuse hiérarchisée a été entreprise au laboratoire **C.M.I.** Il s'avérerait que les synthèses sans surfactant avec forte agitation ne conduisent aucunement à la formation de macropores. Un mécanisme de synthèse préliminaire où le surfactant joue un rôle primordial dans la formation des mesopores et macropores a été proposé en se basant sur des recherches antérieures [68,69]. Ce dernier est illustré à la figure I.13. Il est proposé que lorsqu'une solution de 15% en poids de $C_{16}(EO)_{10}$ (concentration entre CMC_1 et CMC_2) est utilisée, des micelles sphériques et/ou cylindriques isolées sont présentes en solution. Le précurseur inorganique, dans un premier temps, entre en interaction avec ces micelles et polymérise très rapidement, donnant lieu à des agrégats de petites particules de ZrO_2 mésoporeuses, possédant un grand nombre de groupements hydroxyles en surface. Lors du traitement hydrothermal, les micelles de tensioactif restantes non consommées se réorganisent sous forme de bicouches sur la surface externe des agrégats de ZrO_2 . Ces agrégats de ZrO_2 vont alors entrer en interaction au travers de bicouches micellaires. La coalescence de ces bicouches de surfactants conduit à la formation des supermicelles [57,58]. La coalescence des agrégats de ZrO_2 donne naissance aux parois mésoporeuses.

Il apparaît que la vitesse de polymérisation du $Zr(OC_3H_7)_4$ joue également un rôle clef dans l'obtention de structures hiérarchisées. En effet, il est fort probable qu'une hydrolyse et condensation trop rapide de la source ne permettent pas la formation de ces structures. D'autre part, une vitesse de polymérisation trop lente rend l'obtention de macropores également improbable. L'agitation du milieu réactionnel pourrait aussi être un facteur crucial. Ces matériaux ont rapidement prouvé leur efficacité dans des domaines d'applications aussi diversifiés que la médecine, la biologie, la catalyse, l'électronique etc.

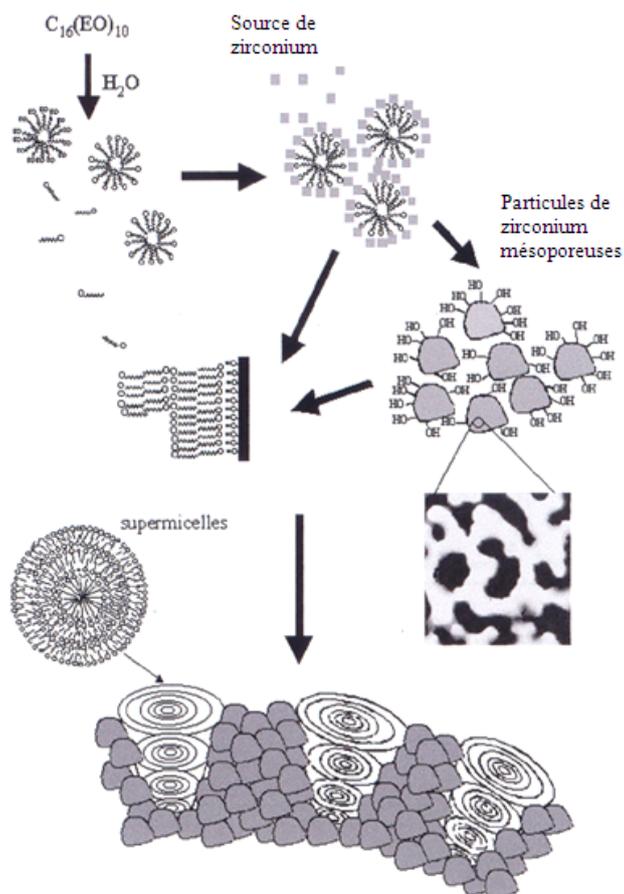


Figure I.13 : Mécanisme général de synthèse des matériaux macro-mésoporeux

Le laboratoire C.M.I. mit au point une méthode de synthèse, peu coûteuse et en conditions douces, aboutissant à des structures possédant des macrocanaux à parois mésoporeuses en oxyde de zirconium avec et sans surfactant. Ces nouveaux matériaux ont suscité un énorme intérêt.

Dans cette partie de travail, notre premier objectif est de synthétiser les matériaux macro-mésoporeux hiérarchisés en pure zircone (ZrO_2). Ces derniers matériaux seront caractérisés intensivement grâce à des méthodes d'analyses diversifiées : par BET, par microscopies électroniques à balayage et à transmission à haute résolution. La stabilité thermique de ces matériaux sera également étudiée.

Le second objectif mettre en exergue les propriétés de ces structures poreuses hiérarchisées en testant ces dernières dans l'adsorption d'un colorant textile. Cette application sera choisie en tenant compte de la dépollution des eaux usées appartenant aux rejets des industries textiles.

Références

- [1] R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, M. Yabuki, *J. Catal.*, 200, (2001) 197-202.
- [2] H. Nishihara, S.R. Mukai, D. Yamashita, H. Tamon, *Chem. Mater.*, 17, (2005), 683-689.
- [3] D. Barthomeuf, *La Recherche*, 1980, 114, 908.
- [4] R.M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, Inc, New York, 1982.
- [5] D.E. Morse, *Trends Biotechnol.*, 1999, 17, 230.
- [6] R.W. Drum, R. Gordon, *Trends Biotechnol.*, 2003, 21, 325.
- [7] C.W.P. Foo, J. Huang, D.L. Kaplan, *Trends Biotechnol.*, 2004, 22, 577.
- [8] T. Goradin, A. Marchal, N. Abdoul-Aribi, J. Livage, *Colloids Surf. B.*, 2005, 44, 191.
- [9] L. Klein, *Sol-Gel Technologie*, Noyes Pub., Park Ridge, 1988.
- [10] C. J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, Inc., 1990.
- [11] J.P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde*, CNRS Editions, 1994.
- [12] A.F. Crønsted, *Akad. Handl. Stockholm*, 1756, 17, 120.
- [13] A. Dyer, *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves.*, Wiley, New York, 1988.
- [14] T.L. Slater, C.H. Amberg, *Can. J. Chem.*, 1972, 50, 3416.
- [15] H. Försted, M.J. Schuldt, *J. Colloid Interface Sci.*, 1975, 52, 380.
- [16] C.F. Watson, R.D. Whitley, C.M. Meyer, *US Patent* 5, 1996. 529, 610.
- [17] V. Eroshenko, R.-C. Regis, M. Soulard, J. Patarin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 8129.
- [18] V. Eroshenko, R.-C. Regis, M. Soulard, J. Patarin, *C.R. Physique*, 2002, 3, 111.
- [19] A. Dyer, *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley and Sons, Inc., Eds, Chichester, 1998.
- [20] S.L. Burkett, *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 4647.
- [21] S. Saito, K. Itaya, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, 1986.
- [22] A.F.M. Leenars, K. Keizer, A.J. Burggraaf, *Chemtech*, 1986, 16, 560-564.
- [23] A. Imhof, D. Pine, *Nature*, 1997, 389, 948.
- [24] P. Yang, T. Deng, D. Zhao, P. Feng, D. Pine, B.F. Chmelka, G. M. Whitesides, G.D. Stucky, *Science* 1998, 282, 2244.
- [25] R. A. Caruso, M. Giersig, F. Willig, M. Antonietti, *Langmuir*, 1998, 14, 6333.
- [26] O.D. Velev, T.A. Jede, R.F. Lobo, A.M. Lenhoff, *Nature*, 1997, 389, 447-448.
- [27] J.E.G.J. Wijnhoven, W. Vos, *Science*, 1998, 281, 802-804.
- [28] B.T. Holland, C.F. Banford, A. Stein, *Science*, 1998, 281, 538.
- [29] M. Antonietti, B. Berton, C. Göltner, H. P. Hentze, *Adv. Mater.*, 1998, 10, 154.
- [30] S.A. Davis, S.L. Burkett, N.H. Mendelson, S. Mann, *Nature*, 1997, 385, 420-423.

- [31] F. Tang, H. Fudouzi, T. Uchikoshi, Y. Sakka, *Journal of the European Ceramic Society*, 24, (2004), 341-344.
- [32] Z.-Y. Yuan, B.-L. Su, *J. Mater. Chem.*, Doi : 10,1039/B512304F, 2005.
- [33] H. Nishihara, S.R. Mukai, D. Yamashita, H. Tamon, *Chem. Mater.*, 17, (2005), 683-689.
- [34] J.-L. Blin, A. Leonard, Z.-Y. Yuan, L. Gigot, A. Vantomme, A. K. Cheetam, B.-L. Su, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, (2003), 2872-2875.
- [35] A. Vantomme, Z.-Y. Yuan, B.-L. Su, *New J. Chem.*, 28, (2004), 1083-1085.
- [36] D. Trong On, S. Kaliaguine, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40, 3248.
- [37] W. Deng, M.W. Toepke, B.H. Shanks, *Adv. Funct. Mater.*, 13, (2003), 61-65.
- [38] W. Deng, B.H. Shanks, *Chem. Mater.*, 17,(2005), 3092-3100.
- [39] B. Cornils, W. A. Herrmann, R. Schlögl, C.H. Wong, *Catalysis from A to Z, WILEY-VCH*, 2000.
- [40] A. Corma, V. Fornes, S.B. Pergher, T.L.M. Maesen, J.G. Buglass, *Nature*, 1998, 396, 353.
- [41] Y.Liu, W. Zhang, T. J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 8791.
- [42] Y.Liu, W. Zhang, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40, 1255.
- [43] Z. Zhang, Y. Han, F.-S. Xiao, S. Qiu, L. Zhu, R. Wang, Y. Yu, Z. Zhang, B. Zou, Y. Wang, H. Sun, D. Zhao, Y. Wie, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 5014.
- [44] Z. Zhang, Y. Han, L. Zhu, R. Wang, Y. Yu, S. Qiu, D. Zhao, F.-S. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40, 1258.
- [45] Y. Han, S. Wu, Y. Sun, D. Li, J. Liu, X. Zhang, F.-S. Xiao, *Chem. Mater.*, 2002, 14, 1144.
- [46] S.P. Naik, A.S.T. Chiang, R. W. Thompson, F. C. Huang, H.-M. Kao, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2003, 60, 213.
- [47] X. Meng, D. Li, X. Yang, Y. Yu, S. Wu, Y. Han, Q. Yang, D. Jiang, F.-S. Xiao, *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 8972.
- [48] P. Prokesova, S. Mintova, J. Cejka, T. Bein, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2003, 64, 165.
- [49] S.A. Davis, S.L. Burkett, N.H. Mendelson, S. Mann, *Nature*, 1997, 385, 420.
- [50] P. Yang, T. Deng, D. Zhao, P. Feng, D. Pine, B.F. Chmelka, G.M. Whitesides, G.D. Stucky, *Science*, 1998, 282, 2244.
- [51] M. Antonietti, B. Berton, C. Göltner, H.S. Hentze, *Adv. Mater.*, 1998, 10, 154-159.
- [52] D. Zhao, P. Yang, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, 1999, 11, 1174-1178.
- [53] W.T.S. Huck, J. Tien, G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 8267.

- [54] B.T. Holland, C.F. Blanford, T. Do, A. Stein, *Chem. Mater.*, 1999, 11, 795.
- [55] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, 1968, 26, 62.
- [56] D.M. Antonelli, *Microporous Mesoporous Mater.*, 1999, 33, 209.
- [57] H.P. Lin, S. Cheng, C.Y. Mou, *Chem. Mater.*, 1998, 10, 581.
- [58] B. Lebeau, C.E. Fowler, S. Mann, C. Farcet, B. Charleux, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, 2000, 10, 2105.
- [59] B. Zhang, S.A. Davis, S. Mann, *Chem. Mater.*, 2002, 14, 1369.
- [60] K. Suzuki, K. Ikari, H. Imai, *J. Mater. Chem.*, 2003, 13, 1812.
- [61] T. Sen, G.J.T. Tiddy, J.L. Casci, M.W. Anderson, *Chem. Mater.*, 2004, 16, 2044.
- [62] B. Zhang, S.A. Davis, N.H. Mendelson, S. Mann, *Chem. Commun.*, 2000, 781.
- [63] M.W. Anderson, S.M. Holmes, N. Hanif, C.S. Cundy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39, 2707.
- [64] Y.-J. Lee, J.S. Lee, Y.S. Park, K.B. Yoon, *Adv. Mater.*, 2001, 13, 1259.
- [65] J.L. Blin, A. Leonard, L. Gigot, Z. Y. Yuan, A. Vantomme, A.K. Cheetham, B.L. Su, *Angew. Chem. Intl. Ed.*, 2003, 42, 2872.
- [66] W. Deng, M.W. Toepke, B.H. Shanks, *Adv. Funct. Mater.*, 2003, 13, 61.
- [67] A. Vantomme, Z.-Y. Yuan, B.L. Su, *New. J. Chem.*, 2004, 28, 1083.
- [68] S. Oliver, A. Kuperman, N. Coombs, A. Lough, G.A. Ozin, *Nature*, 1995, 47, 378.
- [69] Z.Y. Yuan, J.Q. Liu, L.M. Peng, B.L. Su, *Langmuir*, 2002, 18, 2450.

CHAPITRE II.

*Conception de matériaux macro-mésoporeux hiérarchisés à
base de Zirconium*

Introduction

L'objectif majeur dans cette partie de la thèse, est la synthèse de matériaux à porosité hiérarchisée. Ces structures de nature chimique diverses pourraient être utilisées dans plusieurs applications en fonction de leurs propriétés spécifiques. Nous nous sommes intéressés à synthétiser des matrices macro-mésoporeuses à base de Zirconium [1,2]. Cette synthèse sera complétée par un mécanisme préliminaire proposé en 2003 [1,2]. Ce dernier, se base sur des observations macroscopiques en cours de synthèse, sur des analyses texturales, structurales et morphologiques des matériaux fins ainsi que sur des études antérieures concernant la chimie des surfactants [3,4] et des précurseurs d'oxyde de zirconium [5,6]. Néanmoins, malgré le grand nombre d'observations et de sources utilisées pour élaborer ce mécanisme, certaines inconnues persistent.

Pour mieux comprendre ce qui se passe dans le milieu réactionnel, diverses études ont été projetées au **laboratoire CMI**. Tout d'abord, les synthèses de structures macro-mésoporeuses en oxyde de zirconium ont été faite avec et sans surfactant. Les matériaux obtenus ont été caractérisés par les différentes méthodes d'analyses (cités en annexe). Ensuite, des synthèses ont été entreprises afin de comprendre le rôle exact du surfactant, de l'agitation et de la vitesse de polymérisation de la source inorganique [1,2]. Tous ces résultats ont permis de proposer un mécanisme.

Finalement, nous avons testé ces différents matériaux dans l'adsorption du colorant Bleu d'évans.

Synthèse des matériaux macro- poreux hiérarchisés à base d'oxyde de zirconium

Afin de comprendre le rôle joué par le surfactant dans la formation des mésopores et macropores au sein des matériaux en oxyde de zirconium, des synthèses sans surfactant avec agitation modérée (100tpm) ont été réalisées. Les matériaux obtenus ont été comparés aux matériaux macro-mésoporeux hiérarchisés en ZrO_2 préparés via la voie de synthèse classique en présence de surfactant.

Protocoles de synthèses

a/ Synthèse de matériaux macro-mésoporeux à base de Zr en présence de surfactant : ZrO₂-II

La solution micellaire se prépare en introduisant 15% en poids de surfactant [C₁₆(EO)₁₀ : Brij 56] dans 60 ml d'une solution aqueuse d'H₂SO₄ (pH = 2). Cet ajout se fait en petites quantités pendant 3 heures à température ambiante jusqu'à dissolution complète. Le tout est agité à une vitesse de 200 tours par minute (tpm).

La solution micellaire est ensuite homogénéisée pendant 3 heures à 200 tpm conformément au protocole établi précédemment au laboratoire pour des matériaux mésoporeux silicatés [7]. Il s'ensuit l'ajout goutte à goutte du précurseur inorganique dans un rapport molaire surfactant / propoxyde de zirconium de 0,33 : (m_{Zr(OC₃H₇)₄} = 18,7 g) [Zr(OC₃H₇)₄ ; 70% en poids dans du propanol], le mélange est encore agité pendant 1 heure à 200 tpm.

Afin de compléter la polymérisation de l'oxyde de zirconium et de favoriser des réarrangements au sein du gel, ce dernier est introduit dans une gaine en Téflon, enfermée dans un autoclave en acier inoxydable. L'autoclave est ensuite placé dans un four à 60 °C pendant 48 heures afin de subir un traitement hydrothermal. A la suite de ce traitement, l'élimination du surfactant est effectuée par extraction à l'aide d'un appareil Soxhlet, qui consiste à faire passer de l'éthanol à travers une cartouche de cellulose contenant le matériau. Le solvant va ainsi entraîner avec lui le surfactant, ce qui va permettre la libération des pores. Cette extraction se fait pendant 36 heures avec un renouvellement du solvant après 5 heures de chauffage à reflux [8].

Après extraction, le matériau poreux est séché sous vide à 60 °C, ce qui donne lieu à des poudres d'oxyde de zirconium qui seront analysées après broyage par les différentes méthodes d'analyse exposées en annexe.

b/ Synthèse de matériaux à base de Zr sans surfactant : ZrO₂-I

Le protocole de synthèse pour la conception de matériaux à base de zircone sans surfactant est presque identique à celui décrit ci-dessus. La seule différence est l'absence de solution micellaire de surfactant, ceci entraînant par la même occasion l'absence de l'étape d'extraction habituellement nécessaire pour libérer les pores du matériau.

Ajouter goutte à goutte 0,05M (soit la masse de 23,4g) de propoxyde de Zirconium sous agitation de 100 rpm. Les figures II.1 et 2 représentent respectivement les protocoles de synthèse de base avec et sans surfactant.

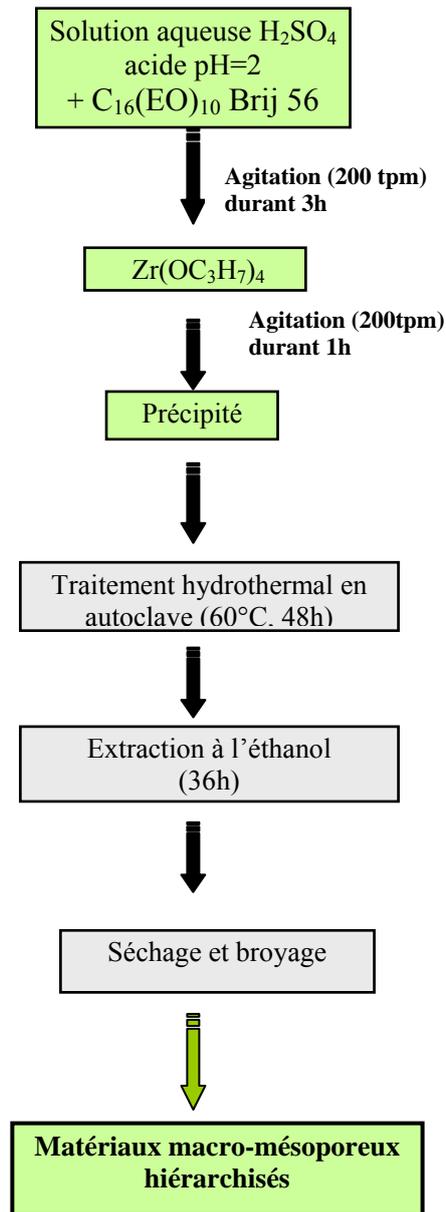


Figure II.1 : Protocole de synthèse des matériaux macro-mésoporeux hiérarchisés en pure zirconie en présence du surfactant (ZrO₂-II).

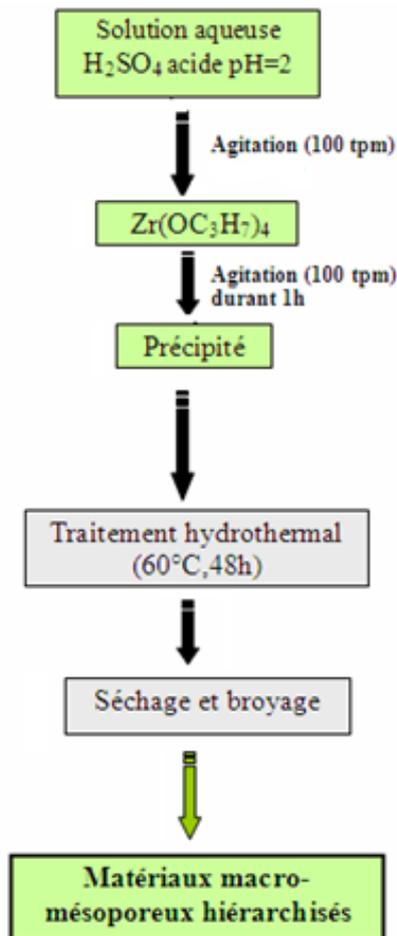


Figure II.2 : Protocole de synthèse des matériaux macro-mésoporeux hiérarchisés en pure zirconce sans surfactant (ZrO_2 -I).

II-2 Méthodes utilisées pour la caractérisation des matériaux mésoporeux

II-2-1 Caractérisation morphologique

La caractérisation morphologique des matrices mésoporeuses est réalisée par microscopie électronique à balayage (**MEB**). Cette technique donne des informations concernant l'aspect extérieur des matériaux ainsi que la taille des particules. Cette technique qui nous renseigne également sur la taille des particules, consiste à envoyer un faisceau d'électrons, accélérés par une différence de potentiel, qui balaie l'échantillon. Les échantillons ont été au préalable métallisés par une fine pellicule d'or de 20 à 30 nm d'épaisseur, dans un plasma d'argon. Les clichés sont pris sur un microscope *Philips XL20* permettant une résolution jusqu'à 1 μm .

II-2-2 Caractérisation structurale :

Les matériaux mésoporeux peuvent être caractérisés d'un point de vue structural et leur structure hautement ordonnée peut être mise en évidence par deux techniques : la Microscopie Electronique à Transmission (**TEM**) et la Diffraction des Rayons X sur poudres (**DRX**).

- ✚ La **Microscopie Electronique à Transmission (MET)** permet une visualisation directe de l'organisation locale des canaux du matériau. Pour pouvoir observer les matériaux au microscope, il est nécessaire que la matrice subisse un pré-traitement. Pour ce faire, une faible quantité de poudre est introduite dans une gélule remplie de résine époxy. Après polymérisation de cette résine à 60°C, des coupes extrêmement fines sont réalisées à l'aide d'un ultramicrotome et déposées sur des grilles qui sont introduites dans le microscope à l'aide d'un support. L'appareil utilisé est de type Philips Tecnai. Les mesures sont réalisées sous une tension de 100 kV et en utilisant un filament de tungstène.
- ✚ La **Diffraction des Rayons X sur poudres (DRX)** renseigne sur la structure globale du matériau ainsi que sur l'épaisseur des parois. La poudre est introduite dans une coupelle de manière à former une plaquette possédant une surface bien plane. Les mesures sont prises à bas angle (2θ allant de 0,5 à 5 degrés) sur un diffractomètre Panalytical X'Pert PRO.

II-2-3 Caractérisation texturale :

La technique d'adsorption-désorption d'azote (**BET**) donne la taille des pores, leur volume poreux et la surface spécifique du matériau synthétisé.

Le programme relève le volume d'azote adsorbé pour chaque pression relative pendant l'adsorption et la désorption, fournissant ainsi une isotherme caractéristique du type de matériau. La surface spécifique et le volume poreux sont obtenus à partir de l'équation de Brauner, Emmet et Teller (BET), tandis que la distribution de la taille des pores est obtenue par la dérivation du volume en fonction du diamètre des pores.

L'appareil utilisé pour effectuer ces mesures est de type Micromeritics TriStar 3000.

II-2-4 Spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie infrarouge a été réalisée sur un appareil de type Spectrum 2000 Perkin Elmer, en phase solide. Les pastilles sont préparées en dispersant l'échantillon à 1% dans du KBr et en pressant le mélange à 5 tonnes pendant quelques minutes, jusqu'à obtention d'une pastille.

II-2-5 Thermogravimétrie – Analyse thermique différentielle

L'analyse thermogravimétrique et thermique permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon et l'effet thermique lorsqu'il est soumis à un régime de température. La variation de température allant de 20 à 650°C à une vitesse de 1°C/min. Cette technique va donc nous renseigner sur la stabilité thermique des matériaux.

L'échantillon est placé dans un creuset en platine et chauffé selon le programme; la microbalance détermine la perte de masse (et le flux de chaleur associé) en comparant avec une référence en alumine. L'appareil utilisé est de type Setaram TG-DSC 111.

Voir les méthodes de caractérisation en détail en annexe.

II-3 Caractérisation des matériaux

Dans cette partie, les caractéristiques essentielles (structure, texture et morphologie) des matériaux synthétisés via le protocole de synthèse de base (avec surfactant) sont comparées à celles des matériaux réalisés à partir du nouveau protocole (sans surfactant).

D'après les résultats obtenus les propriétés structurales, texturales et morphologiques sont presque semblables pour les deux types de synthèses.

II-3-1 Propriétés morphologiques

Les échantillons des deux types de synthèses ont été observés par microscopie électronique à balayage (MEB). Les micrographies révèlent des particules présentant des macrocanaux parallèles entre eux quel que soit le protocole de synthèse utilisé (Figure II.3). Les parois des macropores sont formées de petites particules d'oxyde de zirconium d'une centaine de nanomètres accolées les unes aux autres. Les interstices entre ces nanoparticules d'oxyde de zirconium pourraient être à l'origine de la mésoporosité. Ces résultats indiquent que l'absence de surfactant n'affecte pas la morphologie globale des matériaux.

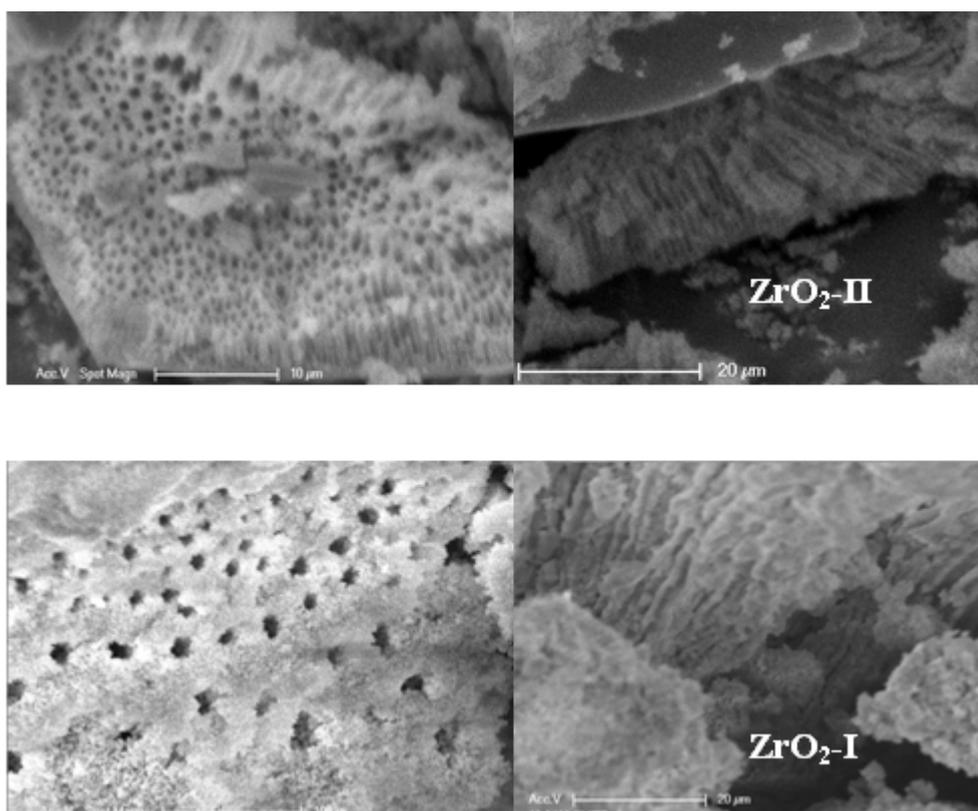


Figure II.3 : Micrographies MEB des matériaux macro-mésoporeux hiérarchisés en oxyde de zirconium :

II-3-2 Propriétés structurales

a/ Analyse par microscopie électronique à transmission

Les observations par microscopie électronique à transmission (MET) confirment que les deux types d'échantillons sont constitués de particules possédant des macropores (Figure II.4a). L'observation des parois des macropores confirme qu'elles sont formées d'une agrégation de petites particules de 100 à 300 nm environ de diamètre engendrant une mésoporosité interparticulaire inhomogène. De plus, des observations à plus haute résolution révèlent une mésoporosité désordonnée au sein de chaque petite particule formant les parois des macropores (Figure II.4b).

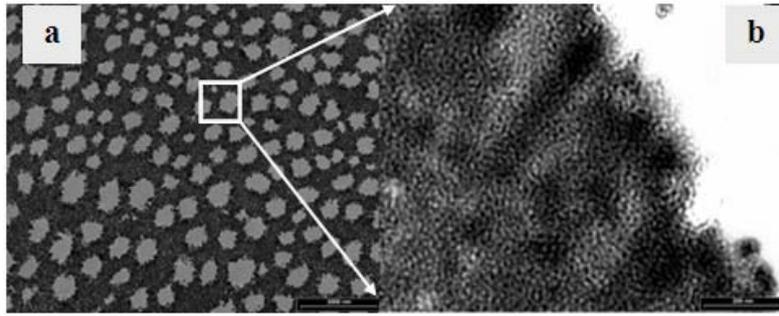


Figure II.4 : Micrographies MET à basse (a) et haute résolution (b) des matériaux macro-mésoporeux hiérarchisés.

b/ Analyse par diffraction de rayon X

Les échantillons synthétisés avec et sans surfactant ont également été analysés par diffraction des rayons X afin d'avoir une information sur leur structure à l'échelle atomique. Les diffractogrammes sur poudres présentent deux larges bosses à 20-40 et 40-60 degrés 2θ (Figure II.5), ce qui témoigne d'un squelette en oxyde de zirconium amorphe.

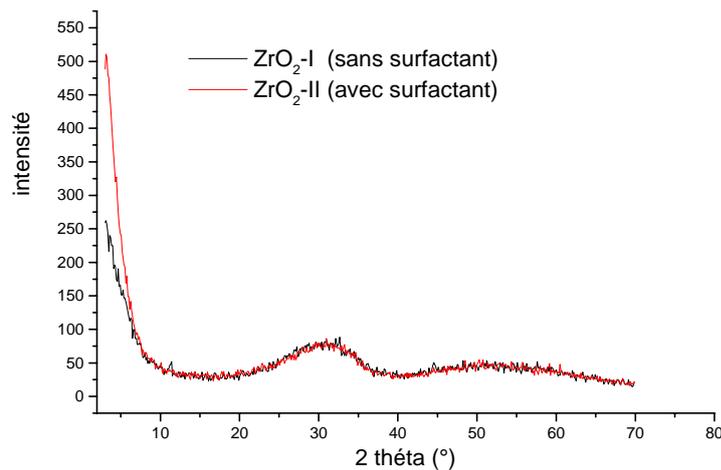


Figure II.5 : Diffractogramme X typique d'un matériau macro-mésoporeux hiérarchisé ZrO_2 synthétisé avec ou sans surfactant.

Ces résultats indiquent que l'absence de tensioactif lors de synthèses à agitation modérée (100 tpm) n'altère en aucun cas les propriétés structurales et morphologiques de ces matériaux formés de macrocanaux à parois mésoporeuses.

II-3-3 Propriétés texturales

Les propriétés texturales de ces échantillons ont été étudiées par adsorption-désorption d'azote. L'adsorption-désorption d'azote a permis d'obtenir des informations quant à la présence de micro-mésopores et d'avoir une idée de la surface spécifique ainsi que du volume mésoporeux et microporeux des matériaux. Quant à la présence des macropores,

ceux-ci s'identifient par porosimétrie au mercure, chose qui n'a pas été faite. Mais cette technique a été faite par d'autres doctorants et a permis d'avoir des informations sur le diamètre et le volume des macropores.

Les isothermes obtenues par adsorption/désorption d'azote sont de type IV, caractéristique de matériaux mésoporeux quelle que soit la voie de synthèse mise en œuvre (Figure II.6 et 7). Aux pressions relatives proche de l'unité, une augmentation brusque du volume adsorbé est observée, confirmant la présence d'une porosité interparticulaire. La surface spécifique de ces matériaux a été calculée par la méthode BET. La valeur de la surface spécifique du **matériau synthétisé avec surfactant** est de **644 m²/g** (Figure II.6). Valeur supérieure à celle obtenue pour la **synthèse en l'absence de surfactant, à savoir 332 m²/g** (Figure II.7). Le volume poreux moyen des mésopores est de 0,50 cm³/g et ne varie pas significativement en fonction des synthèses. Les distributions de taille de mésopores ont été obtenues par calcul, via la méthode BJH, sur l'isotherme d'adsorption (Figure II.6B). Les distributions de tailles de pores obtenues sont homogènes et centrées sur 1,7 nm et 1,29 nm pour les matériaux synthétisés avec et sans surfactant respectivement. La porosité interparticulaire est trop étalée pour être observée sur ces distributions.

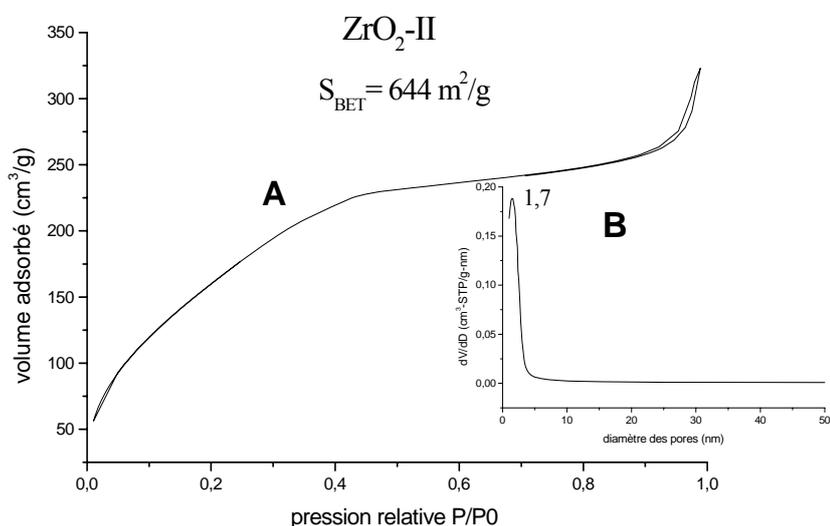


Figure II.6: Isotherme (A) et distribution de taille de pores (B) typiques des matériaux macroporeux hiérarchisés synthétisés avec surfactant.

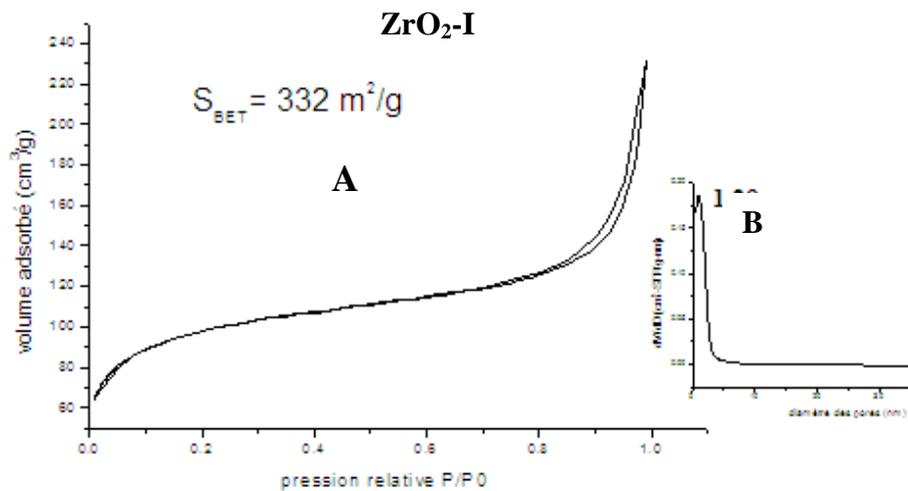


Figure II.7: Isotherme et distribution de taille de pores typiques des matériaux macro-mésoporeux hiérarchisés synthétisés sans surfactant.

Ces résultats indiquent que l'absence de surfactant a engendré plus ou moins une variation de la surface spécifique de ces deux structures.

D'après ces caractérisations, l'étude consacrée à l'élucidation du rôle joué par le surfactant, montre que ce dernier n'est pas primordial dans la formation des mésopores et macropores des structures poreuses hiérarchisées en oxyde de zirconium. De plus, le protocole de synthèse est nettement simplifié.

II-3-4 Analyse par thermogravimétrie

Les figures II.18 A et B montrent les pertes de masse et le dégagement de chaleur lors du traitement thermique des matériaux macro-mésoporeux en ZrO_2 synthétisé avec et sans surfactant. Ces thermogrammes peuvent être divisés en trois parties. A 20 et 150°C, une première perte de masse (15%) associée à un effet endothermique est attribuée à la désorption d'eau physisorbée à la surface du matériau. Ensuite, entre 150 et 360°C, une deuxième perte de masse moins importante associée à un effet exothermique correspond à la destruction des liens Zr-OH et formations des liens Zr-O-Zr (figure II.18A). La figure II.18B montre que la perte en poids aux températures allant de 200 à 320 °C accompagnée d'un pic exothermique, correspond à l'oxydation du surfactant ou de l'éthanol résiduel. Enfin, vers 415°C, un deuxième pic exothermique est, sans perte de masse est attribué à la cristallisation de la zircone amorphe (figure II.18A et B).

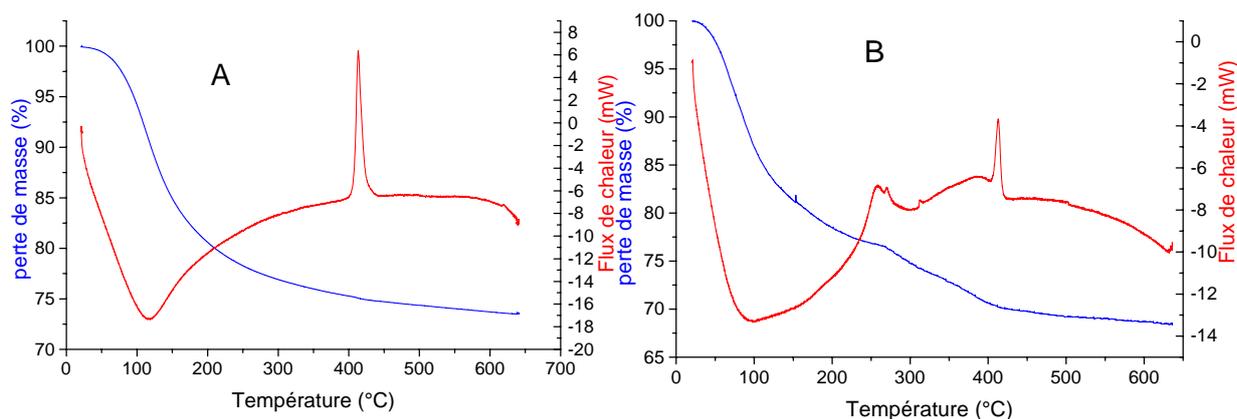


Figure II.8 : Graphique de thermogravimétrie des matériaux macro-mésoporeux hiérarchisés synthétisés : (A) sans surfactant ZrO₂-I et (B) avec surfactant ZrO₂-II.

II-4 Etude du mécanisme de synthèse

II-4-1 Protocole de synthèse suivi [9].

Les matériaux obtenus ont été synthétisés directement par polymérisation des gouttes millimétriques de propoxyde de zirconium sur un film aqueux acide sans agitation [9]. Cinq minutes après l'ajout du Zr(OC₃H₇)₄, l'eau résiduelle est éliminée et les échantillons sont séchés pendant 12h à l'air à 60°C. Des particules visibles à l'œil nu sont obtenues, celles-ci ont été caractérisées par les techniques de caractérisation suivantes : MEB, MET, adsorption-désorption d'azote, porosimétrie au mercure et DRX. Des observations par microscopie optique en cours de synthèse ont également été réalisées [9]. Par ces observations en cours de synthèse, de nouvelles hypothèses ont été proposées pour le mécanisme de formation des structures macro-mésoporeuses hiérarchisées en oxyde de zirconium

II-4-2 Mécanisme proposé [9]

L'absence de surfactant et d'agitation extérieure pendant la synthèse a abouti à une structure macro-mésoporeuse avant traitement hydrothermal (confirmée par les analyses). Seules les conséquences de l'hydrolyse et condensation de la source d'alkoxyde de zirconium dans ce milieu aqueux peuvent donc engendrer cette double porosité. Une nouvelle hypothèse de mécanisme de synthèse peut dès lors être proposée. La figure II.10 illustre schématiquement le mécanisme décrit ci-dessous.

Chaque goutte de propoxyde de zirconium entrant en contact avec l'eau va polymériser très rapidement. D'abord en surface, formant une croûte lisse, puis progressivement vers l'intérieur de la goutte. Cette polymérisation entraîne la formation de petites particules de ZrO_2 de taille aléatoire. Ces particules accolées les unes aux autres sont à l'origine de la porosité interparticulaire et de la meso-microporosité inhomogène. Les molécules d'eau et d'alcool formées durant la polymérisation et piégées au sein de la goutte vont ensuite se rassembler par affinité mutuelle et entraîner la formation de macrocanaux d'eau et d'alcool. La quantité d'eau et d'alcool piégée au sein de la goutte crée une pression intense, ce qui peut entraîner l'éclatement de la particule ou la fissuration de la croûte lisse. Les molécules d'eau et d'alcool sont alors libérées dans le milieu. La particule macro-meso-microporeuse fraîchement formée coule.

L'agitation du milieu peut engendrer une destruction partielle de la particule sphérique, créant des particules macro-mésoporeuses ou macro-microporeuses hiérarchisées avec macrocanaux en forme de cône et perpendiculaire à la surface lisse de la particule. En cas d'agitation très forte, ces particules peuvent être complètement détruites, conduisant à la disparition de la structure macroporeuse.

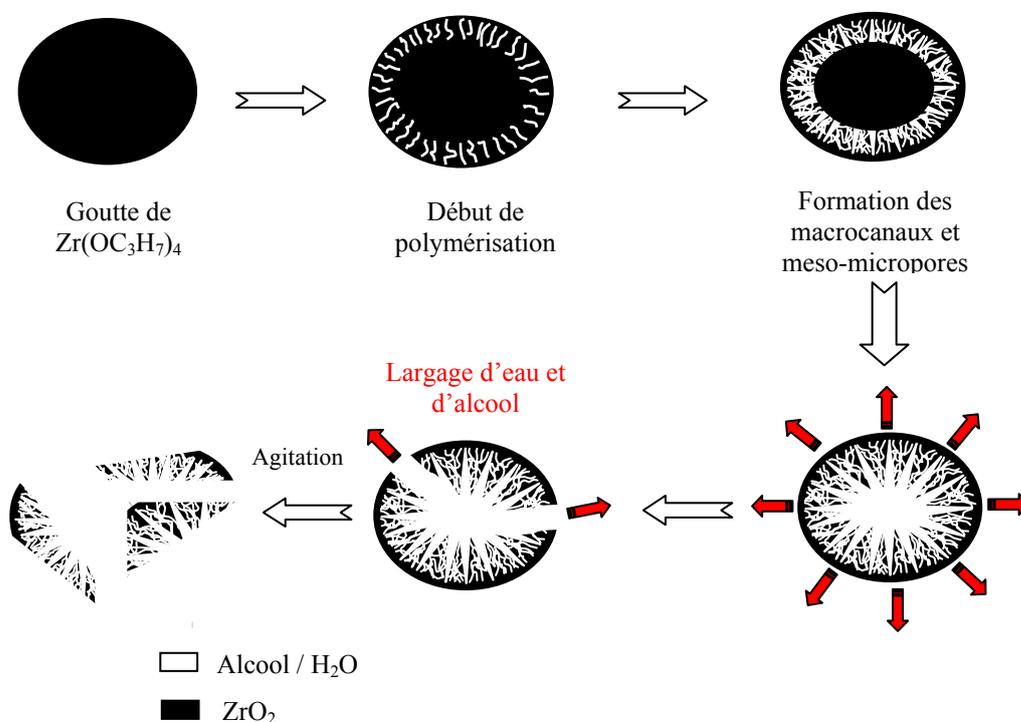


Figure II.10 : Illustration schématique de l'hypothèse de mécanisme de synthèse [9].

Conclusion

Des structures macro-mésoporeuses ont été synthétisées, à base de la source de propoxyde de zirconium. L'oxyde de zirconium obtenu a été synthétisé via deux protocoles de synthèse avec et sans surfactant.

Ce nouveau protocole de synthèse sans surfactant [9] a été élaboré permettant la synthèse des matrices macro-meso-microporeuses hiérarchisées en oxyde de zirconium via une méthode de synthèse simple. Cette dernière se base uniquement sur le contrôle de la vitesse de polymérisation du propoxyde de zirconium en milieu aqueux. Grâce à l'observation par microscopie optique, un nouveau mécanisme de formation de ces particules macro-meso-microporeuse d'oxyde de zirconium a pu être proposé.

Notre étude, est d'envisager une comparaison entre les deux oxydes dans l'adsorption d'un colorant textile anionique.

Références

- [1] J.L. Blin, A. Léonard, L. Gigot, Z. Y. Yuan, A. Vantomme, A.K. Cheetham, B.L. Su, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 2872.
- [2] Z.Y. Yuan, A. Vantomme, A. Léonard, B.L. Su, *Chem. Commun.*, **2003**, 1558.
- [3] J.L. Blin, G. Herrier, B.L. Su, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2000**, 129, 67.
- [4] A. Léonard, J.L. Blin, G. Herrier, B.L. Su, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2003**, 146, 243.
- [5] J.L. Blin, L. Gigot, A. Léonard, B.L. Su, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2002**, 143, 1035.
- [6] J.L. Blin, L. Gigot, A. Léonard, B.L. Su, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2002**, 141, 257.
- [7] J.L. Blin, A. Leonard, B.L. Su, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3542.
- [8] J.L. Blin., R. Flamant, B.L. Su, *Int. Inorg. Mater.*, **2001**, 13, 959.
- [9] A.Vantomme, Z.-Y.Yuan, B.-L. Su, *New. J. Chem*, **2004**, 28, 1083.

CHAPITRE III.

*Application à l'élimination d'un colorant acide sur
des matériaux macro-mésoporeux hiérarchisés à base de
Zirconium*

III-1 INTRODUCTION

Afin de réduire la pollution des eaux par les colorants textiles, nous avons proposé l'application d'un autre type d'adsorbant, à savoir l'oxyde de Zirconium (ZrO_2), un matériau à porosité hiérarchisée. On fait appel toujours au procédé d'adsorption par des matériaux divers, en particulier les oxydes, dont l'efficacité a fait des preuves dans le traitement des eaux industrielles contaminées [1,2,3,4].

Les résultats obtenus dans ce chapitre seront comparés aux résultats de sorption précédents du même colorant sur l'argile anionique $NiFeCO_3$, son précurseur calciné et les matériaux mésoporeux fonctionnalisés CMI-1f et PMO-f.

III-2 Elimination du Bleu d'evans

III-2-1 L'étude cinétique

La cinétique de sorption nous a permis de déterminer le temps de contact ou le temps optimum à l'équilibre c'est-à-dire le taux d'élimination atteint au delà duquel ce taux est pratiquement constant.

La détermination de l'étude de sorption a été réalisée à la température ambiante sur une suspension de 250 mg de matériau ZrO_2 dans 100 ml de solution aqueuse de colorant Bleu d'Evans à concentration initiale de 100 mg/l. La suspension est mise sous agitation constante (400 tpm) pendant des durées allant de 2 à 120 minutes. Après chaque temps désirés, on effectue des prélèvements de 5 ml de solution de colorants. Les suspensions obtenues sont centrifugées à 6500 tpm pendant 5 mn ; ensuite diluées et centrifugées à nouveau. La concentration résiduelle en colorant dans le surnageant est mesurée à la longueur d'onde $\lambda_{max} = 605$ nm. La quantité du colorant fixée a été exprimée en milligramme de colorant par gramme de matériau et notée x/m ou q_t . Cette dernière s'obtient à partir de la différence de la concentration initiale (C_i) et la concentration à l'instant t (C_t ou C_e : concentration à l'équilibre).

Les taux d'élimination du colorant sont calculés par la formule suivante :

$$\text{Taux d'élimination : } R\% = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100$$

Voir le chapitre III, partie A.

III-2-2 les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorptions ont été effectuées en utilisant des suspensions de 50 mg ZrO₂ dans 20 ml de solution aqueuse de colorant Bleu d'Evans à concentration initiale allant de 50 à 600 mg/l et au pH de la solution. Les suspensions sont agitées durant toute la nuit à température ambiante, puis centrifugées et diluées. Les surnageants sont ensuite analysés à 605 nm. Les quantités adsorbées du Bleu d'Evans par unité de masse du matériau (mg/g) à l'équilibre sont déterminées par la relation suivante :

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} \times V$$

III-3 Résultat et discussions

III-3-1 Effet du temps de contact sur la sorption du Bleu d'evans

Le tracé de la cinétique de sorption du Bleu d'Evans sur les solides pour une concentration initiale de 100 mg/l est représenté sur les figures III.1 et III.2. Il en ressort que le taux d'élimination du colorant est rapide dès les premières minutes. Plus de 44,9 % et 58,5 % de colorant s'élimine dans les deux premières minutes pour ZrO₂-I et ZrO₂-II respectivement (figure III.2).

Le temps de contact correspondant à l'équilibre est de 90 et 50 minutes avec un taux d'élimination de 94,4 % et 96,7% pour ZrO₂-I et ZrO₂-II respectivement (figures III.1 et III.2). La capacité d'adsorption maximum est de 37,76 et 38,70 mg/g respectivement (figure III.1).

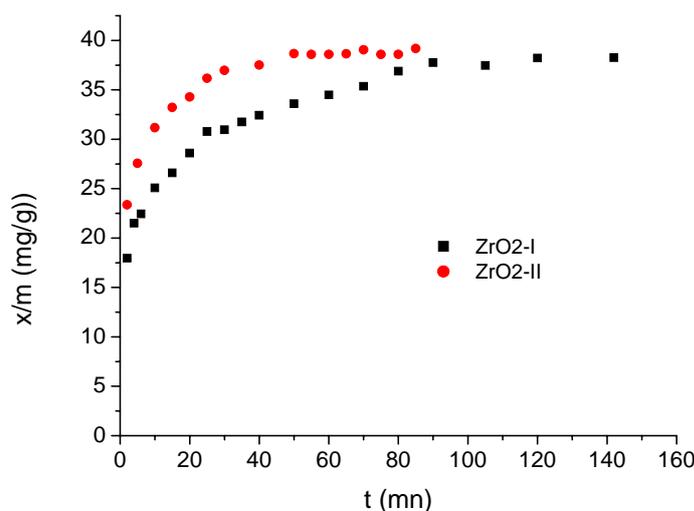


Figure III.1: cinétique de sorption du Bleu d'Evans sur ZrO₂
(**x/m** : quantité de colorant adsorbé en mg par gramme de matériau)

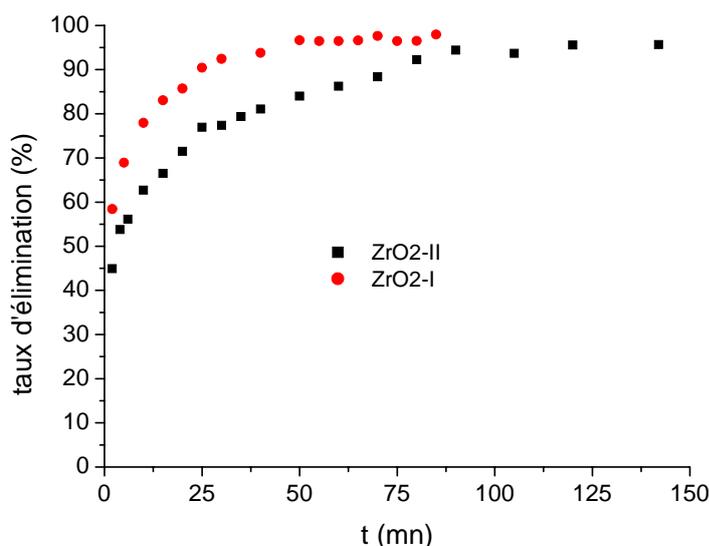


Figure III.2: taux d'élimination en pourcentage du Bleu d'Evans par ZrO₂

III-3-2 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Le contrôle du mécanisme d'adsorption du Bleu d'Evans sur ZrO₂ a été effectué en appliquant les deux modèles connus : pseudo-premier ordre de Lagergren et le pseudo-second ordre de Ho et McKay.

III-3-2-1 Modèle de pseudo-premier ordre :

En appliquant l'équation de Lagergren (voir Partie A ; Chapitre III), le tracé de $1/Q_t$ en fonction de $1/t$ donnera une droite de pente k_1/Q_m et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m$. Les valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente k_1 et la capacité d'adsorption Q_m à l'équilibre (figure III.3).

III-3-2-2 Modèle de pseudo-second ordre :

En appliquant l'équation de pseudo-second ordre (voir Partie A ; Chapitre III), le tracé de t/Q_t en fonction du temps t donnera une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/k_2 Q_m^2$. Les valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente k_1 et la capacité d'adsorption Q_m à l'équilibre (figure III.4).

Les résultats de la cinétique d'élimination du Bleu d'Evans par le matériau ZrO_2 ont été tracés selon les deux modèles cinétiques cités ci-dessus. Les courbes montrent que la cinétique d'élimination suit beaucoup plus le modèle de pseudo-second ordre que celui du pseudo-premier ordre. Le coefficient de corrélation R^2 selon le modèle de pseudo-second ordre (figure III.4) est de l'ordre de 0,99 et est supérieur à celui calculé pour le modèle de pseudo-premier ordre (figure III.3).

Les résultats correspondants aux deux modèles d'adsorption du Bleu d'Evans sur ZrO_2 sont présentés sur le tableau III.1.

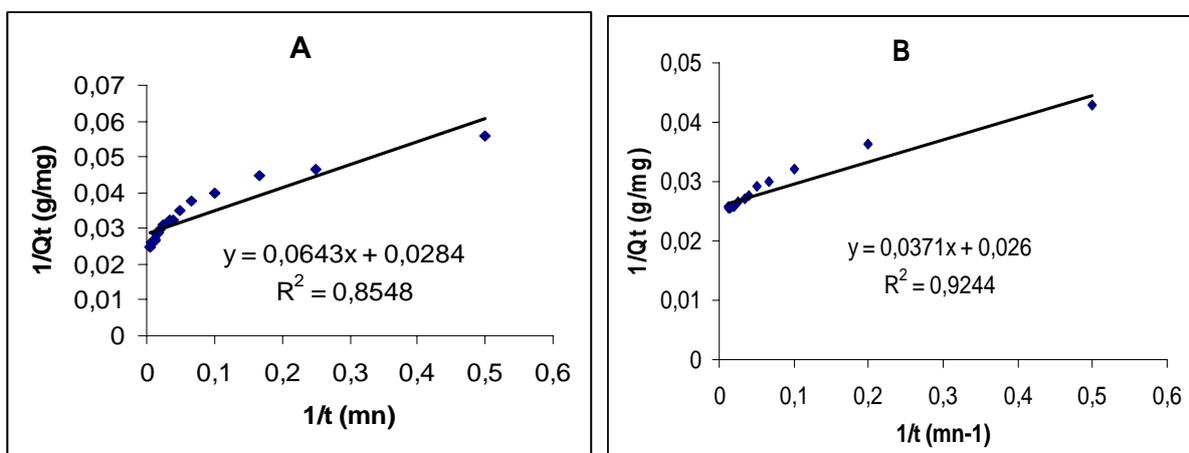


Figure III.3: Application du modèle cinétique **pseudo-premier ordre** à l'élimination du Bleu d'Evans par: (A) ZrO_2 -I; (B) ZrO_2 -II.

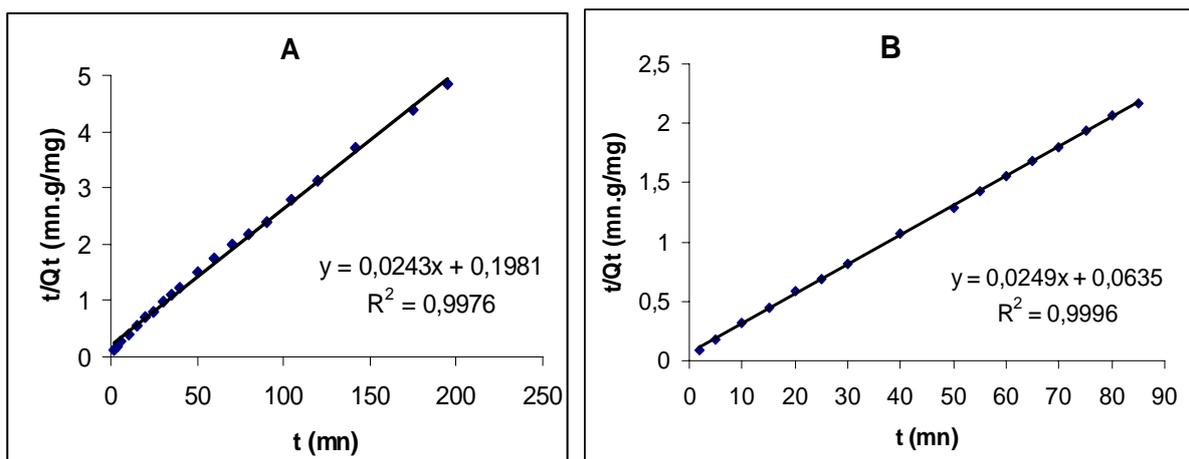


Figure III.4: Application du modèle cinétique **pseudo-second ordre** à l'élimination du Bleu d'Evans par: (A) ZrO_2 -I; (B) ZrO_2 -II.

Tableau III.1 : paramètres cinétiques d'adsorption du Bleu d'Evans sur ZrO₂: modèle pseudo-1^{er} ordre et pseudo-second ordre)

| | | Modèle cinétique du pseudo 1er ordre | | | Modèle cinétique du pseudo 2ème ordre | | |
|----------------------|------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|----------------|---------------------------------------|------------------------------|----------------|
| Matériaux | Q _m (exp.) (mg/g) | k ₁ (mn ⁻¹) | q _e (cal.) (mg/g) | R ² | k ₂ (mg/g.mn) | Q _m (cal.) (mg/g) | R ² |
| ZrO ₂ -I | 37,76 | 2,26 | 35,21 | 0,8548 | 0,122 | 41,15 | 0,9976 |
| ZrO ₂ -II | 38,7 | 1,42 | 38,46 | 0,9244 | 0,392 | 40,16 | 0,9996 |

L'examen des résultats tableau III.1 montre que la constante de vitesse de second ordre (k₂) pour le ZrO₂-II est trois fois supérieure à celle trouvée pour ZrO₂-I, ce qui indique que la vitesse d'élimination du Bleu d'Evans par ZrO₂-II est plus rapide.

III-3-2-3 Modèle de diffusion intraparticulaire

La cinétique de diffusion intraparticulaire est exprimée par la relation de Weber et Morris (voir Partie A ; Chapitre III), elle est de la forme suivante :

$$q_t = k_{diff} \times \sqrt{t}$$

le tracé de Q_t en fonction de la racine carré du temps t^{0,5} donnera une droite de pente k_{diff} (figure III.5 et III.6).

Les résultats de la figure 5 montrent que les courbes ne sont pas linéaires sur tous les points. Les figures 6A et 6B montrent, pour un temps de contact allant jusqu'à 35 et 30 minutes, les courbes sont linéaires respectivement pour ZrO₂-I et ZrO₂-II. La linéarité de ces courbes est due à la diffusion intraparticulaire. En outre, la constante de diffusion pour le ZrO₂-II (K_{diff} =19,86) est supérieure à celle de ZrO₂-I (K_{diff} =14,58) traduisant une vitesse de diffusion plus rapide. Au delà de ce temps, il existe d'autres phénomènes qui régissent le processus d'adsorption. Le même phénomène a été cité par G. Annadurai et al. [5] dans la sorption du colorant Rhodamine 6G sur une biomasse.

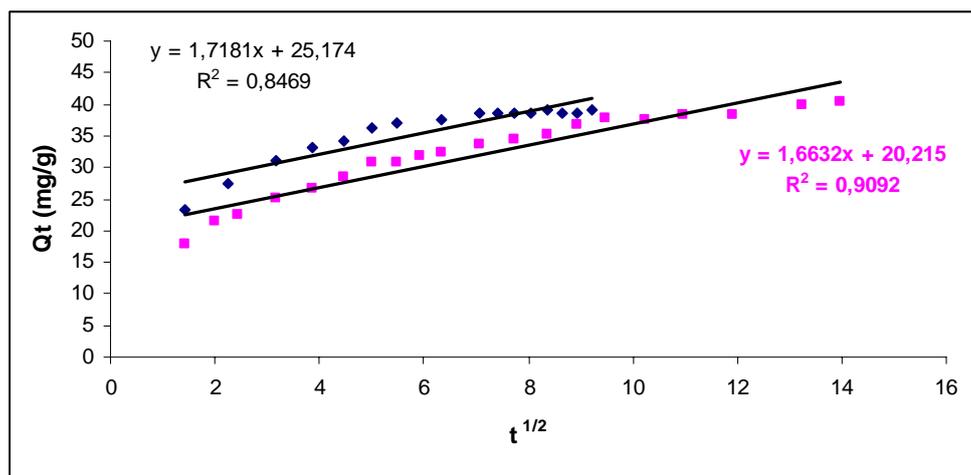


Figure III.5: courbes de Weber et Morris pour le modèle de diffusion intraparticulaire appliquées à l'élimination du Bleu d'evans par: (◆) ZrO_2 -I; (■) ZrO_2 -II.

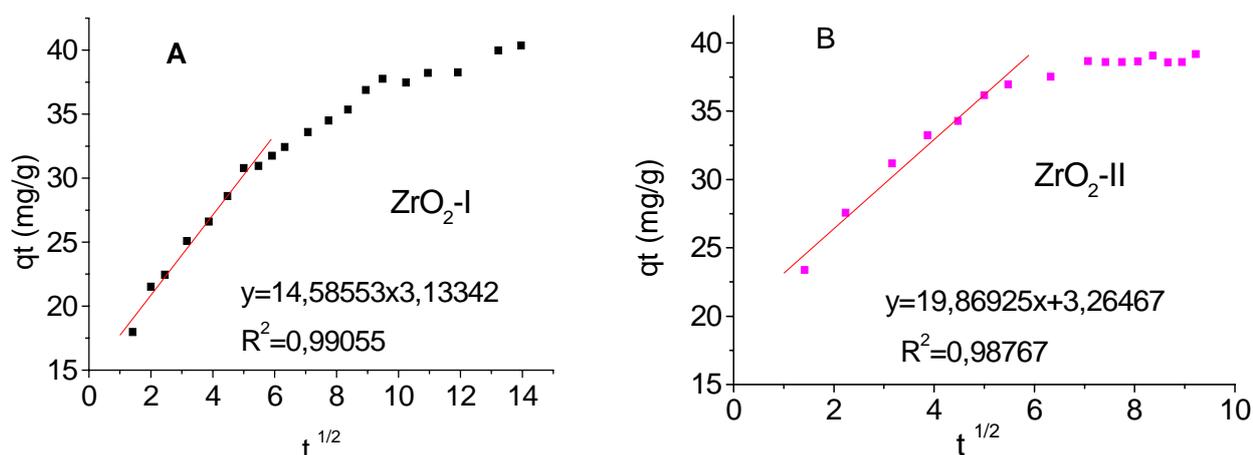


Figure III.6 : courbes de Weber et Morris pour le modèle de diffusion intraparticulaire appliquées à l'élimination du Bleu d'evans par :A linéarité jusqu'à 30 minutes,

Tableau III.2 : paramètres cinétiques d'adsorption du Bleu d'Evans sur ZrO_2 : modèle de diffusion intraparticulaire

| Matériaux | K_{diff} | R^2 |
|------------------------------|------------|-------|
| ZrO_2-I | 1,718 | 0,846 |
| Jusqu'à 3 5mn | 14,58 | 0,990 |
| ZrO_2-II | 1,663 | 0,909 |
| Jusqu'à 3 0mn | 19,86 | 0,987 |

III-3-3 Isotherme de sorption du Bleu d'Evans

Les isothermes d'adsorptions ont été effectuées à température ambiante en utilisant des suspensions de 50 mg de ZrO_2 dans 20 ml de solution aqueuse de colorant Bleu d'Evans à concentration initiale allant de 50 à 600 mg/l et au pH de la solution. Les suspensions sont agitées durant toute la nuit à température ambiante, puis centrifugées et diluées. Les surnageants sont ensuite analysés à 605 nm.

Les courbes de la figure III.7 montrent l'isotherme d'adsorption du Bleu d'Evans sur ZrO_2 -I et ZrO_2 -II respectivement. Les résultats de sorption montrent une isotherme de type I suggérant l'adsorption d'une monocouche sur les sites actifs de la surface avec une homogénéité des sites. Les isothermes présentent une pente initiale plus marquée indiquant que l'adsorbant agit avec une efficacité élevée à faible concentration du colorant. Ceci traduit probablement des interactions importantes à la surface du matériau et une affinité colorant/ ZrO_2 élevée. Les capacités d'adsorption maximale sont 42,5 et 84 mg/g pour les matériaux ZrO_2 -I et ZrO_2 -II respectivement. Q.H. et al. ont trouvés la même tendance dans la sorption du colorant rouge basique 2 sur la bentonite [6].

Les données expérimentales de sorption sont analysées par l'utilisation des deux modèles de Langmuir et Freundlich. Les isothermes linéarisées selon les deux modèles sont présentées sur les figures III.8 et III.9.

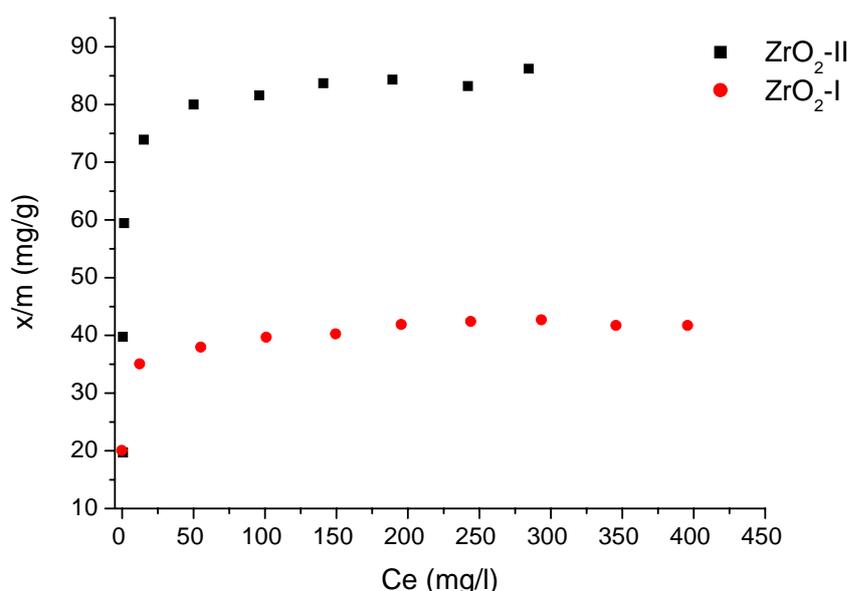


Figure III.7 : Isotherme de sorption du Bleu d'Evans sur ZrO_2 -I et ZrO_2 -II

Les paramètres d'adsorption calculés suivant les deux modèles cités ci-dessus sont regroupés dans le tableau III.3

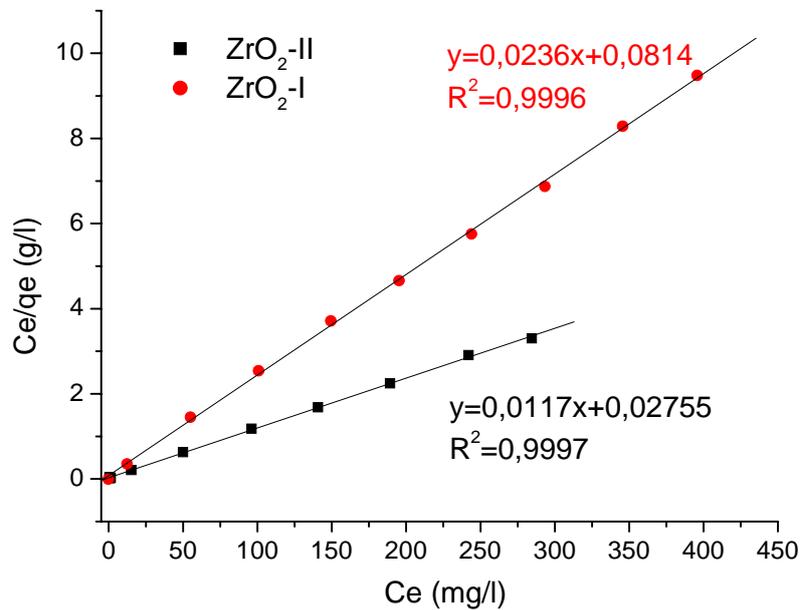


Figure III.8 : Tracé de l'équation linéarisée du modèle de Langmuir pour la sorption du Bleu d'Evans sur ZrO₂-I et ZrO₂-II.

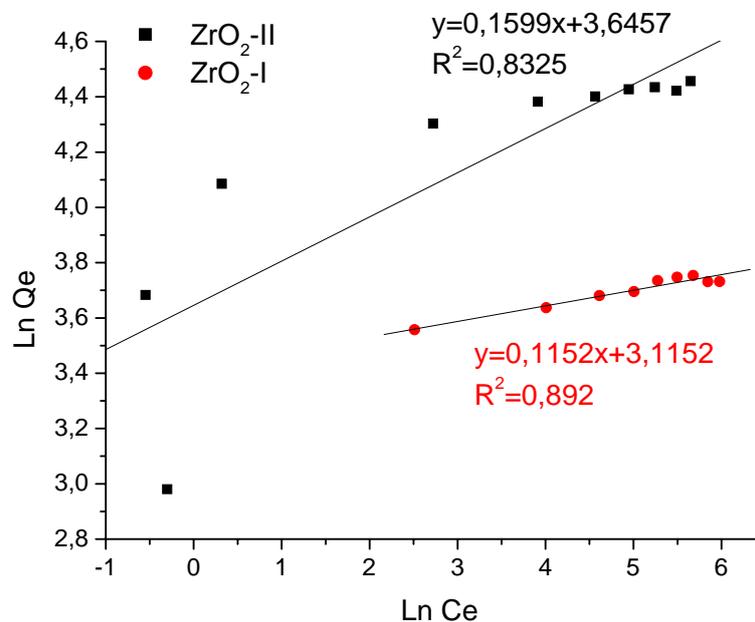


Figure III.9 : Tracé de l'équation linéarisée du modèle de Freundlich pour la sorption du Bleu d'Evans sur ZrO₂-I et ZrO₂-II.

Tableau III.3 : Les paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich appliqués aux isothermes d'adsorption du Bleu d'Evans sur ZrO₂

| | | Modèle de Langmuir | | | Modèle de Freundlich | | |
|----------------------|---------------------------------|--------------------|---------------------------------|----------------|----------------------|----------------|----------------|
| Matériaux | Q _m (exp.) (mg/g) | b (l/g) | q _e (cal.) (mg/g) | R ² | 1/n | K _F | R ² |
| ZrO ₂ -I | 42,5 | 0,29 | 42,35 | 0,999 | 0,115 | 22,53 | 0,892 |
| ZrO ₂ -II | 84 | 0,42 | 85,47 | 0,999 | 0,159 | 38,31 | 0,832 |

L'analyse de ces résultats expérimentaux montre une adaptation parfaite avec la forme linéaire du modèle de Langmuir avec des coefficients de corrélation R² qui excèdent 0,99 (figure III.8). De plus, les valeurs des capacités d'adsorption maximale calculées à partir du modèle de Langmuir sont comparables aux valeurs expérimentales.

En outre, la capacité d'élimination du Bleu d'evans par les matériaux ZrO₂-II déterminée à partir du modèle de Langmuir est de 84 mg/g valeur deux fois supérieures à celle de ZrO₂-I égale à 42,5. Ce qui laisse conclure que le matériau synthétisé avec surfactant est plus efficace dans la sorption du colorant que son homologue synthétisé sans surfactant. Ces constatations sont également vérifiées par les valeurs de 1/n, qui est supérieur pour ZrO₂-II traduisant ainsi une affinité ZrO₂-II / Bleu d'evans plus élevée.

III-4 Comparaison de l'efficacité de l'élimination du colorant sur les différents matériaux

Dans ce paragraphe, nous allons récapituler les résultats de sorption du colorant Bleu d'evans sur les différents matériaux synthétisés. En effet, l'étude comparative des paramètres de sorption va être menée sur les solides :

- ✚ mésoporeux fonctionnalisés CMI-1f et PMO-f ;
- ✚ macro-mésoporeux hiérarchisés en pur oxyde de zirconium ZrO₂-I et ZrO₂-II ;
- ✚ quelques argiles anioniques et leurs précurseurs calcinés

III-4-1 Effet du temps de contact sur la sorption du Bleu d'evans

La figure III.10 regroupe les courbes relatives aux taux d'élimination (R%) en fonction du temps du Bleu d'Evans (pour une concentration initiale de 100 mg/l), sur les différents solides synthétisés. Ceux-ci mettent en évidence une sorption rapide entre le temps de contact compris entre 0 et 30 minutes pour les matériaux argileux calcinés NiFeCO₃15j120, NiFeCO₃15j140, NiFeCO₃12h160, NiFeCO₃20h160 et non calciné NiFeCO₃4j120 avec un taux de sorption successifs de 100, 87, 79.6, 70.6 et 62% (figure III.10f et g).

Les oxydes de zirconium montrent également une meilleure sorption entre 0 et 30 mn. Un taux de sorption de 77 et 93% pour les solides ZrO₂-I et ZrO₂-II respectivement (figure III.10f et g). La figure III.10 montre que l'argile NiFeCO₃15j120 calciné (courbe a) présente la meilleure sorption par rapport aux autres matériaux. Le processus demeure rapide jusqu'à l'équilibre à 35 minutes.

Les courbes h et i de la figure III.10 montrent un processus d'adsorption très lent pour les matrices mésoporeuses fonctionnalisées CMI-1f et PMO-f par rapport aux autres matériaux. Aux 30 premières minutes, le taux de colorant éliminé n'est que de 14 et 0% pour CMI-1f et PMO-f respectivement. L'équilibre de sorption n'est atteint qu'après 3h45 minute.

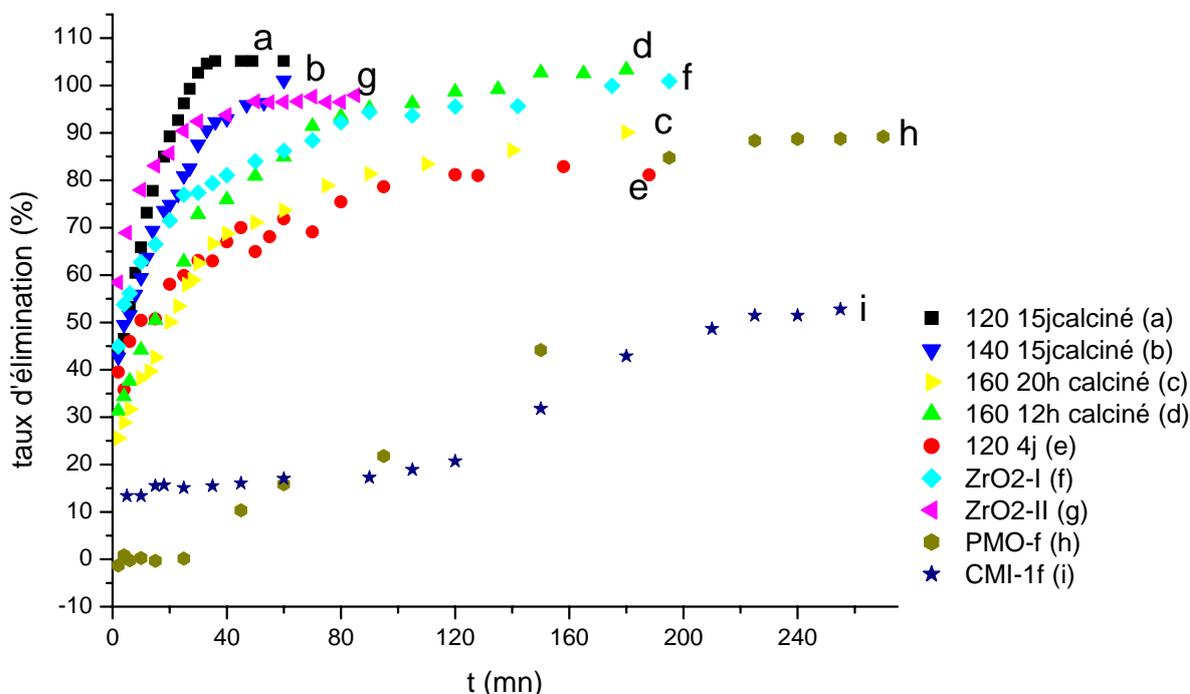


Figure III.10 : Effet du temps de contact sur la sorption du Bleu d'evans par les différents matériaux

III-4-2 performance des matériaux dans la sorption du Bleu d'evans

Afin de mieux comparer l'efficacité des différents solides, nous avons fait l'étude de sorption du Bleu d'evans sur chaque solide sous les mêmes conditions. Des suspensions de 50 mg d'adsorbant dans 20 ml de solution aqueuse de colorant Bleu d'Evans à concentration initiale de 100 mg/l, au pH de la solution et à la température ambiante. Les suspensions sont agitées durant toute la nuit, puis centrifugées et diluées. Les surnageant sont ensuite analysés à 605 nm. L'histogramme de la figure III.11 représente l'efficacité des différents matériaux dans l'élimination du Bleu d'evans.

La capacité de sorption des colorants dépend de la nature du matériau. Cette comparaison a été effectuée pour l'oxyde de zirconium synthétisé avec ou sans surfactant. En effet, l'oxyde de Zirconium (ZrO_2 -II), matériau synthétisé en présence du surfactant présente un taux d'adsorption plus élevé ainsi qu'une affinité plus élevée. L'histogramme de la figure III.11 démontre également que la capacité de sorption est la plus importante pour les argiles anioniques calcinées.

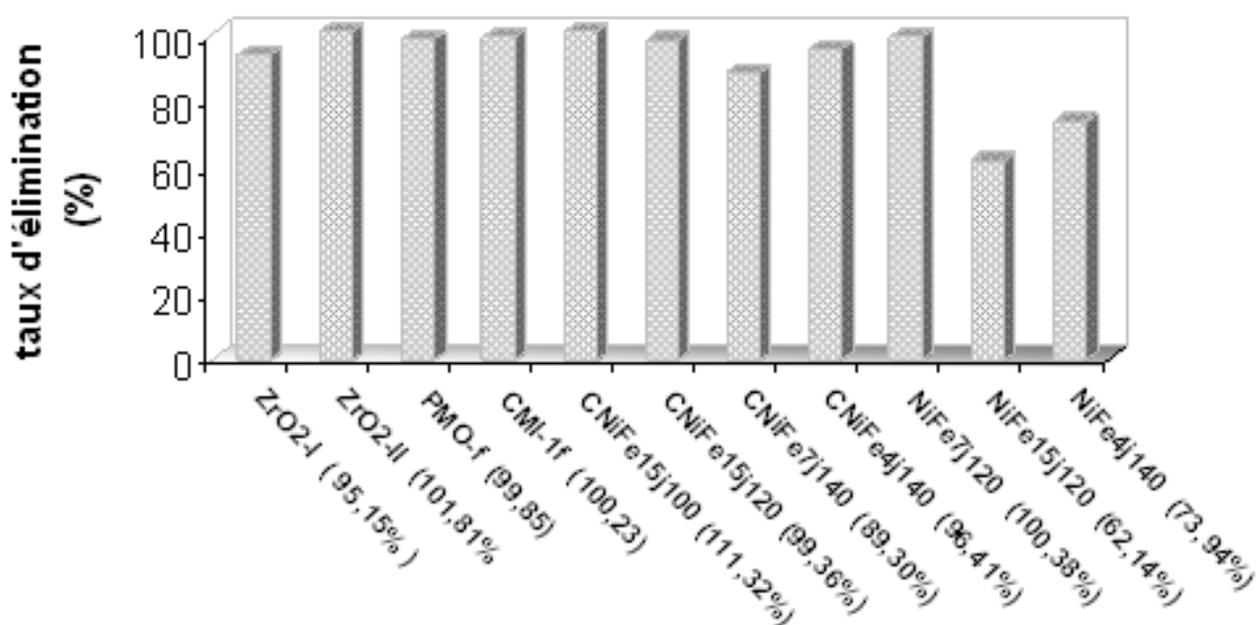


Figure III.11 : Comparaison de l'efficacité des différents matériaux dans l'adsorption du Bleu d'Evans ($m_{HDL} = 50$ mg , $V(EB) = 20$ ml à 100 mg/l)

Références

- [1] Wu R C, Qu J H, He H, *Appl Catal B*, 48 (2004) 49–56.
- [2] Wu R C, Qu J H, Chen Y S, *Water Res*, 39 (2005) 630–638.
- [3] Zhang G S, Qu J H, Liu H J, Cooper A T, Wu R C, *Chemosphere*, 68 (2007)a. 1058–1066.
- [4] Oliveira L C A, Petkowicz D I, Smaniotto A, Pergher S B C, *Water Res*, 38 (2004) 3699–3704.
- [5] G. Annadurai, R.S. Juang, P.S. Yen, D.J. Lee, *Advances in Environmental Research* 7 (2003), 739-744.
- [6] Q.H. Hu, S.Z. Qiao, F.Haghseresht, M.A. Wilson, and G.Q. Lu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006), 733-738.

CONCLUSION GENERALE.

CONCLUSION GENERALE

Le travail que nous avons réalisé s'inscrit dans une perspective de contribution dans le domaine de l'environnement. La problématique de la pollution des eaux est d'une actualité cruciale. L'idée est de trouver les moyens visant à réduire les coûts et à minimiser les rejets solides.

L'objectif de cette étude consiste à exploiter plusieurs types de matrices adsorbantes dans l'élimination d'un colorant de l'industrie textile à savoir le Bleu d'evans (Bleu Direct 53). Ce polluant a été éliminé des solutions aqueuses par la méthode d'adsorption. Cette méthodologie suivie et la modélisation d'élimination a montré des résultats intéressants tant pour la cinétique que pour les isothermes. Ceci peut être résumé en trois étapes :

- ↳ **Partie A** : synthèse d'hydroxyde double lamellaire carbonaté à base de Ni et Fe, (NiFeCO_3 avec un rapport molaire $R=\text{Ni}/\text{Fe}=2, 3, 4, 5$), par la méthode de coprécipitation suivie d'un traitement hydrothermal à différentes température et temps. L'hydrotalcite et son produit de calcination à 320°C ont été caractérisés par diverses techniques (DRX haut angle, IR, BET, ATG/ATD, MEB et TEM) et application de ce matériau à l'élimination du Bleu d'evans en solution aqueuse ;
- ↳ **Partie B** : synthèse des matériaux mésoporeux silicés hautement structurés CMI-1 et organosilicés PMO et leurs greffage par l'agent fonctionnalisant (APTES : 3-aminopropyl-triéthoxy-silane) ; Caractérisation (DRX bas angle, IR, BET, ATG/ATD, MEB et TEM et RMN du Si) et application de ce matériau à l'élimination du Bleu d'evans en solution aqueuse ;
- ↳ **Partie C** : synthèse des matériaux macro-mésoporeux à base de Zirconium avec et sans surfactant; Caractérisation (DRX haut angle, IR, BET, ATG/ATD, MEB et TEM) et application de ce matériau à l'élimination du Bleu d'evans en solution aqueuse ;

Enfin, une comparaison de l'efficacité des différents solides dans l'adsorption du colorant.

Partie A : L'hydrotalcite synthétisé correspond bien à ce type d'argile anionique. Les résultats des caractérisations ont révélés une meilleure cristallinité pour le solide à rapport molaire $R=3$. Ce dernier a été synthétisé et soumis à un traitement hydrothermal à des températures allant de 85°C jusqu'à 180°C durant un intervalle de temps allant de quelques heures à 15 jours. On a étudié l'effet des conditions du traitement hydrothermal sur les propriétés texturales et structurales des matériaux.

Il a été montré que la cristallinité des matériaux synthétisés augmente en fonction de l'augmentation de la température et le temps du traitement hydrothermale. Néanmoins, des phases amorphes ont été détectés, en parallèle des phases HDL quand les solides sont soumis à des températures élevées durant des temps prolongés.

Afin d'améliorer la performance de l'adsorption des colorants textiles sur nos matériaux, on a étudié la capacité d'adsorption en fonction des conditions du traitement hydrothermal et la calcination. Il apparait que la sorption du colorant suit le même sens que la cristallinité.

Les investigations relatives à l'élimination du Bleu d'Evans ont portés sur les études cinétiques, les isothermes de sorption et l'effet de pH sur la capacité d'élimination de l'argile NiFeCO₃. L'étude comparative des paramètres de sorption du colorant bleu d'evans en solution aqueuse, sur l'argile et son produit calciné révèle une grande capacité de sorption sur les oxydes mixtes. Par ailleurs, la capacité d'adsorption du colorant a été trouvée plus élevée pour les solides traités hydrothermalement à température élevée.

Les analyses des données cinétiques et ceux des isothermes de sorption du bleu d'evans sur CNiFeCO₃15j120 obéissent au modèle cinétique du pseudo-second ordre, et au modèle d'isotherme de Freundlich. Les valeurs de la constante de diffusion k_{diff} traduisent une vitesse diffusion plus élevée pour l'argile calcinée CNiFeCO₃15j120 ($k_{diff} = 6,81$). Le taux d'élimination du colorant sur les solides calcinés est rapide dès les premières minutes. 43,5% de colorant s'élimine dans les deux premières minutes pour CNiFeCO₃15j120. Le taux de sorption à l'équilibre vaut 100 % avec un temps d'équilibre de 36 minutes pour CNiFeCO₃15j120. L'étude de la régénération et la réutilisation de l'argile a montré un taux d'élimination élevé après trois cycles.

Partie B : Au cours de cette seconde partie de travail, nous avons pu mettre en évidence les propriétés remarquables que présentent les matériaux mésoporeux CMI-1 grâce aux différentes techniques de caractérisation utilisées. Ces matériaux possèdent une surface spécifique dont la valeur est de 1078 m²/g et des valeurs de diamètre poreux centré à 2,8 nm.

Dans ce même chapitre nous nous sommes également intéressés à la synthèse d'un autre type de matériaux mésoporeux organosilicés : les PMO phénylène pontés. La synthèse conduit à des matériaux possédant une surface spécifique dont la valeur moyenne est de 819 m²/g et des valeurs de diamètre poreux centré à 3,4 nm. Ces matériaux mésoporeux disposent bien de toutes les propriétés des matériaux PMO telles qu'un arrangement hexagonal des canaux, une morphologie de type gyroïdes et toroïdes, une épaisseur des parois avoisinant 3,4

nm. Les deux matrices sont différentes mais toutes les deux sont hautement structurées comme l'ont montré les micrographies MET et le diffractogramme de rayons X à bas angles. Les analyses spectroscopiques (IR, RMN ^{29}Si) ont confirmé l'intégration des groupements phénylènes au sein du réseau du matériau PMO.

Ces matrices mésoporeuses hautement structurées CMI-1 et PMO phénylène pontés ont été fonctionnalisées par une chaîne aminopropyle (APTES). Les solides obtenus ont été caractérisés par plusieurs techniques telles que la microscopie SEM et TEM, la DRX, la BET, la spectroscopie IR et RMN et la thermogravimétrie. Suite à ces techniques de caractérisation, la liaison de la chaîne fonctionnelle greffée au sein des deux matériaux a bien pu être démontrée.

Le matériau fonctionnalisé va être utilisé en tant qu'adsorbant lors de la sorption du colorant textile Bleu d'Evans. Les données cinétiques suivent le modèle de pseudo-second ordre dans l'intervalle de temps allant de 0 à 120 minutes, avec un temps d'équilibre de 3h45 minutes et un taux d'élimination 51,5% soit 21 mg/g pour CMI-1f. Le matériau PMO-f présente un taux d'élimination de colorant négligeable jusqu'à 25 minutes. La sorption est plus ou moins lente entre 25 et 225. L'équilibre est atteint avec un temps de contact 3h 45 minutes et un taux d'élimination de 88,4 % soit 35,5 mg/g. Ceci est probablement lié à un processus de diffusion intraparticulaire. Les données de sorption du Bleu d'Evans pour le CMI-1f et PMO-f obéissent au modèle de Langmuir avec une valeur du coefficient de détermination égale à 0,926 et 0,976 respectivement.

Partie C : Au cours de cette dernière partie de travail, nous avons pu mettre en évidence les propriétés remarquables que présentent les matériaux macro-mésoporeux hiérarchisés (synthétisés avec et sans surfactant, ZrO₂-II et ZrO₂-I respectivement), grâce aux différentes techniques de caractérisation utilisées. Ces matériaux possèdent une surface spécifique dont la valeur est de 644 et 332 m²/g. La cinétique d'élimination suit beaucoup plus le modèle de pseudo-second ordre avec la constante de vitesse de second ordre (k_2) pour le ZrO₂-II trois fois supérieure à celle trouvée pour ZrO₂-I, ce qui indique que la vitesse d'élimination du Bleu d'Evans par ZrO₂-II est plus rapide.

Les résultats expérimentaux de sorption montrent une adaptation parfaite avec la forme linéaire du modèle de Langmuir avec des coefficients de corrélation R^2 qui excèdent 0,99. La capacité d'élimination du Bleu d'Evans par les matériaux ZrO₂-II déterminée à partir du modèle de Langmuir est de 84 mg/g valeur deux fois supérieurs à celle de ZrO₂-I égale à 42,5

mg/g. Ce qui laisse conclure que le matériau synthétisé avec surfactant est plus efficace dans la sorption du colorant que son homologue synthétisé sans surfactant. Le temps de contact correspondant à l'équilibre est de 90 et 50 minutes avec un taux d'élimination de 94,4 % (soit 37,76 mg/g) et 96,7% (soit 38,70 mg/g) pour ZrO₂-I et ZrO₂-II respectivement.

Ceci nous permet de déduire que ces différents matériaux peuvent bien être utilisés dans des processus de purification des eaux usées afin d'éliminer des colorants anioniques.

Annexe.

Techniques de caractérisation

I- Analyse texturale par adsorption-désorption d'azote (BET)[1,2]

La technique d'adsorption-désorption d'azote permet d'obtenir des informations précieuses à propos de la texture des solides poreux. L'allure des courbes isothermes obtenues lors de l'analyse nous renseigne sur le type de matériau analysé (micro-, méso- ou macroporeux), tandis que l'exploitation mathématique des données permet d'évaluer la surface spécifique, le volume poreux, le diamètre des pores et la distribution de leurs tailles.

Une théorie décrivant le phénomène d'adsorption de molécules gazeuses sous forme d'une monocouche sur un solide a été proposée par Irving Langmuir. En se basant sur certaines tendances expérimentales et en utilisant la théorie cinétique, il établit une théorie basée sur l'adsorption monocouche qui lui valu d'être lauréat du prix Nobel de chimie en 1932. Celle-ci repose sur plusieurs hypothèses :

- ↪ L'adsorption est le résultat d'un équilibre d'adsorption-désorption permanent des molécules de gaz
- ↪ L'adsorption est localisée sur des sites bien définis, chacun d'eux n'admettant qu'une seule molécule adsorbée et les molécules adsorbées n'ont pas d'interaction entre elles
- ↪ L'adsorption des molécules conduit à la formation d'une monocouche
- ↪ La vitesse d'adsorption est directement proportionnelle à la pression du gaz

L'équation, formulée par Langmuir, pour décrire l'adsorption de molécules de gaz dans un matériau poreux est obtenue en admettant qu'à l'équilibre, la vitesse d'adsorption des molécules équivaut à leur vitesse de désorption :

$$V_{\text{ads}} = V_{\text{des}}$$

$$k_1 p (1-\theta) = k_{-1} \theta$$

Avec k_1 et k_{-1} , les constantes de vitesse de l'adsorption et de la désorption

p , la pression du gaz adsorbé

θ , le taux de recouvrement de la surface

En réarrangeant l'équation précédente et en désignant par a le rapport des constantes de vitesse, l'équation de Langmuir devient :

$$\theta = \frac{ap}{1 + ap} = \frac{V}{V_m}$$

Avec V, le volume de gaz adsorbé à la pression p

V_m, le volume de gaz nécessaire pour former une monocouche

Cette dernière expression correspond à l'équation d'adsorption de Langmuir à température constante (ou encore l'isotherme de Langmuir). Elle peut aussi s'exprimer de la façon suivante :

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{V_m a} + \frac{p}{V_m}$$

La théorie de Langmuir décrit une situation idéale dans laquelle l'adsorption des molécules de gaz se fait sur une surface homogène et donne lieu à la formation d'une monocouche. En réalité, il faut tenir compte de la non homogénéité de la surface, des interactions existant entre les molécules de gaz adsorbées et de la possibilité de former des multicouches. C'est pourquoi d'autres théories ont été proposées dont la théorie BET [3], du nom de ses inventeurs, Brunauer, Emmet et Teller. La théorie BET repose sur quelques considérations fondamentales de l'adsorption physique, résultant des forces de Van Der Waals.

- ↪ L'adsorption est localisée sur des sites bien définis, tous les sites possédant la même énergie (surface homogène)
- ↪ L'adsorption est le résultat d'un équilibre entre l'adsorption et la désorption.
- ↪ L'adsorption s'effectue en plusieurs couches, les molécules de la monocouche servant de sites d'adsorption pour les suivantes.

Après l'adsorption d'une monocouche de gaz sur la surface d'un solide poreux, résultant du contact direct entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide, l'adsorption se poursuit donc pour donner lieu à des multicouches. Ce phénomène, dû aux forces de Van Der Waals, diffère de l'adsorption monocouche par la valeur de la chaleur d'adsorption, identique à la chaleur de condensation. La traduction mathématique de ces bases de travail fournit l'équation suivante :

$$V = V_m \frac{C \cdot p}{(p_0 - p) \left[1 + (C - 1) \frac{p}{p_0} \right]}$$

Où V est le volume de gaz adsorbé à la pression p d'équilibre

V_m est le volume de gaz nécessaire pour former une monocouche

p_0 est la pression de saturation du gaz à la température de travail

C est une constante liée à la chaleur d'adsorption (Q_a) et à la chaleur de condensation (Q_c).

Cette équation n'est utilisée en pratique que sous sa forme modifiée :

$$\frac{p/p_0}{V(1 - p/p_0)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0}$$

$$\frac{1}{V \left(1 - \frac{p}{p_0} \right)} = \frac{1}{V_m} + \frac{1}{V_m C} \left(\frac{1 - p/p_0}{p/p_0} \right)$$

Cette équation correspond à l'expression mathématique d'une droite : $y = ax + b$, où x est la pression relative p/p_0 . La valeur de V_m , qui est l'inverse de la somme de l'ordonnée à l'origine et du coefficient angulaire de la droite, peut alors être facilement déduite :

$$V_m = \frac{1}{a + b}$$

La valeur de V_m permet d'accéder à la surface spécifique du matériau étudié, S_{BET} .

V_m est le volume de gaz nécessaire pour recouvrir une surface par une monocouche, la surface spécifique s'exprime quant à elle comme étant la surface occupée par une molécule de gaz, multipliée par le nombre de molécules contenues dans la monocouche :

$$S_{BET} = n \cdot N \cdot A_m$$

où : S_{BET} est la surface spécifique du matériau (m^2/g)

n est le nombre de moles de gaz formant la monocouche, égal à V_m/V_{STP} (où $V_{STP} = 22,4$ l/mole)

N est le nombre d'Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ mole⁻¹),

A_m est la surface de section d'une molécule de gaz ($16,2 \cdot 10^{-20}$ m² dans le cas de l'azote à 77K)

L'équation BET ne peut s'appliquer que pour des intervalles réduits de pressions relatives (0,05 à 0,35). En effet, à très faibles pressions, la formation d'une monocouche ne se réalise pas de manière complète, tandis que pour de fortes pressions, les molécules adsorbées interagissent les unes avec les autres et le phénomène de condensation capillaire se produit.

Une classification des isothermes d'adsorption en cinq types a été admise par l'IUPAC [4]. Les différentes allures des isothermes, représentées à la Figure 1, sont caractéristiques des interactions existant entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elles dépendent donc de la texture du solide soumis à l'analyse.

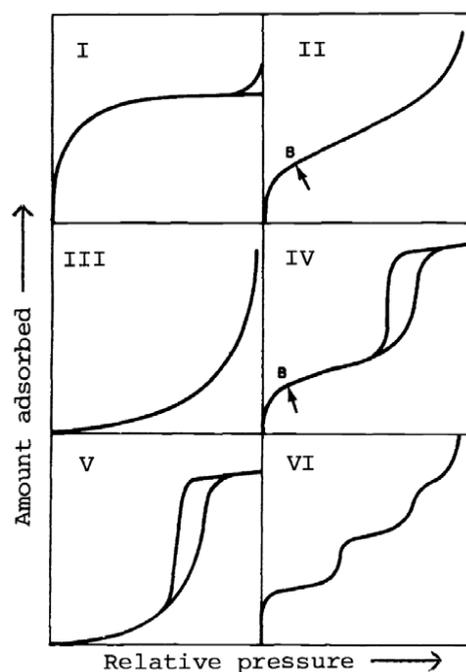


Figure 1 : Allures des courbes isothermes selon l'IUPAC

I-1 Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption représente le volume de gaz (l'adsorbat) adsorbé par le matériau poreux (l'adsorbant) en fonction de la pression relative du gaz à l'équilibre. L'analyse est réalisée à la température d'ébullition de l'azote. Malgré la grande diversité d'adsorbats et d'adsorbants, les isothermes d'adsorption de gaz sur des solides peuvent être rassemblées en cinq différents types d'isothermes classés par l'IUPAC (Figure 1).

L'isotherme de type I est obtenue pour des adsorbants ayant des pores inférieurs à 2 nm, correspondant aux matériaux microporeux. Elle est déduite de l'équation de Langmuir

décrivant l'adsorption comme la formation d'une monocouche même si dans le cas des matériaux microporeux, on peut observer la formation de plusieurs couches.

Les isothermes de types II et III correspondent à des matériaux macroporeux, c'est-à-dire des matériaux présentant une taille de pores supérieure à 50 nm.

Les isothermes de types IV et V sont caractéristiques des matériaux dont les pores ont une taille comprise entre 2 et 50 nm. Cette gamme correspond aux matériaux mésoporeux.

Comme on vient de le décrire, ces différentes courbes dépendent de la distribution de la taille des pores mais elles sont également fonction de la nature de la surface adsorbante et de la nature des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Les isothermes de types II et III, comme celles des types IV et V, ne diffèrent que pour les faibles pressions relatives. En effet, leur différence se situe au niveau de leur courbure initiale qui est soit concexe (II et IV) soit concave (III et V). C'est la constante C intervenant dans l'équation BET qui dicte la forme de la courbure initiale :

$$C \propto e^{\left(\frac{Q_a - Q_c}{RT}\right)}$$

Lorsque la chaleur d'adsorption est supérieure à celle de condensation ($Q_a > Q_c$), les interactions entre adsorbat et adsorbant sont plus fortes que les interactions entre molécules d'adsorbats. L'isotherme est alors convexe aux faibles pressions relatives. Par contre, lorsque $Q_a < Q_c$, les interactions entre molécules de gaz l'emportent sur les interactions entre les molécules de gaz et la surface du matériau. Il faut dès lors atteindre une pression relative plus importante afin que l'adsorption devienne conséquente. Dans ce cas, l'isotherme est concave aux faibles pressions relatives. Par conséquent, la courbure initiale de l'isotherme fournit une indication directe de la force d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant.

L'isotherme de type IV est la plus souvent rencontrée pour les matériaux mésoporeux. Elle peut être divisée en trois parties (Figure 1) :

1. la formation de la monocouche de Langmuir
2. la condensation capillaire
3. la saturation

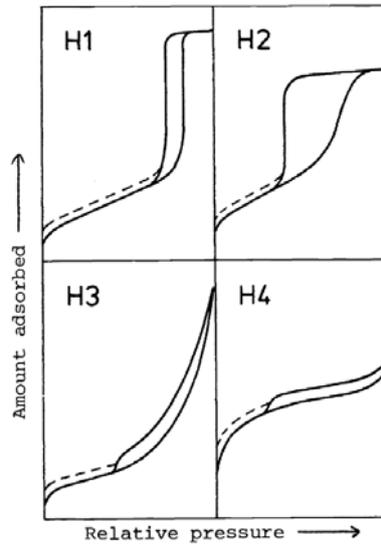


Figure 2 : Allures des boucles d'hystérésis selon l'IUPAC

Le calcul de la distribution de la taille des pores se base sur l'équation de Kelvin [5] qui relie la diminution de la tension de vapeur au-dessus d'un ménisque de rayon r_p au rayon r_p de ce ménisque. En effet, la pression de vapeur (p) au-dessus d'un ménisque concave de liquide (ce qui est le cas d'un canal mésoporeux rempli de liquide) est nécessairement inférieure à la pression de saturation (p_0) à la même température.

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma V_M}{r_p RT}$$

où V_M est le volume molaire du liquide

r_p est le rayon du ménisque

γ est la tension superficielle

T est la température absolue

R est la constante des gaz parfaits.

Cependant, cette expression n'est pas directement applicable au cas des matériaux mésoporeux. En effet, avant que la condensation capillaire ne se produise, les parois des pores sont recouvertes d'une couche adsorbée d'épaisseur t . La condensation capillaire se manifeste donc pour un rayon de pore apparent r inférieur au rayon de pore réel r_p .

La condensation capillaire se visualise sur l'isotherme d'adsorption-désorption par un saut très abrupt, traduisant une augmentation brusque du volume adsorbé. En repérant le point

d'inflexion de ce saut, il est possible de calculer le rayon de pore moyen en appliquant directement l'équation de Kelvin corrigée:

$$r_p = t + \frac{\mathcal{W}_M}{RT} \cdot \ln \frac{P}{P_0}$$

A chaque pression p correspond un volume de vapeur adsorbé défini par l'isotherme. Il est donc possible d'obtenir une relation entre le volume adsorbé à la pression p et le rayon de pore calculé selon l'équation de Kelvin modifiée. Cette relation $V=V(r_p)$ donne le volume de gaz nécessaire pour remplir, après condensation, tous les pores dont le rayon est plus petit ou égal à r_p .

En réalité, la taille des pores est variable et possède une certaine distribution, exprimée analytiquement par la dérivée de cette fonction : $dV/dR = f(r)$. La méthode de calcul numérique la plus couramment utilisée dans l'établissement de ce type de courbes est connue sous le nom BJH, proposée par Barrett, Joyner et Halenda [6]. Elle se base sur la relation existant entre le rayon des canaux du matériau et la surface interne du matériau.

Elle utilise l'isotherme de désorption comme une suite d'étapes où la pression relative chute d'une même quantité à chaque pas. Un processus itératif est appliqué pour toute la branche de désorption où prend place la condensation capillaire. Cette méthode suppose des pores ouverts des deux côtés et de forme cylindrique.

I-2/ Phénomène d'hystérésis

Les phénomènes d'hystérésis apparaissent très souvent lorsque les isothermes d'adsorption et de désorption sont comparées. En effet, lorsque la pression relative augmente, les molécules de gaz s'adsorbent à la surface du matériau mésoporeux jusqu'à saturation (symbolisée par le « plafond » de l'isotherme). Ensuite, les molécules d'adsorbats sont évacuées des cavités du solide lorsque la pression est diminuée progressivement. Une isotherme de désorption est alors obtenue. Dans de nombreux cas, cette dernière ne se superpose pas à l'isotherme d'adsorption. Ce phénomène est appelé boucle d'hystérésis et trouve sans doute son explication dans le fait que les pores se remplissent et se vident différemment (Figure 2). Le type d'hystérésis observé est fonction de la forme des pores du matériau (cylindre, bouteille à encre, fente....)

Cette technique requiert au préalable, un traitement de 24h du matériau sous vide (Fig. 3) afin d'éliminer l'eau et les impuretés physisorbées à la surface du support. Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote (BET) ont été enregistrées sur un appareil de type *Tristar 3000 Micromeritics* (Fig. 4).



Figure 3: dispositif pour le dégazage des échantillons

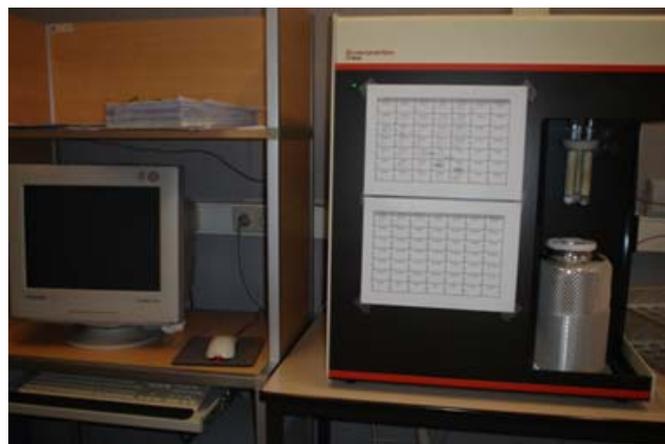


Figure 4: appareillage pour l'analyse d'adsorption-désorption d'azote (BET)

II/ Diffraction de Rayons X (DRX)

II-1/ Analyse par Diffraction de Rayons X (haut angles) sur poudres

L'analyse par Diffraction de Rayons X a été mise au point par P. Debye et P. Scherrer. Il s'agit d'une analyse non destructive permettant d'obtenir des informations concernant l'agencement des atomes de l'échantillon caractérisé. Le principe de l'analyse est le suivant : un faisceau de rayons X irradie l'échantillon. Puisque la taille des atomes est comparable à la longueur d'onde du rayonnement incident, des interactions matière – rayonnement se produisent.

Les électrons des nuages électroniques des atomes sont excités par le rayonnement reçu. Tels des oscillateurs harmoniques, ils entrent en vibration et réémettent ainsi des rayons X, lors d'un phénomène appelé diffusion. Lorsque la diffusion est provoquée par un arrangement régulier d'atomes, espacés par des distances comparables aux longueurs d'onde du rayonnement incident, certaines ondes diffusées interféreront de manière destructive et d'autre de manière constructive. Le rayonnement diffusé apparaîtra ainsi selon certaines directions privilégiées. Le phénomène porte alors le nom de diffraction. Comme le montre le schéma de la Figure 5, l'interférence constructive a lieu si la différence de chemin parcourue entre deux ondes se propageant dans des directions parallèles vaut un multiple de $2d \sin \theta$. (d est la distance entre les plans réticulaires d'atomes provoquant la diffraction, et θ est l'angle entre ces plans et le rayon incident.) Cette condition porte le nom de condition de Bragg.

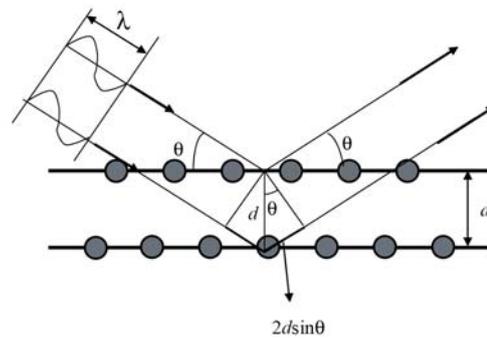


Figure 5 : Schéma représentant le phénomène de diffraction de rayons X provoqué par un arrangement régulier d'atomes.

A l'aide de la loi de Bragg (Figure 5), les distances de répétition au sein du réseau peuvent être ainsi déterminées :

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

où θ est l'angle d'incidence,

d_{hkl} la distance séparant deux plans réticulaires,

n l'ordre de la diffraction,

λ la longueur d'onde du rayonnement incident ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ pour la raie K_{α} du cuivre qui est généralement utilisée). En pratique, un rayonnement monochromatique est envoyé sur l'échantillon avec un angle d'incidence fixé. Dans la direction de diffraction est

placé un capteur sensible aux rayons X. Une mesure de l'intensité diffractée est prise, après quoi, le faisceau et le capteur subissent une petite variation de l'angle d'incidence et de diffraction. Cette variation est la même pour la source et pour le capteur. Une seconde mesure est faite, suivie d'une nouvelle variation de l'angle, etc. De cette manière, toute une plage d'angles d'incidence est balayée. Le capteur envoie les signaux à un programme informatique qui les porte en graphique. Le graphe obtenu est appelé diffractogramme. Il représente l'intensité perçue par le capteur en fonction de la somme des deux angles θ . Chaque diffractogramme est propre au matériau observé ainsi qu'à la forme cristalline qu'il présente. On peut ainsi s'en servir pour comparer deux formes cristallines ou déterminer une de ces formes.

II-2/ Renseignements fourni par la diffraction des rayons X

II-2-1/ Diffraction des rayons X aux haut angles (sur poudres)[7,8]

La caractérisation par RX est réalisée par la méthode de poudres. L'analyse du diffractogramme aux haut angles ($4^\circ > 2\theta < 70^\circ$) d'un Hydroxyde Double Lamellaire (HDL) permet d'identifier le matériau par l'intermédiaire des distances interréticulaires d_{hkl} et de l'intensité des raies de diffraction correspondantes. L'identification des phases HDLs, à partir de diagramme DRX se fait par comparaison avec des fichiers ASTM (American Society for Testing and Materials) ou JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) [9]. Le diffractogramme se présente sous forme de pics étroits et intenses aux faibles valeurs de l'angle de diffraction 2θ correspondant aux indices de Miller (003) et (006). Leurs positions angulaires donnent directement accès aux valeurs des distances inter lamellaires (interfoliaires) d_{hkl} [$d_{hkl}=d_{(003)}= 2d_{(006)}$]; et par conséquent le paramètre de la maille hexagonale $c(\text{Å}) = 3d_{(003)}$. Alors que les pics moins intenses et plus larges pour les valeurs de 2θ plus élevées telle que la raie (110) dépend directement de l'arrangement des cations métalliques dans les feuillets breucitiques $a(\text{Å}) = 2d_{110} = \text{distance cation-cation}$ (Fig.6). Ceci est du fait que les HDLs ont leur structure bidimensionnelle sous forme de feuillets. Par ailleurs, la méthode P. Debye et P. Scherrer permet de calculer la taille des cristallites en sachant la valeur de 2θ à mi-hauteur de la réflexion (003).

Les valeurs des distances d_{hkl} des différents pics des diffractogrammes ont été calculées en utilisant la loi de Bragg : $\lambda = 2 \times d_{hkl} \sin \theta$.

λ : longueur d'onde de l'anticathode est égale à 1,54439 Å

θ : l'angle de réflexion

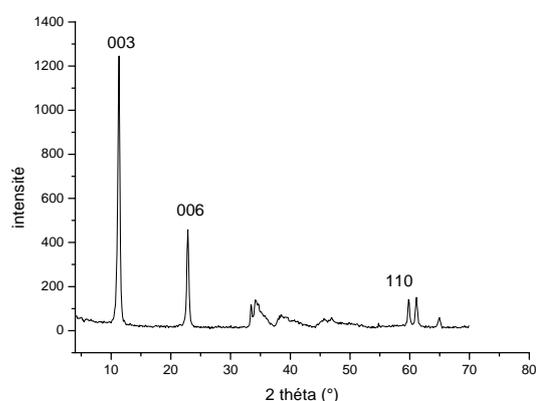


Figure 6 : Exemple d'un diffractogramme d'un hydroxyde double lamellaire

Ces mesures ont été faite sur un appareil type Phillips PW 1820 avec radiation Cu-K α ($\lambda=1,54439$ Å (Fig. 7)



Figure 7 : Appareil pour diffraction des rayons X aux hauts angles

II-2-1/ Diffraction des rayons X aux bas angles

L'analyse du diffractogramme aux bas angles d'un matériau mésoporeux permet de déterminer si la taille de ses pores est homogène (organisé), d'identifier les phases présentes et de calculer son paramètre de maille. Par l'intermédiaire de ce dernier, il nous est possible d'évaluer l'épaisseur des parois du matériau par soustraction du diamètre de pores, obtenu parallèlement par analyse BET.

L'arrangement atomique local au sein des parois des matériaux mésoporeux est dépourvu de régularité, au contraire des zéolithes qui possèdent un caractère cristallin bien défini. Par diffraction des rayons X aux haut angles, une large bande sera observée pour des valeurs 2θ comprises entre 20 et 30° , ce qui caractérise la propriété amorphe des parois.

Des mesures par DRX aux bas angles des matériaux mésoporeux révèlent en général plusieurs réflexions dont une qui est très intense (Figure 8). Celles-ci proviennent d'un phénomène de diffraction ayant lieu au niveau des seuls éléments périodiques de la structure que sont les canaux. Les distances de répétition d_{hkl} peuvent être obtenues à partir des angles 2θ et de la relation de Bragg.

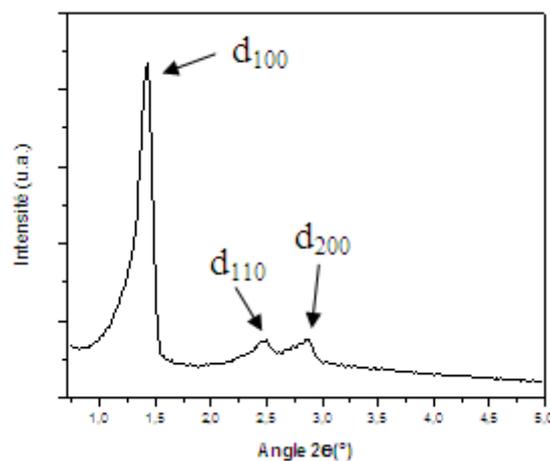


Figure 8 : Exemple d'un diffractogramme aux bas angles d'un matériau mésoporeux possédant une structure ordonnée de canaux.

En considérant un matériau mésoporeux constitué de canaux rectilignes, parallèles entre eux et empilés hexagonalement (en « nid d'abeille »), la réflexion principale provient de la répétition de la distance entre deux plans réticulaires. En fait, il s'agit de la réflexion sur les plans 100 (Figure 8). Son intensité ainsi que sa largeur fournira une indication quant à la régularité de la taille des pores des matériaux préparés. Des réflexions secondaires moins intenses caractérisent les distances interréticulaires 110, 200, 210 et 300, indicatives d'une symétrie hexagonale dans l'arrangement des canaux (figure 8 et diffractogramme II de la figure 9). La régularité des canaux est bidimensionnelle, dans un plan perpendiculaire à l'axe des canaux cylindriques, ce qui explique le fait que le troisième indice de Miller est toujours nul. L'absence des réflexions secondaires 110, 200, ... indique un réseau désordonné de

canaux (cas des matériaux de type MSU avec une structure en forme de vers) (diffractogramme I de la figure 9).

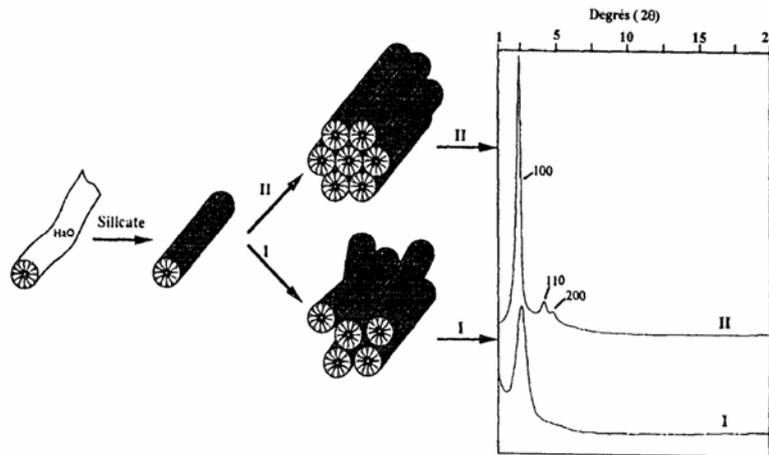


Figure 9 : Diffractogrammes aux bas angles de matériaux mésoporeux :

- I → Arrangement non régulier des canaux ; seule la réflexion 100 est visualisée
- II → Organisation hexagonale (CMI-1et PMO par exemple) ; présence de réflexions 110 et 200

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

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

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

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

Celle-ci est par ailleurs aisément vérifiable par un calcul trigonométrique sur la figure 10 schématisant une coupe perpendiculaire à l'axe des canaux cylindriques.

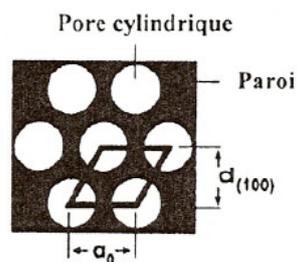


Figure.10 : Relation entre la valeur d_{100} et le paramètre de maille a_0 .

Cette figure illustre de surcroît que le paramètre de maille correspond à la somme du diamètre poreux et de l'épaisseur des parois séparant deux canaux adjacents. En soustrayant la taille des pores (déterminée par adsorption-désorption d'azote) du paramètre de maille, il est aisé de calculer l'épaisseur des parois.

L'équation (2) permet d'assigner les réflexions présentes sur le diffractogramme ainsi que de vérifier la symétrie hexagonale. En effet, connaissant le paramètre de maille a_0 calculé à partir du pic de diffraction 100 et de la formule (3), il est possible de déterminer les valeurs de d_{110} , d_{200} ,... par utilisation de l'équation (2) et de les confronter aux distances d_{hkl} expérimentales calculées à partir des angles 2θ expérimentaux.

Les diffractogrammes de rayons X obtenus à bas angles ont été collectés sur un *Panalytical BEO 2582* (Fig. 11).



Figure 11 : Appareil pour diffraction des rayons X aux bas angles

III/ Analyse thermique ATD et ATG [10,11]

III-1/ Analyse thermique différentielle (ATD) et L'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermique est définie comme l'ensemble des méthodes se basant sur les changements de propriétés chimiques ou physiques suite à une variation de température dans une atmosphère contrôlée. La technique d'analyse thermique utilisée au laboratoire CMI

combine les deux principaux systèmes utilisés dans ce domaine : l'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermogravimétrique (ATG).

III-1-1/ L'analyse thermogravimétrique (ATG) La thermogravimétrie va permettre la mesure des variations de masse d'un échantillon au cours de l'augmentation de la température. En effet, le matériau sera calciné dans une thermobalance de façon contrôlée permettant ainsi de mesurer les pertes de masse dues à la composition thermique de l'échantillon. Le graphe de la masse absolue ou relative en fonction de la température est appelé thermogramme ou courbe de décomposition thermique.

III-1-2/ L'analyse thermique différentielle (ATD) est une technique dans laquelle on mesure la différence de température (pour une puissance de chauffe constante) entre une substance et un matériau de référence en fonction de la température ; l'échantillon et la référence étant soumis au même programme de chauffage. En effet, elle s'appuie sur la mesure de la chaleur libérée ou absorbée par la matière au cours des transformations physico-chimiques. Elle permettra donc de suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte, c'est-à-dire dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de températures étudié. Cela permettra ainsi d'observer certains effets thermiques caractérisant, par exemple, les différentes décompositions et transitions de phases.

Les appareils modernes de thermogravimétrie sont constitués d'une balance analytique sensible (ou thermobalance), d'un four, d'un système d'introduction de gaz qui permet de travailler en atmosphère inerte ou parfois réactive et d'un ordinateur qui permet le contrôle de l'appareil ainsi que l'acquisition et l'affichage des données et des résultats. Il permet de définir un programme de chauffe (température initiale, température finale, vitesse de chauffe, atmosphère, ...). Dans notre cas, les analyses seront réalisées avec une atmosphère réactive, en l'occurrence l'air.

Cette analyse nous permettra ainsi de déterminer la quantité d'eau (adsorbée à la surface) et la quantité de composés organiques immobilisés au sein du matériau mésoporeux.

III-2/ Principe de mesure en ATG et en ATD

► ATG

La balance doit être isolée thermiquement du four, dans lequel se trouve l'échantillon. Toute variation de la masse de l'échantillon entraîne une déviation du fléau qui interpose un cache entre et une des deux photodiodes. L'autre photodiode est, quant à elle, éclairée de

manière constante. Le déséquilibre en courant entre les deux photodiodes ainsi créé est amplifié ; le courant résultant alimente une bobine E (figure II.23) placée entre les pôles d'un aimant permanent F. Le champ magnétique créé par le passage du courant dans la bobine ramène alors le fléau à sa position de départ. L'intensité du courant est mesurée par le système d'acquisition des données pour fournir l'information relative à la masse ou à la perte de masse de l'échantillon.

► **ATD**

La thermobalance comprend deux plateaux pouvant contenir chacun un creuset en platine. Ces deux plateaux sont reliés par un thermocouple Pt/Rh enregistrant la différence de température (ATD) entre l'échantillon et la référence. La tension de sortie du thermocouple de l'échantillon est lue par un micro-ordinateur qui contrôle le courant de chauffage du four de manière à ce que la température de l'échantillon augmente linéairement, avec une vitesse prédéterminée. Cette tension est convertie en une température, portée en abscisse du thermogramme différentiel. La différence entre la tension du thermocouple de l'échantillon et de celui de la référence, ΔE , est amplifiée et convertie en une différence de température ΔT , qui constitue l'ordonnée du thermogramme.

La référence est un composé stable jusqu'à plus de 1000 °C et thermiquement inerte (α -alumine). Dès lors, lorsque l'échantillon subit une transition exothermique (oxydation, cristallisation), la chaleur qu'il libère doit lui être fournie par le four sous forme de petit supplément qui correspond à un pic positif sur le thermogramme. L'inverse est observé pour une transition endothermique (fusion, décomposition).

L'appareillage utilisé pour l'analyse de nos matériaux est de type *TG-DSC III SETARAM*.

IV/ Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

IV-1/ Principe de la technique

Les principes de la microscopie électronique ont été découverts dans les années 1930. Un des premiers microscopes électroniques fut construit en 1938 par le scientifique allemand Manfred von Ardenne. La microscopie électronique à balayage (MEB), au travers de l'analyse des signaux émis au cours des interactions électrons – matière, permet de décrire tous les aspects topographie et morphologie du solide, mais aussi d'obtenir des information sur la nature chimique d'un matériau.

En microscopie électronique à balayage, un faisceau d'électrons est envoyé sur l'objet, ce qui provoque l'émission de différents types d'électrons (secondaires, rétrodiffusés, Auger) et de Rayons X. Certains types de ces électrons sont analysés et permettent ainsi l'obtention d'une image de la surface de l'objet.

IV-1-1/ Appareillage

La figure 12 présente un schéma de microscope électronique à balayage.

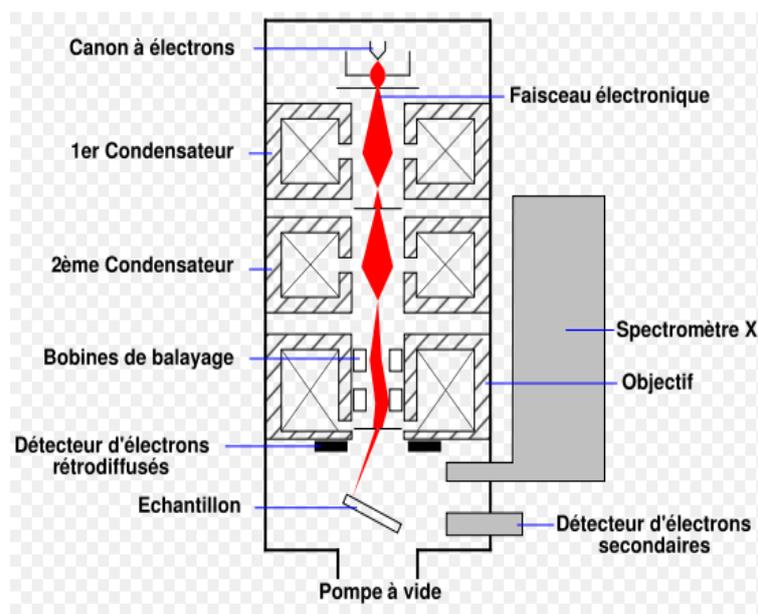


Figure 12 : Schéma d'un microscope électronique à balayage.

Pour permettre la propagation du faisceau d'électrons, le vide est réalisé dans l'enceinte. En tête de celle-ci se trouve un canon à électrons constitué d'un fil de tungstène chauffé par un courant électrique, d'une anode et d'une cathode. Grâce à l'agitation thermique, le fil de tungstène (température thermoïonique : 2800 K) émet des électrons qui sont accélérés par la différence de potentiel ajustable existant entre l'anode et la cathode. Cette tension peut varier de 1 à 30 kV. Le flux d'électrons est alors limité et focalisé grâce à des diaphragmes électromagnétiques appelés condensateurs. Ceux-ci jouent le même rôle, sur un faisceau d'électrons, qu'une lentille de verre ou un diaphragme sur un faisceau lumineux.

Le faisceau d'électrons balaye alors ligne par ligne l'objet à observer, grâce à des bobines défectrices capables de dévier le faisceau instantanément. Les électrons incidents provoquent, suite à diverses interactions avec la matière observée, l'émission d'électrons

d'énergies différentes et de rayons X. La Figure 13 schématise les différents phénomènes responsables de l'émission d'électrons ou de photons.

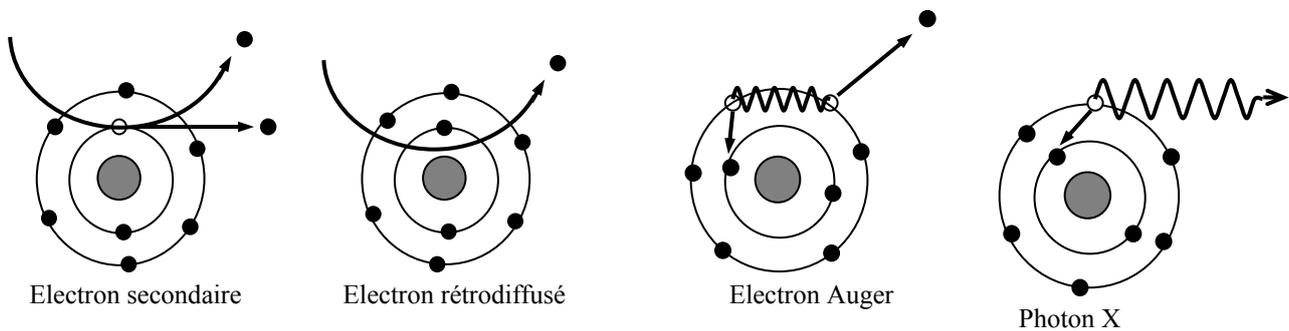


Figure 13 : Illustrations des différents phénomènes à l'origine des électrons et photons réémis par l'échantillon.

Certains appareils, comme c'est le cas dans la Figure 12, contiennent deux détecteurs : un premier sensible aux électrons secondaires, et un second capable de détecter les rayons X. Comme nous le verrons ci-dessous, le détecteur de rayons X permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'échantillon.

IV-1-2/ Informations obtenues par MEB

IV-1-2-1/ Analyse des électrons secondaires

Ceux-ci proviennent d'un arrachement d'électrons de l'objet caractérisé, par ionisation de ses atomes. Cette ionisation survient pendant le bombardement de la cible par le faisceau électronique. Lors du choc qui provoque l'ionisation, des électrons primaires cèdent une partie de leur énergie cinétique à des électrons de la cible qui sont alors éjectés. Ces électrons secondaires ont une très faible énergie et seuls ceux provenant des couches superficielles (profondeur < 10 nm) ressortent de la matière. L'analyse de l'énergie des électrons secondaires, plus ou moins élevée en fonction de la profondeur de laquelle ils proviennent, permet d'obtenir des informations sur la topographie de l'échantillon.

Un détecteur placé en bas de la colonne reçoit l'information. Le signal est ensuite amplifié et envoyé vers un programme informatique qui reconstitue une image de la topographie de l'objet observé. Les images formées à partir de la détection de ces électrons permettent d'atteindre une résolution de l'ordre de 5 nm.

IV-1-2-2/ Analyse des électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons primaires qui sont entrés en collision avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Il s'agit d'une collision quasi élastique. Les électrons sont ainsi réémis dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie. Etant donné l'importante énergie conservée, ces électrons peuvent provenir d'une plus grande profondeur que les électrons secondaires. Leur analyse peut permettre de mesurer l'homogénéité chimique d'un échantillon et son analyse qualitative.

IV-1-2-3/ Analyse des rayonnements X

Lorsque le faisceau électronique a provoqué l'ionisation d'un atome, un électron périphérique peut occuper la vacance laissée sur une couche électronique plus profonde. Ce phénomène permet à l'atome ionisé de perdre l'énergie excédentaire qu'il contient. En effet, lors de la désexcitation, l'électron perd une partie de son énergie sous forme d'un photon X. L'analyse de ce rayonnement permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'échantillon puisque l'énergie des photons X est propre à l'élément duquel ils proviennent. Cette analyse porte le nom d'analyse dispersive en énergie (ou EDX pour Energy Dispersive X-Ray spectrometry).

IV-1-2-4/ Analyse des électrons Auger

Le photon X émis par la désexcitation électronique peut atteindre un autre électron et ainsi l'éjecter. Cette particule éjectée est appelée électron Auger. Ce phénomène est utilisé pour réaliser des analyses élémentaires de surface : c'est la spectrométrie Auger.

L'appareil utilisé pour les caractérisations de nos échantillons est un microscope Philips XL20. Celui-ci fonctionne selon l'analyse des électrons secondaires, provenant des couches superficielles de l'échantillon.

IV-1-3/ Préparation de l'échantillon

L'échantillon sous forme de poudre est porté par une platine goniométrique permettant les divers mouvements de translation, d'inclinaison et de rotation. Il doit pouvoir supporter le vide, le bombardement intense des électrons et doit être conducteur en sa surface. En effet

l'interaction électron-matière conduit à une accumulation de charges à la surface. Dans le cas d'un échantillon conducteur, ces charges s'écoulent via le porte échantillon. Par contre, pour un isolant, leur accumulation déforme le faisceau d'électrons et modifie son énergie effective. Les matériaux PMOs font partie de cette dernière catégorie; il faut donc au préalable déposer une couche mince de métal à leur surface. Ce processus est appelé métallisation.

La métallisation est basée sur la technique de pulvérisation cathodique (figure 14). Dans une enceinte sous vide, on introduit de l'argon (0.1 torr). Une décharge photoluminescente est créée entre les deux électrodes provoquant l'apparition d'un plasma d'électrons qui va ioniser les atomes d'argon. Ceux-ci vont être accélérés par la différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes et vont percuter la cathode en or avec une énergie de plusieurs keV. Des atomes d'or sont dès lors éjectés dans toutes les directions, notamment sur l'anode où se trouvent les échantillons.

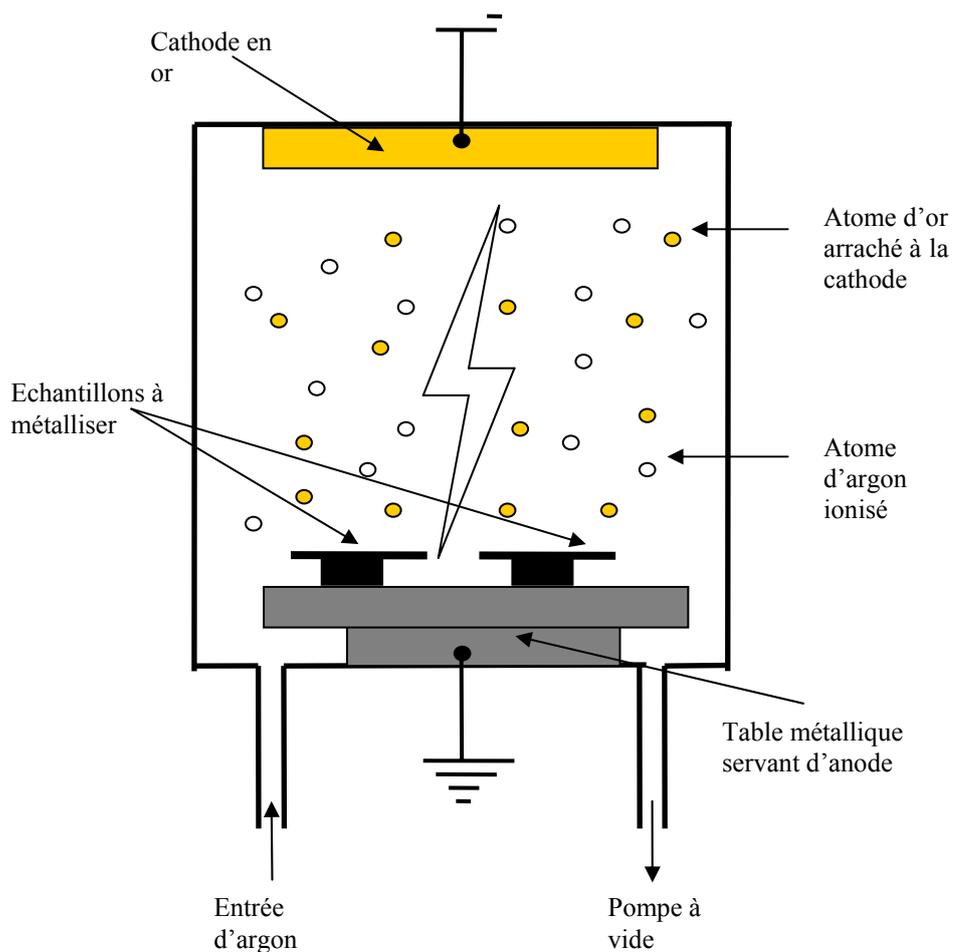


Figure 14 : Représentation schématique de l'appareil de métallisation d'échantillons en vue d'une caractérisation par microscopie électronique à balayage.

Les photos des matériaux étudiés ont été prises en utilisant le microscope électronique à balayage type Philips XL-20 (MEB) à 20 keV (Fig. 15).



Figure 15: Appareil de microscopie électronique à balayage (MEB)

V/ Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier [11,12]

La spectroscopie infrarouge permet l'identification d'un certain nombre de groupes fonctionnels caractéristiques du composé étudié. Leur présence ou leur absence renseigne sur la pureté du matériau.

V-1/ Principe de la spectroscopie infrarouge

Les radiations infrarouges (IR) se situent dans la partie du spectre électromagnétique comprise entre la région visible et celle des micro-ondes (figure 16). La région infrarouge est subdivisée en trois grandes parties : l'IR proche ($14290 - 4000 \text{ cm}^{-1}$), l'IR lointain ($700 - 200 \text{ cm}^{-1}$) et l'IR moyen ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$). Ce dernier domaine de nombres d'onde est mis à profit par le chimiste dans le but d'identifier certains groupes d'atomes d'une molécule. En effet, l'énergie d'un rayonnement infrarouge est de l'ordre de grandeur des différences d'énergies qu'il existe entre les niveaux vibrationnels ou rotationnels. Toutefois, les transitions entre niveaux vibrationnels (IR moyen) nécessitent plus d'énergie que les transitions rotationnelles (micro-ondes ou IR lointain).

A température ambiante, $kT/hc \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ et la plupart des nombres d'onde de vibration sont sensiblement supérieurs à 200 cm^{-1} . D'après la distribution de Boltzmann, presque toutes les molécules sont au départ dans leur état vibrationnel fondamental. Dès lors, lorsqu'une molécule absorbe un rayonnement infrarouge, la transition spectrale dominante sera la transition fondamentale $0 \rightarrow 1$. Bien que l'absorption infrarouge soit quantifiée, le spectre de

vibration apparaît sous forme de bandes et non de raies, parce qu'une variation unique du niveau de vibration s'accompagne d'une série de variations d'énergie rotationnelle. C'est à partir des bandes rotato-vibratoires comprises entre 4 000 et 400 cm^{-1} que l'analyse sera effectuée.

Les intensités des bandes peuvent être exprimées soit en transmittance (T) soit en absorbance (A). La transmittance est le rapport de la puissance radiative transmise par l'échantillon sur la puissance radiative incidente. L'absorbance est le logarithme, en base 10, de l'inverse de la transmittance : $A = \log (1/T)$. Les spectres infrarouges se présentent donc comme la variation de l'absorbance (ou de la transmittance) en fonction du nombre d'onde exprimé en cm^{-1} . Sur un spectre infrarouge, l'observation des bandes caractéristiques des groupements fonctionnels permet de caractériser le composé étudié.

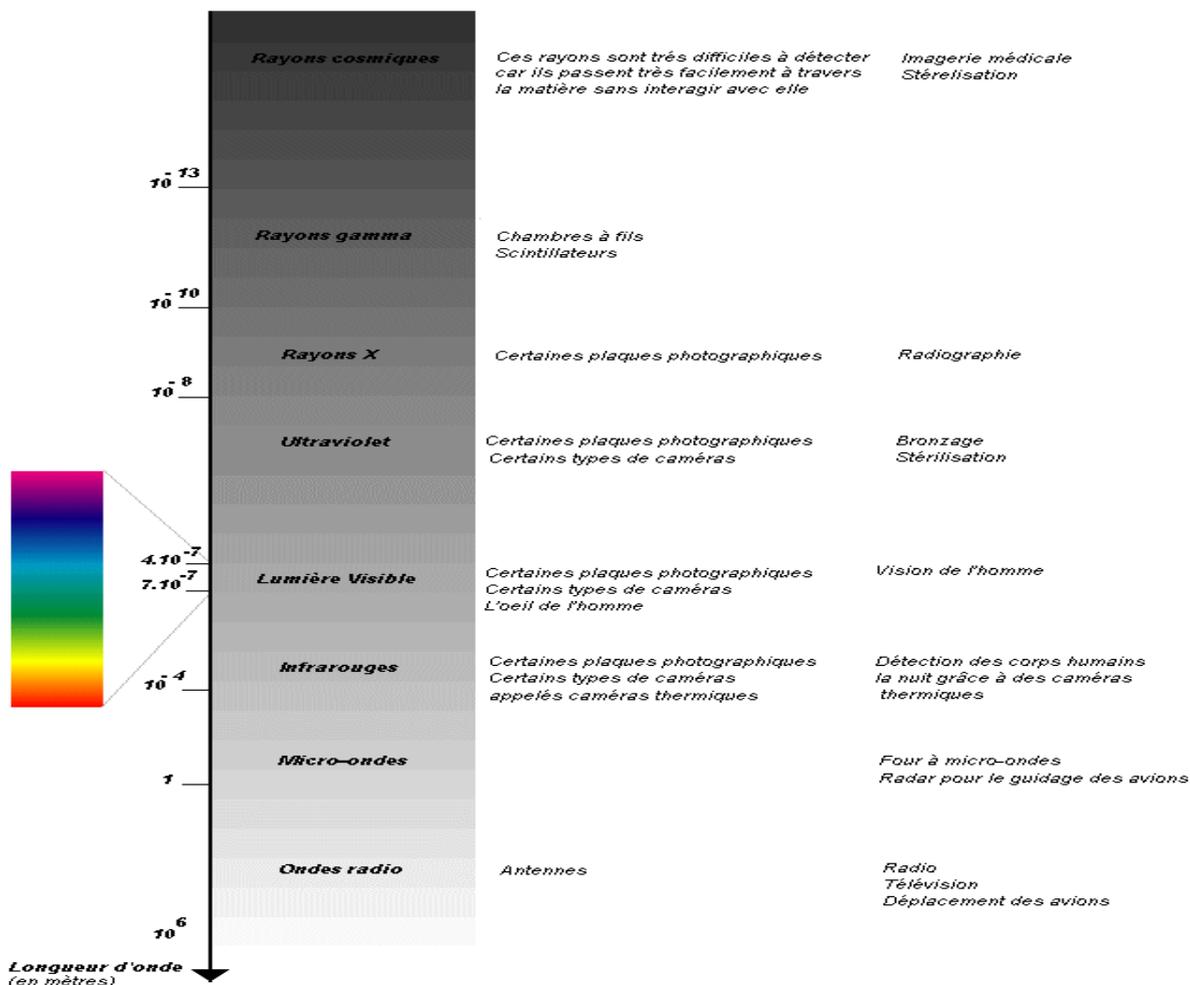


Figure 16 : Spectre électromagnétique

V-2/ Modes de vibration

Il existe deux types de vibrations moléculaires : les élongations (stretching) et les déformations angulaires (bending). Une élongation est un mouvement rythmique le long de l'axe de la liaison de sorte que la distance interatomique est croissante ou décroissante. Elle peut être symétrique ou asymétrique (figure 17)

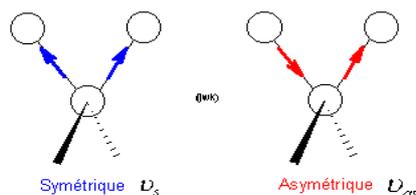


Figure 17 : Représentation du mode d'élongation

Une déformation angulaire consiste en une variation de l'angle formé entre deux liaisons successives, c'est-à-dire ayant un atome en commun, ou le mouvement d'un groupe d'atomes par rapport au reste de la molécule, mais sans mouvements des atomes du groupe les uns par rapport aux autres. Ces déformations angulaires peuvent avoir lieu dans le plan et hors du plan (figure 18).

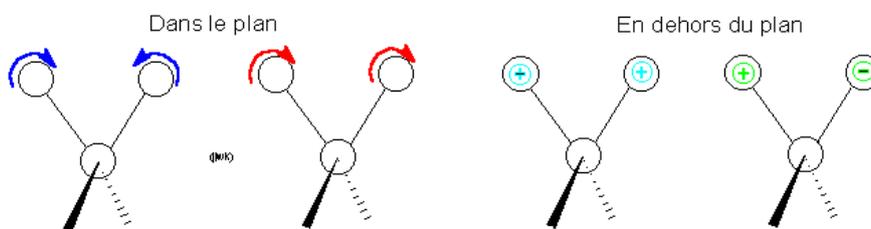


Figure 18 : Représentation du mode de déformations angulaire

Les vibrations de déformation angulaire nécessitent moins d'énergie que les vibrations d'élongation. Les premières apparaissent généralement pour des nombres d'onde inférieurs à 600 cm^{-1} , tandis que les secondes couvrent une plage comprise entre $4\ 000$ et $1\ 500 \text{ cm}^{-1}$.

Une molécule de N atomes possède $3N$ degrés de liberté. Pour les molécules non-linéaires, trois degrés de liberté décrivent la translation et trois autres décrivent la rotation ; les $3N-6$ degrés restants sont les degrés de liberté de vibration ou encore les vibrations

fondamentales. Les molécules linéaires ont $3N-5$ degrés de liberté de vibration (deux seulement pour la rotation).

Pour qu'une vibration soit observable en infrarouge, il faut que le mouvement correspondant à un mode normal s'accompagne d'une variation du moment dipolaire de la molécule. De telles vibrations sont dites actives dans l'infrarouge. Le fondement classique de cette règle est le suivant : le champ électrique alternant, produit par la variation de distribution des charges accompagnant une vibration, interagit avec le champ électrique oscillant de la radiation électromagnétique. Par opposition, les vibrations n'affectant pas le moment dipolaire de la molécule sont dites inactives dans l'infrarouge. Elles n'absorbent ni n'émettent de radiations infrarouges.

A chacun des modes normaux de vibration correspond un nombre d'onde particulier et donc une bande sur le spectre. Ces bandes sont néanmoins atténuées voire éliminées si l'absorption est trop faible, si les vibrations fondamentales sont tellement proches qu'elles fusionnent et si la vibration n'entraîne pas de variation du moment dipolaire électrique.

V-2/ Principe de la technique à transformée de Fourier

L'appareil utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier. Le cœur de ce spectromètre est un interféromètre de Michelson, dispositif d'analyse des fréquences présentes dans un signal composite. Le signal total d'un échantillon est comme un accord joué sur un piano et la transformée de Fourier du signal est équivalente à la séparation de l'accord en ses notes individuelles, son spectre.

Un interféromètre de Michelson sépare en deux le faisceau issu de l'échantillon et introduit une différence de trajet variable dans l'un des deux nouveaux faisceaux. Lors de la recombinaison des deux composantes, la différence de phase qui existe entre elles entraîne une interférence, constructive ou destructives selon la différence des longueurs de trajet. Une oscillation du signal détecté se produit lorsque les deux composantes sont alternativement en phase et en opposition de phase quand on fait varier la différence de trajet. L'interféromètre transforme la présence dans le signal d'une composante d'un nombre d'onde particulier en une variation d'intensité du rayonnement qui atteint le détecteur. Un signal se compose en réalité d'une radiation qui couvre une large plage de nombres d'onde et l'intensité totale au niveau du détecteur est la somme des contributions de tous les nombres d'onde présents dans

le signal. Pour obtenir la variation de l'intensité en fonction du nombre d'onde, soit le spectre recherché, une opération mathématique appelée « transformée de Fourier » est réalisée. L'intégration qu'elle représente est effectuée sur un ordinateur relié au spectromètre et le résultat représente le spectre d'absorption de l'échantillon.

La technique de transformée de Fourier présente l'avantage fondamental de suivre en continu tout le rayonnement émis par la source, alors qu'avec un spectromètre classique, la majeure partie du rayonnement produit est éliminé par le monochromateur. Il en résulte que les spectromètres à transformée de Fourier ont une sensibilité plus élevée que les spectromètres classiques.

Le spectre FT-IR des matériaux étudiés ont été collectés en utilisant la technique des pastilles KBr dans un appareil type Perkin-Elmer 2000 (Fig. 19).



Figure 19 : Appareil de spectroscopie FT-IR

VII/ Spectroscopie UV-visible [15,16]

VII-1/ Principe de la spectroscopie UV-visible

Sur la figure 20, la gamme de longueurs d'onde comprise entre 780 et 380 nm environ correspond à la région visible du spectre. Quant à la partie ultraviolette (UV) du spectre électromagnétique, elle s'étend approximativement de 400 nm à 10 nm. Notre intérêt se portera plus spécifiquement sur la région comprise entre 400 et 700 nm (UV proche) Fig. 21, du matériel optique en quartz peut être utilisé pour balayer entre 400 et 700 nm.

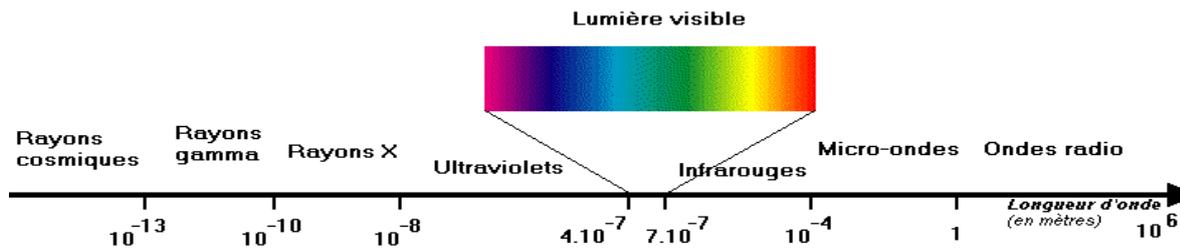


Figure 20 : Spectre électromagnétique

L'énergie absorbée dans la région UV produit des variations dans l'énergie électronique de la molécule résultant de transitions d'électrons de valence dans celle-ci. Ces transitions consistent en l'excitation d'un électron d'une orbitale moléculaire occupée vers une orbitale d'énergie supérieure (Fig. 22). L'énergie de la radiation ultraviolette ($h\nu$) doit être égale à la différence d'énergie entre les deux orbitales concernées (ΔE), ce qui nous mène à la condition de fréquence de Bohr :

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

où h est la constante de Planck,

c est la vitesse de la lumière,

λ et ν sont respectivement la longueur d'onde et la fréquence de la radiation.

Cette relation met en évidence que, plus le ΔE est faible, plus la longueur d'onde de l'absorption est grande. L'excès d'énergie à l'état excité peut provoquer une ionisation ou une dissociation mais le plus souvent il est réémis sous forme de chaleur ou de lumière. Cette dernière est à l'origine des phénomènes de fluorescence et de phosphorescence.

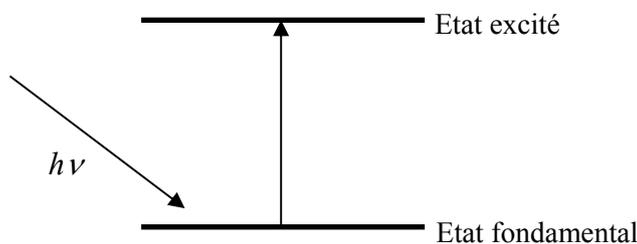


Figure 22 : Schéma d'une transition électronique

Du fait de la quantification de l'énergie des niveaux électroniques et du rayonnement UV, le spectre d'absorption d'une transition électronique devrait consister en une raie discrète et unique. Celle-ci n'est pas obtenue puisque l'absorption électronique est superposée aux sous-niveaux de vibration et de rotation. Des bandes d'absorption sont dès lors observées. Celles-ci sont caractérisées par leur position et par leur intensité. La position de l'absorption correspond à la longueur d'onde de la radiation dont l'énergie est égale à celle requise pour une transition électronique. L'intensité de l'absorption dépend de la probabilité d'interaction entre l'énergie de la radiation et le système électronique. La probabilité de transition, donc l'intensité, est proportionnelle au carré du moment dipolaire de transition, lui-même proportionnel au carré du module de l'intégrale de recouvrement entre les états vibrationnels des états électroniques initial et final.

Un spectre UV-visible obtenu directement à partir d'un spectromètre est simplement un graphique représentant l'intensité d'absorption en fonction de la longueur d'onde (en nm). L'intensité de l'absorption peut être exprimée en transmittance (T), qui est définie par :

$$T = \frac{I}{I_0}$$

où I_0 est l'intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon,

I est l'intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon.

Une expression plus adéquate de l'intensité d'absorption est celle dérivée de la loi de Beer-Lambert, qui établit la relation entre l'absorbance A , la longueur du chemin optique à travers de l'échantillon d (souvent 1 cm) et la concentration des espèces absorbantes c . Cette relation s'écrit :

$$A = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon c d$$

La constante de proportionnalité ε est connue sous le nom d'absorptivité molaire et s'exprime en $\text{l cm}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ lorsque c est en mole l^{-1} et d en cm.

VIII/ Microscopie électronique à transmission (MET)[17,18,19]

Le microscope électronique à transmission donne des informations sur la périodicité des atomes dans l'échantillon par un système de lentilles électromagnétiques que traverse un faisceau d'électrons. Dans le cas des matériaux HDLs on peut identifier la forme hexagonale des cristallites ; on peut également évaluer leur diamètre. Dans le cas des matériaux PMOs ou CMI-1, cette périodicité se traduit par un arrangement des canaux formés par la porosité. Cette technique permet donc d'observer si les canaux sont bien organisés et dès lors si le matériau est hautement structuré. Un arrangement hexagonal des canaux donne une image en « nid d'abeille » en coupe transversale tandis qu'une coupe longitudinale montre des canaux rectilignes, parallèles entre eux. La distance entre les canaux peut également être évaluée par cette technique.

VIII-1/ Principe de fonctionnement

Dans son principe, la microscopie électronique à transmission peut être rapprochée de la microscopie optique. Deux différences principales sont à noter : le faisceau de lumière entrant en interaction avec l'échantillon dans le microscope optique est remplacé par un faisceau électronique dans le microscope à transmission et les lentilles optiques sont remplacées par des lentilles électromagnétiques. L'utilisation d'un faisceau d'électrons permet de passer d'une résolution de 0,5 μm à une résolution de 0,2 nm. En effet, la limite de résolution de la microscopie est donnée approximativement par la longueur d'onde du rayonnement utilisé. L'électron accéléré a une longueur d'onde de l'ordre du picomètre contre 500 à 800 nm pour les photons de la lumière visible. Le microscope électronique permet donc d'observer les échantillons à l'échelle atomique.

Le microscope électronique à transmission est constitué de différentes parties (figure 24)

➤ Canon à électrons :

Il constitue la source d'un faisceau monochromatique parallèle à l'axe optique. Il est composé de 3 électrodes :

- une cathode chauffante en tungstène qui va émettre des électrons,
- un wehnelt pour réduire la divergence de l'axe optique,
- une anode accélératrice sous forme de plaque percée.

➤ Deux condenseurs :

Deux lentilles condenseurs sont nécessaires pour concentrer les électrons émis. En effet, leur présence est requise car l'échauffement global de l'échantillon augmente lorsque la surface éclairée augmente. D'où si un seul condenseur est utilisé, cela pourrait provoquer des effets indésirables sur l'échantillon.

➤ Le porte échantillon :

La chambre d'échantillon doit être équipée d'une platine permettant un changement rapide de l'échantillon tout en donnant la possibilité de le mouvoir afin de choisir le champ d'observation. Les vibrations extérieures peuvent affecter la résolution et donc le système doit être assez amorti contre les chocs. Pour éviter la contamination de l'échantillon par des molécules organiques provenant de l'huile de la pompe à diffusion et dégradées par le faisceau, les parois à proximité de l'échantillon sont refroidies pour constituer ainsi un piège.

➤ Système de vide :

Du fait de la forte section efficace de diffusion des électrons avec la matière, la pression au sein de la colonne doit être maintenue à une valeur de 10^{-6} Torr. Un mauvais vide pourrait provoquer des décharges électriques et un appauvrissement du contraste voire des dommages à l'échantillon. En général, le système est constitué d'une pompe à palette primaire et d'une pompe à diffusion pour le vide plus poussé.

➤ Système de formation d'images :

Ce système comporte trois lentilles :

- une lentille objectif, située juste en dessous de l'échantillon et dont va dépendre la qualité de l'image,
- une lentille intermédiaire permettant de faire un agrandissement,
- une lentille projecteur permettant la formation de l'image sur un écran fluorescent.

La mise au point de l'image obtenue s'effectue en jouant sur le courant d'excitation de la bobine objectif.

➤ Chambre d'observation et chambre de caméra :

Pour effectuer la mise au point, les informations doivent être converties en image lumineuse. Pour cela deux techniques sont envisageables :

- un écran fluorescent permet l'observation à travers une loupe binoculaire dans la direction de propagation des électrons.
- une autre méthode se base sur la transmission (TV) à travers un écran où l'image est observée de côté opposé. Un système caméra à haut pouvoir séparateur permet d'enregistrer toutes les données.

VIII-2/ Préparation des échantillons

L'échantillon doit se présenter sous forme de coupes extrêmement fines afin d'être le plus transparent possible aux électrons. Pour ce faire, l'échantillon est dispersé dans une résine époxy, durcissant après polymérisation à 37, 45 et 60°C. Des coupes sont ensuite réalisées à l'aide d'un ultramicrotome qui contient un couteau en diamant.

La microscopie à transmission est réalisée sur un microscope *Philips Tecnai*, à une tension accélératrice de 80 kV (Fig. 23).



Figure 23 : Microscope électronique à transmission

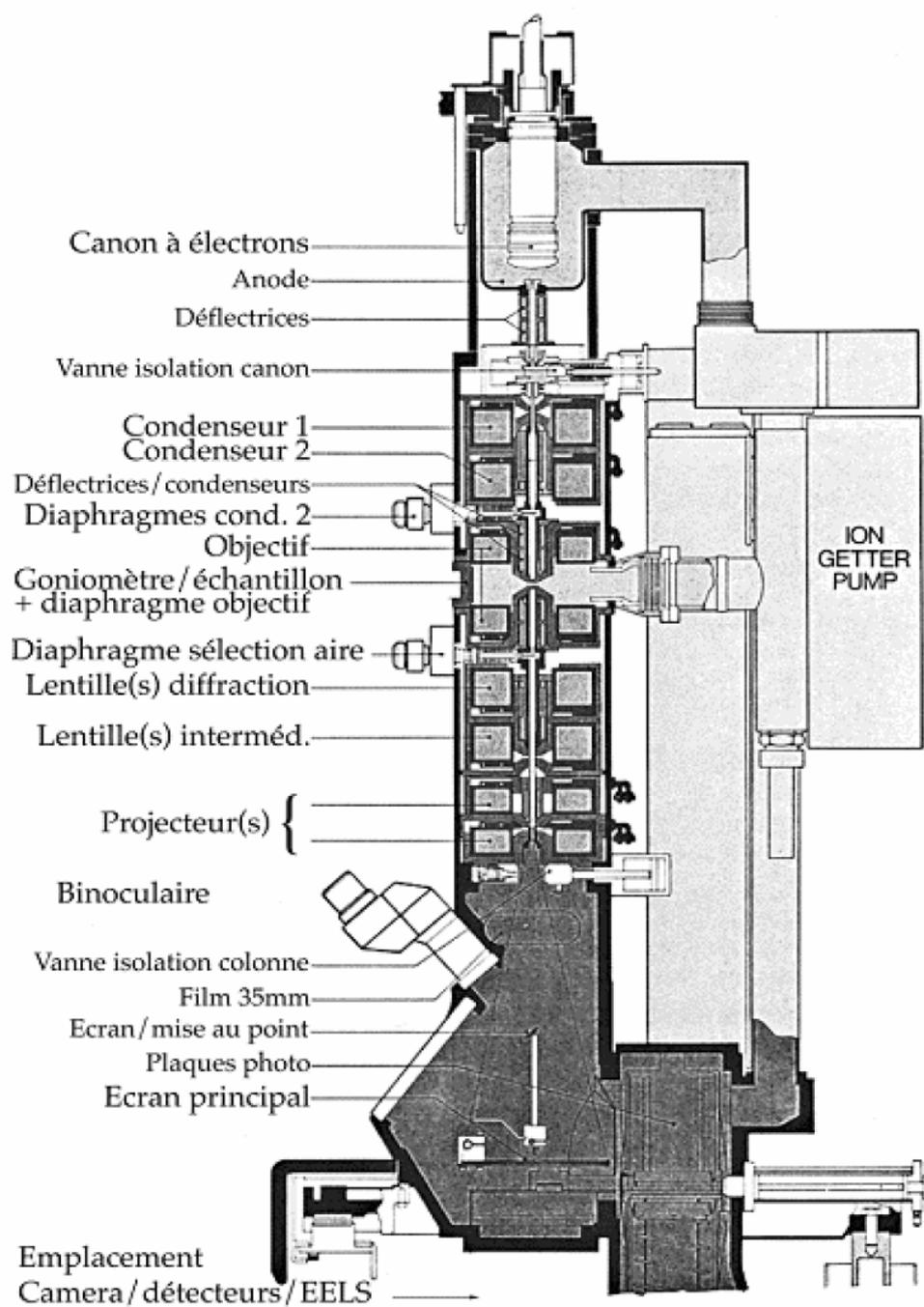


Figure 24 : Schéma du dispositif expérimental du microscope électronique à transmission

Références

- [1] A. Lecloux, *Mémoires Société Royale des Sciences de Liège*, 1971, 6ème série, Tome I, Fasc.4, 169.
- [2] K.S.W. Sing, S.J. Gregg, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 1982, Academic Press, London.
- [3] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 309.
- [4] K.S.W. Sing, *Pure&Appl. Chem.*, 1982; 54, 2201.
- [5] L. Jelinek, E.S. Kovats, *Langmuir*, 1994, 10, 4225.
- [6] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73, 373- 380
- [7] C.Y. Chen, S.O. Xiao, M.E. Davis, *Microporous Mater.*, 4 (1995), 20.
- [8] B. Marler, U. Oberhagemann, S. Vortmann, H. Gies, *Microporous Mater.*, 6 (1996), 375.
- [9] JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, U.S.A. 1977
- [10] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, *Principes d'analyse instrumentale*, (2003), 798-805, Traduction de la 5^{ème} édition, Ed. De Boeck.
- [11] Vallet, *Thermogravimétrie : étude critique et théorique*, (1972), Paris, France.
- [12] R.M. Silverstein, G.C. Basler, T.C. Morill, *Identification spectrométrique de composés organiques*, (2003), 91-131, Traduction de la 5^{ème} édition, Ed. De Boeck Université.
- [13] P.W. Atkins, *Chimie physique*, (2000), 453-468, Traduction de la 6^{ème} édition, Ed. De Boeck Université.
- [14] P.W. Atkins, *Chimie physique*, (2000), 527-557, Traduction de la 6^{ème} édition, Ed. De Boeck Université.
- [15] R.M. Silverstein, G.C. Basler, T.C. Morill, *Identification spectrométrique de composés organiques*, (2003), 289-315, Traduction de la 5^{ème} édition, Ed. De Boeck Université.
- [16] P.W. Atkins, *Chimie physique*, (2000), 497-507, Traduction de la 6^{ème} édition, Ed. De Boeck Université.
- [17] J.P.Hochepped, *Microscopie électronique à Transmission : Introduction*.
- [18] F. Louchet, J.L. Verger, J.Thibault-Desseaux, P. Guyot, *Techniques de l'ingénieur*, 4 (1988), 875.
- [19] http://www.mssmat.ecp.fr/article.php3?id_article=376.

السلام عليكم ورحمة الله وبركاته