

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI OUM EL BOUAGHI
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE

N° D'ordre :

Série :

MEMOIRE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN CHIMIE DES MATERIAUX
OPTION : PROPRIETES ET CARACTERISATION DES MATERIAUX

THEME

PREPARATION ET CARACTERISATION D'UN MATERIAU POREUX A PARTIR DU QUARTZ

Présenté par : ABIDET AHLAM

Soutenu le : 17/09/2013

Devant le jury composé de :

Président :	<i>MALEK RASSOUL Yacine El Helo</i>	<i>Professeur</i>	<i>Univ Oum El Bouaghi</i>
Rapporteur :	<i>HAFSI Saïd</i>	<i>Professeur</i>	<i>Univ Oum El Bouaghi</i>
Examineurs :	<i>BOUHENGUEL Moustapha</i>	<i>Professeur</i>	<i>Univ Oum El Bouaghi</i>
	<i>GUEMMINI Miloud</i>	<i>Professeur</i>	<i>Univ Oum El Bouaghi</i>

2012/ 2013

Liste des figures

Chapitre I : Matériaux poreux

Figure I.1 : Classification des isothermes d'adsorption suivant l'IUPAC	18
Figure I.2 : Classification des isothermes d'adsorption selon C.H. Giles.....	19

Chapitre II : Silicates

Figure II.1 : Position de silicium dans le tableau périodique.....	31
Figure II.2 : La structure de la silice.....	33
Figure II.3 : Les phases stables de silice à pression ordinaire.....	34
Figure II.4 : La structure de tétraèdre SiO_4^{4-}	36
Figure II.5 : Les silicates.....	37
Figure II.6 : Tétraèdres SiO_4 et leur assemblage pour former un cristal de quartz.....	41
Figure II.7 : Particules sèches fines de Gel de Silice.....	44
Figure II.8 : Microphotographie en MEB d'une céramique.....	46

Chapitre III : Partie expérimentale

Figure III.1 : morceau de quartz.....	49
Figure III.2 : Silicate de sodium préparé par le quartz naturel.....	51
Figure III.3 : Les acides siliciques sous forme des gels mous.....	52
Figure III.4 : Série des gels de silice.....	52
Figure III.5 : Les gels de silice formés à partir du quartz naturel.....	53
Figure III.6 : Préparation de gel de silice par la méthode sol-gel.....	54
Figure III.7 : Préparation de céramique poreuse par la méthode de frittage.....	55
Figure III.8 : Photos numériques des céramiques poreuses.....	56
Figure III.9 : la courbe d'étalonnage de BM.....	58
Figure III.10 : Bain marie thermostaté.....	59
Figure III.11 : Variation du q_t en fonction du temps de contact.....	60
Figure III.12 : Variation de q_t en fonction de temps à différentes concentrations.	61
Figure III.13 : Variation de q_e en fonction de C_e	64
Figure III.14 : Transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir Type 1.....	65
Figure III.15 : Transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir Type 2.....	65

Figure III.16 : Transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir Type 3.....	66
Figure III.17 : Transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir Type 4.....	66
Figure III.18 : Transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir Type 5.....	67
Figure III.19 : Transformée linéaire de l'isotherme de Freundlich.....	67
Figure III.20 : Transformée linéaire de l'isotherme de B.E.T.....	68
Figure III.21 : Transformée linéaire de l'isotherme de Temkin.....	68
Figure III.22 : Transformée linéaire de l'isotherme de Dubinin-Radushkovich.....	69
Figure III.23 : Variation de q_e en fonction de C_e dans le cas de Dubinin-Radushkovich.....	73
Figure III.24 : Linéarisation du modèle de pseudo-premier ordre.....	75
Figure III.25 : Linéarisation du modèle de pseudo-deuxième ordre.....	75
Figure III.26 : Linéarisation du modèle d'Elovich.....	76
Figure III.27 : Linéarisation du modèle de transfère de masse.....	76
Figure III.28 : Linéarisation du modèle de Diffusion intra-particulaire.....	77
Figure III.29 : Variation des quantités adsorbées de BM par les gels de silice en fonction de pH.....	79
Figure III.30 : Evolution de la quantité de BM adsorbée par le quartz et les gels de silice.....	80
Figure III.31 : Spectre IR de quartz naturel.....	81
Figure III.32 : Spectres FTIR des gels de silice préparés à partir du quartz naturel à différents pH.....	83
Figure III.33 : Les spectres FTIR des céramiques poreuses préparées par le quartz naturel.....	88
Figure III.34 : Céramique préparé uniquement à partir du quartz naturel et carbonate de calcium.....	88
Figure 35 : Bleu de méthylène.....	90
Figure III.36 : Spectre FTIR de bleu de méthylène.....	90
Figure III.37 : Spectres FTIR de quartz naturel adsorbé le BM à différents temps.....	94
Figure III.38 : Photos de quartz observé par le microscope optique.....	95
Figure III.39 : Photos des gels de silice observés par le microscope optique.....	97
Figure III.40 : Les céramiques poreuses préparées par le quartz naturel.....	98
Figure III.41 : Modèle de structure.....	99

Liste des tableaux**Chapitre I : Matériaux poreux**

Tableau I.1 : Principales caractéristiques physiques des adsorbants.....	16
---	----

Chapitre II : Silicates

Tableau II.1 : Répartition des silicates dans l'écorce terrestre.....	30
Tableau II.2 : Quelques données de silicium.....	31
Tableau II.3 : Quelques propriétés du quartz.....	42
Tableau II.4 : Quelques propriétés de quartz α	43

Chapitre III : Partie expérimentale

Tableau III.1 : Les conditions de formation des gels de silice.....	53
Tableau III.2 : Conditions de préparation des céramiques poreuses.....	55
Tableau III.3 : Courbe d'étalonnage de BM ($C_0=10$ mg/l).....	57
Tableau III.4 : Résultats de calcul pour déterminer le temps d'équilibre.....	59
Tableau III.5 : Les isothermes choisies dans cette étude.....	62
Tableau III.6 : Les calculs des isothermes d'adsorption.....	63
Tableau III.7 : Valeur des paramètres d'adsorption du BM sur le quartz naturel..	70
Tableau III.8 : Modèles de la cinétique d'adsorption.....	74
Tableau III.9 : Résultats de calculs de la cinétique d'adsorption.....	74
Tableau III.10 : Résultats de calculs des constantes des modèles de la cinétique.	77
Tableau III.11 : Adsorption des gels de silice de différentes valeurs de pH.....	78
Tableau III.12 : Fréquences caractéristiques de quartz naturel.....	84
Tableau III.13 : Fréquences caractéristiques des gels de silice.....	85
Tableau III.14 : Fréquences caractéristiques des céramiques poreuses.....	89
Tableau III.15 : Fréquences caractéristiques de bleu de méthylène.....	91

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Les matériaux poreux

I.1. Introduction.....	2
I.2. Définition d'un matériau.....	2
I.3. milieux poreux.....	5
I.4. Différents types des matériaux poreux.....	6
I.5. Méthodes de synthèse d'un matériau poreux.....	7
I.5.1. La méthode Sol-Gel.....	7
I.5.2. La méthode de frittage.....	8
I.6. Méthodes de caractérisation des matériaux poreux.....	9
I.6.1. Analyses structurales des matériaux poreux par les méthodes de diffraction.....	9
I.6.2. L'étude des matériaux poreux par spectroscopie infrarouge.....	12
I.6.3. Analyse des matériaux poreux par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire.....	12
I.6.4. Microscopie optique.....	13
I.6.5. Les théories d'adsorption.....	13
I.6.5.1. Définition de l'adsorption.....	13
I.6.5.2. Types d'adsorption.....	14
I.6.5.3. Description du mécanisme d'adsorption.....	15
I.6.5.4. Adsorbants.....	15
I.6.5.5. Isothermes d'adsorption.....	17
I.6.5.5.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	17
I.6.5.5.2. Modèles d'isothermes.....	20
I.6.5.6. Cinétique d'adsorption.....	25
I.6.5.7. Aire spécifique.....	28
I.6.5.7.1. Définition.....	28
I.6.5.7.2. Mesure de la surface spécifique.....	28

Chapitre II : Les silicates

II.1. Introduction.....	30
-------------------------	----

II.2. Généralités sur le silicium.....	30
II.2. Le silicium poreux.....	32
II.4. La silice.....	32
II.4.1. Source de silice.....	32
II.4.2. Structure de silice.....	33
II.4.3. Propriétés essentielles.....	33
II.4.4. Les phases de silice.....	34
II.4.5. Quelques applications de silice.....	35
II.5. Les silicates.....	35
II.5.1. Présence de silicates dans la nature.....	36
II.5.2. Structure des silicates.....	36
II.5.3. Classification des silicates.....	37
II.5.4. Les polysilicates.....	39
II.5.5. Solubilité de SiO ₂ et des silicates.....	39
II.6. Le quartz.....	40
II.6.1. Structure de quartz.....	40
II.6.2. Propriétés de quartz.....	42
II.6.3. Applications du quartz.....	43
II.7. Gel de silice.....	44
II.7.1. Définition.....	44
II.7.2. Préparation de gel de silice.....	44
II.7.3. Utilisation de gel de silice.....	45
II.8. Céramiques.....	45
II.8.1. Définition.....	45
II.8.2. Types des céramiques.....	46
II.8.3. Propriétés générales des céramiques.....	46
II.8.4. Classification des céramiques.....	47
II.8.5. Application des céramiques.....	48

Chapitre III : Préparation et caractérisation

III.1. Représentation de quartz utilisé.....	49
III.2. Préparation des matériaux poreux.....	49
III.2.1. Préparation des échantillons de quartz.....	50
III.2.2. préparation de gel de silice par la méthode sol-gel.....	50
III.2.2.1. Préparation de silicate de sodium.....	50
III.2.2.2. Préparation de gel de silice.....	51
III.2.3. Préparation des matériaux poreux par la méthode de frittage.....	54
III.3. Caractérisation des matériaux poreux préparés.....	56
III.3.1. Etude de l'adsorption de bleu de méthylène.....	56
III.3.1.1. La courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.....	56
III.3.1.2. Détermination de temps d'équilibre pour le quartz naturel.....	58
III.3.1.3. L'influence de concentration initiale de bleu de méthylène.....	60
III.3.1.4. Étude des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur le quartz naturel.....	61
III.3.1.5. Détermination de la surface spécifique de quartz naturel.....	73
III.3.1.6. Cinétique d'adsorption.....	73
III.3.1.7. Caractérisation des gels de silice par adsorption.....	78
III.3.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR).....	81
III.3.3. Caractérisation par microscopie optique.....	95
Conclusion générale.....	100
Références bibliographiques	

CHAPITRE II: ***LES SILICATES***

CHAPITRE III:

PARTIE EXPERIMENTALE

INTRODUCTION

GENERALE

CONCLUSION

GENERALE

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Introduction générale

L'élaboration de nouveaux matériaux poreux a connu un développement accéléré ces dernières décennies. A titre d'exemple, on estime qu'environ cinquante pour cent des articles scientifiques publiés dans des revues sur la catalyse inclut au moins une zéolithe, une argile, ou un matériau silicique (A. Bengueddach 2010).

La recherche de nouveaux matériaux poreux dans le domaine de traitement des polluants provenant des effluents liquides et gazeux par les phénomènes d'adsorption connaît un essor considérable. Les qualités requises pour un bon adsorbant sont : une haute capacité d'adsorption, un large spectre d'adsorption, une grande efficacité pour l'adsorption des substances à faibles concentrations, une sélectivité élevée et une régénération facile.

En s'appuyant sur des travaux antérieurs, nous avons préparés des matériaux poreux à partir d'un quartz naturel par deux méthodes différentes : la méthode sol-gel et la méthode de frittage. Ces matériaux sont caractérisés par l'adsorption de bleu de méthylène, spectroscopie Infrarouge (FTIR) et microscopie optique (MO).

Ce travail est composé de trois chapitres :

Le premier chapitre traite d'une façon générale les matériaux poreux : leurs définitions, les types de ces matériaux, les méthodes de synthèse utilisées dans ce travail et les méthodes de caractérisation.

Dans le deuxième chapitre nous avons présenté les structures, les propriétés et les applications des : silicium, la silice, les silicates, le quartz, le gel de silice et les céramiques.

Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation du quartz naturel utilisé dans cette étude ainsi que les matériaux poreux préparés.

I.1. Introduction :

Ces dernières années, pour des considérations économiques et environnementales, les chercheurs se sont intéressés à utiliser des catalyseurs solides non polluants. Ces solides sont les matériaux poreux, qui sont régénérables remplacent les acides minéraux polluants souvent utilisés en synthèse organique (Serge Ilunga Ngoy 2010). Les caractéristiques physico-chimiques de ces matériaux, tel que le charbon actif, gel de silice et zéolite sont largement utilisés dans des domaines divers et variés comme la catalyse, l'adsorption, la séparation, la chromatographie, la biochimie, la pétrochimie et de la chimie fine. Les matériaux poreux avec des micros pores sont produits par des différentes techniques connues, mais la génération d'un matériau est très difficile (M.Ono et al 2001, Taissire Benamor 2011).

L'utilisation de ces matériaux comme catalyseurs ou supports de catalyseur est possible grâce aux hautes surfaces spécifiques qu'ils développent. Les réactions chimiques interviennent lorsque le gaz est en contact avec les surfaces du matériau. L'objectif est donc d'offrir un maximum de surface au passage du gaz afin de traiter des débits importants (Benoît Naitali 2005).

I.2. Définition d'un matériau

I.2.1. Définition générale

Michel Dupeux 2005 définit le matériau par deux manières : de manière symbolique et résumée, un matériau est une matière dont on fait un matériel ; et de manière plus précise et plus complète : un matériau est la forme marchande d'une matière première choisie en raison de propriétés d'usage spécifiques et mise en œuvre par des techniques appropriées pour l'obtention d'un objet de géométrie donnée à fonction préméditée.

Généralement la matière est composée par des particules discrètes, ayant une taille submicroscopique, qui sont décrites par les théories atomiques. En effet, aucun objet ne peut être réalisé sans matériaux. Tous les secteurs de l'activité humaine dépendent des matériaux, de la fabrication d'un circuit intégré à l'édification d'un barrage hydroélectrique. Ils apparaissent dans notre corps pour renforcer ou se substituer à nos biomatériaux endommagés. Les matériaux sont aussi indispensables à notre société que la nourriture, l'énergie et l'information. On a trop souvent tendance à oublier leur rôle essentiel (Wilfried Kurz et al 1991).

I.2.2. Définition d'un matériau poreux

Françoise Rouquerol et al donnent une définition des matériaux poreux en 2003 comme des matériaux possèdent des cavités ou des canaux, appelés pores, dont les parois sont responsables d'une augmentation de l'aire spécifique. Et le pore par définition, est une cavité plus profonde que large qui existe dans un grain de matière : on parle aussi de pore intragranulaire.

Selon Serge Ilunga Ngoy 2010, on peut définir la porosité comme suit, les pores sont des espaces vides qui existent entre les particules de forme quelconque des roches sédimentaires. Ces espaces vides ont la faculté de contenir un ou plusieurs fluides interstitiels tels que l'air, l'eau ou des hydrocarbures liquides ou gazeux, et de les laisser circuler. La roche est alors dite poreuse et perméable.

Par contre, P. Ferrand 2002 définit la porosité comme un pourcentage volumique d'air dans le matériau. Cette caractéristique macroscopique peut être mesurée par gravimétrie, de préférence sur de couches épaisses. Il est maintenant bien établi que la porosité dépend principalement de la densité de courant et du dosage de l'électrolyte. On retiendra qu'elle augmente lorsque la densité de courant augmente ou lorsque la concentration en HF diminue.

La porosité (\emptyset ou f) correspond au volume total (V_p) occupé par les vides de la roche divisé par le volume total de la roche (V_t). Elle s'exprime le plus souvent en pourcentage mais on peut la trouver sous forme de fraction.

$$\emptyset = \frac{V_p}{V_t} \times 100 \quad (I.1)$$

Avec \emptyset : porosité (en %), V_t : volume total (ou apparent) de l'échantillon (en m^3), V_p : volume des vides (ou volume des pores) entre les grains solides (m^3), V_s : volume réel des grains (en m^3).

L'espace poreux est une continuité d'absence de matière solide imbriquée dans la continuité de matière solide. Il est par essence irrégulier dans ses formes et inconstant dans ses qualités, ce qui lui confère une grande complexité. Il apparaît donc logique d'étudier sa variabilité spatiale (Serge Ilunga Ngoy 2010).

Il existe deux types de porosité : la porosité ouverte (sur le milieu extérieur), et la porosité fermée. On la caractérise généralement par sa fraction volumique (ou par la densité du matériau poreux), son caractère ouvert ou fermé et la distribution de taille des pores. La porosité ouverte contrôle notamment les propriétés d'accrochage des revêtements sur la surface du matériau (Jacques Besson et al 2006).

I.2.3. Formation des pores

Si la dissolution, c'est-à-dire l'élimination de matière, est relativement bien comprise, les mécanismes qui sont responsables de la formation de pore sont d'une origine beaucoup plus controversée. Les modèles proposés sont nombreux et variés, ils s'appuient tantôt sur des réactions chimiques, en raison de différences d'activité chimique en différents points de la surface du substrat, tantôt sur des phénomènes physiques, à cause de défauts électriques (effet de pointe) due à des irrégularités de la surface, ou bien à cause d'une instabilité du front de dissolution. Tous convergent cependant vers la croissance d'un front de dissolution localisé au fond de la couche poreuse (P. Ferrand 2002).

I.2.4. La géométrie et la taille des pores

Un solide poreux peut être caractérisé à partir du volume de substance adsorbée, supposée liquide, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide ; il est habituellement exprimé en cm^3 par gramme de solide. Ce volume poreux n'est donc caractéristique que de la porosité ouverte. Aussi les propriétés des solides poreux dépendent essentiellement de la géométrie et de la taille des pores ainsi que de leur distribution (Françoise Rouquerol et al 2003).

On peut encore distinguer deux catégories de micropores en considérant le rapport de leur ouverture w au diamètre d d'une molécule sonde prise comme référence. Lorsque ce rapport w/d est inférieur à trois, on parle d'ultramicro-pores ; lorsque ce rapport est égal ou supérieur à trois, on parle de supermicro-pores.

Il est courant de supposer que les pores sont assimilables à des cylindres et de définir un rayon moyen \bar{r} tel que :

$$\bar{r} = \frac{2V_p}{A_p} \quad (\text{I.2})$$

Avec V_p : volume poreux accessible au fluide,

A_p : surface latérale des pores considérés.

I.2.5. La distribution de taille des pores

La répartition en fonction de leur largeur, qui peut être faite en considérant leur contribution, soit à la surface interne, soit au volume poreux. Les caractéristiques des matériaux pulvérulents ou poreux (géométrie des particules et des pores dans un matériau) peuvent être regroupées sous le terme de texture. Mais l'aspect extérieur du matériau (granulaire, crayeux ou vitreux, par exemple) est appelé morphologie (Françoise Rouquerol et al 2003).

I.2.6. Mesure de la porosité

Le matériau poreux pour lequel on recherche la répartition de la taille des pores et la porosité par (Jean Charpin et al 2009) :

- Les méthodes optiques ou électriques ;
- La méthode par porosimétrie à mercure ;
- La méthode par condensation capillaire ;
- La méthode par thermopormétrie ;
- La méthode par rayons X.

I.3. Milieux poreux

Un milieu poreux est un milieu aléatoirement multiconnecté dont les canaux obstrués au hasard. Au-dessous de la porosité de milieu, il n'est plus perméable (la porosité résiduelle est dite fermée), au-dessus de cette porosité, il existe un chemin traversant le milieu, c'est –à-dire un «amas» infini. Comme un exemple de milieu poreux mal connecté, on a les roches granitiques fracturées, lorsque leurs fissures planes peuvent être grossièrement modélisées par des disques aléatoires en direction, porosité et taille. Si la distribution de canaux ou de fissures est aléatoire, que les corrélations à grande distance sont négligeables, le transport dans un milieu poreux est alors analogue à un problème de réseau aléatoire de résistance, c'est-à-dire relié au problème de la percolation (J.-F.Gouyet 1992).

I.4. Différents types des matériaux poreux

D'après l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), Les matériaux poreux sont classés selon le diamètre (d_p) des pores qui les constituent, on distingue 3 classes (C.Jeffrey Brinker 1996, Nadia Toumi et al 2007) :

- les matériaux microporeux : $d_p < 2 \text{ nm}$;
- les matériaux mésoporeux : $2 \text{ nm} < d_p < 50 \text{ nm}$;
- les matériaux macroporeux : $d_p > 50 \text{ nm}$.

I.4.1. Matériaux microporeux

Les matériaux microporeux sont largement utilisés dans des domaines très variés tel que la catalyse et l'adsorption. Les matériaux microporeux sont généralement préparés par procédé sol-gel. Des études récentes ont montré que l'addition des agents de structure influent considérablement sur la texture des ces matériaux (C.Jeffrey Brinker 1996).

I.4.2. Matériaux mésoporeux

On distingue dans cette catégorie de matériaux, les matériaux mésoporeux cristallins qui ont fait apparition à partir de l'année 1990 et les matériaux amorphes ordonnés qui sont intermédiaires entre celle des solides microporeux cristallins de type zéolithe et les solides amorphes désordonnés tel que le gel de silice (Mourad Makhoul et al 2007). Parmi les principales applications des matériaux mésoporeux, on peut citer la catalyse, la filtration, la dépollution, l'optique ou encore l'électronique (Laurianne Blanc 2011).

I.4.3. Matériaux macroporeux

Comme ces matériaux présentent des pores de taille assez élevée, ils trouvent leur utilisation dans le domaine de la décontamination des eaux polluées par des colorants organiques et comme support de catalyseur pour la photodégradation du polluant (Erwan Gérard 2006).

I.5. Méthodes de préparation d'un matériau poreux

Il existe plusieurs méthodes de préparation des matériaux poreux la méthode Sol-Gel, la méthode de frittage, la méthode de précipitation, la méthode de complexation et la méthode de cristallisation. Dans ce travail nous nous sommes limités aux deux premières méthodes.

I.5.1. La méthode Sol-Gel

I.5.1.1. Définition

La méthode Sol-Gel est un procédé couramment utilisée pour l'élaboration de matériaux comme, les verres poreux, les céramiques, les fibres et les poudres à partir de précurseurs en solution. La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen en 1845. Elle peut être décrite comme responsable de la transformation continue d'une solution en un produit final hydraté. Elle permet de contrôler la texture, la composition, l'homogénéité et les propriétés structurales des produits (Serge Ilunga Ngoy 2010, Khalid Bouabid et al 2012).

I.5.1.2. Application de la voie sol-gel

La voie sol-gel a émergé au cours des vingt dernières années et est rapidement devenue l'une des plus importantes et prometteuses méthodes de fabrication de nouveaux matériaux (Sandrine Dourdain 2006). Ces derniers trouvent alors des applications dans de divers domaines, tels que (Léandre Zefack Critt 2009) :

- Le revêtement par des solutions Sol-Gel sur des tôles métalliques (en acier inox ou en aluminium) ;
- Protection contre la corrosion ;
- Revêtement de meubles de cuisine en aluminium ;
- Revêtement de photoréacteurs en aluminium pour conservation des fruits et légumes en chambres froides ;
- Les dispositifs électrochromiques permettent de varier de façon contrôlée et réversible la lumière solaire selon cinq intensités, commandées à partir du tableau de bord ;

- Revêtements anti-abrasifs sur surface polymérique pour applications ophtalmiques ;
- Secteur verrier : Synthèse de gel et revêtement sur du verre ;
- Applications pour la synthèse de poudres ;
- Objets massiques pour applications optiques : lentilles, fibres, et semi-conducteurs ;
- Synthèse de fibres qui employé pour le transport d'électricité ;
- Applications biomédicales et cosmétiques (Crème solaire destinée à la protection contre les UV).

I.5.2. La méthode de frittage

I.5.2.1. Définition

Il est difficile de donner une définition exacte du frittage. On peut proposer deux définitions du frittage reportées dans la littérature :

- G. Cizeron 1973 définit le frittage comme le suivant:

« Le frittage est un processus faisant évoluer par traitement thermique, un système constitué de particules individuelles (ou un aggloméré poreux), en l'absence de pression externe exercée ou sous l'effet d'une telle pression, de sorte qu'au moins certaines des propriétés du système (sinon toutes) soient modifiées dans le sens d'une réduction de l'énergie libre globale du système. Parallèlement, cette évolution entraîne une diminution importante (sinon complète) de la porosité initiale. Enfin, le processus suppose qu'au moins une phase solide existe constamment pendant tout le traitement thermique, de façon à conserver une certaine stabilité de forme et de dimension au système considéré. »

- F.J.-M. Haussonne 1968 donne une définition comme suivant :

« Le frittage est la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants ».

I.5.2.2. Frittage en phase solide

La densification est produite par la soudure et le changement de forme des grains. Ce frittage peut donc être monophasé à un constituant ou polyphasé. On peut, de façon ponctuelle, ajouter des additifs qui permettent, sans créer de phase liquide, d'accélérer la

densification. Ce mode de frittage est particulièrement utilisé pour les céramiques techniques dont la pureté des joints de grains est importante pour les propriétés d'usage : thermomécaniques (outils de coupe, barrières thermiques, combustible nucléaire), électriques ou magnétiques (diélectriques, varistances, supraconducteurs), optiques, voire biologiques (Didier Bernache-assolant et al 2005).

I.5.2.3. Frittage en phase liquide

Le frittage en phase liquide est un procédé d'élaboration de matériaux à partir de poudres ayant au moins deux constituants. L'un d'eux doit être susceptible de fondre à la température de frittage, conduisant ainsi à la présence d'une phase liquide. L'écoulement de cette phase, par capillarité, assure la densification du matériau (Damien Gendron 2001). Ce type de frittage est lui aussi polyphasé ; il fait appel à la réaction entre plusieurs constituants chimiques (Didier Bernache-assolant et al 2005).

I.6. Méthodes de caractérisation des matériaux poreux

La diversité des applications concernant les matériaux poreux, a engendré de nouvelles voies de caractérisation de ces matériaux, parmi ces méthodes on a :

- Analyses structurales par les méthodes de diffraction : diffraction des rayons X, des neutrons, des électrons ;
- Spectroscopie infrarouge ;
- Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire ;
- Microscopie optiques ;
- Mesure de l'aire spécifique et la répartition de la taille des pores par les théories d'adsorption.

I.6.1. Analyses structurales des matériaux poreux par les méthodes de diffraction

Il existe 3 types de méthodes de diffraction : diffraction des rayons X, des neutrons et des électrons.

I.6.1.1. Diffraction des rayons X

Les rayons X, découverts en 1895 par Roentgen, correspondent à des radiations électromagnétiques de longueurs d'ondes comprises entre celle de l'Ultraviolet et celles

des rayonnements γ (Alain Cornet et al 2003). Chaque atome du matériau diffuse les rayons X incidents. Ces rayons diffusés par les divers plans atomiques interagissent les uns avec les autres. Ces plans agissent donc comme un réseau de diffraction pour ce type de rayonnement, ce qui permet de mesurer les distances interplanaires selon la relation de Bragg :

$$2 d \sin\theta = n \lambda \quad (I.3)$$

Où :

n : plan cristallographique

d : distance entre deux plans parallèles

λ : longueur d'onde de rayon incident

θ : angle entre le plan cristallographique et le rayon incident.

La position des pics correspond donc aux distances interplanaires. La largeur du pic obtenu est tributaire de la taille et de la perfection des cristaux. L'intensité des pics est reliée au nombre d'électrons se retrouvant sur un plan cristallin donné (Sophie Ringuette 1999).

I.6.1.2. Diffraction des neutrons

Le neutron est une particule électriquement neutre, de masse 1,008665 uma et de spin $\frac{1}{2}$. L'énergie d'un neutron est directement liée à sa vitesse (Frédéric Thibault-Starzyk 2004). Les neutrons utilisés dans les expériences de diffraction par les matériaux cristallins sont les neutrons dits thermiques, c'est-à-dire ralentis par chocs successifs sur les matériaux appropriés. La longueur d'onde des neutrons thermiques est voisine de l'Angström, c'est-à-dire analogue à celle des rayons X. la dispersion angulaire des faisceaux de neutrons diffractés est donc importante et permet l'observation de spectres bien résolus. Compte tenu de leur masse, l'interaction prépondérante avec les atomes est réalisée avec le noyau des atomes cibles (Jean Protas 1999).

La diffraction des neutrons est très largement utilisée dans le domaine industriel, parmi ces utilisations (Frédéric Thibault-Starzyk 2004) :

- Il conduit à une meilleure précision dans la localisation des atomes légers ;

- l'étude de matériaux contenant des atomes d'hydrogène. Il en résulte de nombreuses études structurales d'hydrures métalliques, de système contenant des liaisons hydrogène, et de macromolécules biologiques ou de catalyseurs ;
- localiser des molécules organiques adsorbées dans des catalyseurs ou adsorbants ;
- Une connaissance précise des sites d'adsorption dans le réseau microporeux constitue une information précieuse pour identifier les interactions physico-chimiques responsables des propriétés intéressantes d'adsorption, de séparation ou de catalyse.

I.6.1.3. Diffraction des électrons

La diffraction des électrons est une méthode de caractérisation couramment employée en chimie du solide. Les conditions expérimentales sévères, subies par le matériau sont à l'origine de cette situation. L'échantillon est placé sous ultravide (10^{-9} – 10^{-10} bar) est soumis au bombardement d'électrons très énergétiques qui dégradent à terme le solide à analyser (Frédéric Thibault-Starzyk 2004).

Les électrons utilisés dans les expériences de diffraction par les matériaux cristallins sont essentiellement produits dans les microscopes électroniques (Jean Protas 1999), parmi ces microscopes on a :

a. Microscope électronique à balayage (MEB)

Le MEB permet d'obtenir des images avec une résolution maximale de l'ordre de 3,5 nm (environ 10 distances interatomiques) et des grossissements exploitables jusqu'à 300000 environ. Dans cet appareil, il y a une focalisation du faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon sous forme d'un spot dont le diamètre est de quelques nm. Ce processus est simultanément un instrument d'observation pour des échantillons présentant une grande diversité de tailles (examen de macrostructures et de microstructures sans atteindre la résolution atomique) et un instrument d'analyse qualitative et quantitative (Alain Cornet et al 2003).

b. Microscope électronique à transmission (MET)

Parmi les divers appareils qui fournissent une image de la structure d'un matériau, le microscope électronique à transmission s'est imposé. Il se distingue du microscope optique par un grossissement très élevé (quelques millions de fois). Dans le MET, les

électrons traversent une coupe mince du matériau dont la réalisation demande beaucoup de soins (Jean-Luc Martin et al 1998).

I.6.2. L'étude des matériaux poreux par spectroscopie infrarouge

Il existe deux sortes de spectromètres Infrarouge : les spectromètres à dispersion et les spectromètres à transformée de Fourier. Cette technique d'analyse est utilisée pour l'identification des groupements fonctionnels dans une molécule.

L'infrarouge met à profit la plage des radiations électromagnétiques comprise entre 0.7 et 1000 μm (René Poiblanç et al 2006) pour identifier ou doser des composés par des procédés basés sur l'absorption ou la réflexion de la lumière par l'échantillon. Cette bande spectrale est divisée en :

- proche infrarouge de 0.7 μm à 2,5 μm ;
- moyen infrarouge de 2,5 μm à 25 μm ;
- Lointain infrarouge de 25 μm à 1000 μm .

Bien que le domaine du proche infrarouge soit pauvre en absorptions spécifiques, il a pris une grande importance dans les laboratoires de contrôle comme moyen d'analyse quantitative. Le domaine du moyen infrarouge est, par contre, plus riche en informations sur les structures des composés examinés. De ce fait, il est très utilisé comme procédé non destructif pour identifier les composés moléculaires organiques dont il permet de garder une sorte d'empreinte. Pour effectuer ces analyses, on dispose d'une panoplie d'appareils allant des spectromètres à transformée de Fourier aux divers analyseurs portables de type dispersif ou non, spécialisés dans le dosage de composés prédéfinis (analyse des gaz et des vapeurs) ou qui permettent de faire des mesures en continu avec des sondes à immersion sur les unités de production. La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier, qui complète la méthode dispersive initiale, offre de nombreuses possibilités de traitement des spectres et permet des applications dans l'analyse de microéchantillons structurés (microanalyse infrarouge) (Francis Rouessac et al 2004).

I.6.3. Analyse des matériaux poreux par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire

La RMN, dont les premiers travaux, vers 1945, sont dus aux physiciens Bloch et Purcell, est très vite devenue une méthode spectroscopique polyvalente irremplaçable dans

divers secteurs de la chimie. La RMN permet l'étude des composés en solution ou à l'état solide. Elle sert aussi bien en analyse quantitative qu'en analyse structurale, mais c'est surtout dans ce dernier domaine qu'elle fait preuve de toute sa puissance. Beaucoup de noyaux peuvent être étudiés par des techniques de RMN, mais l'hydrogène et le carbone 13 sont le plus généralement disponibles (Francis Rouessac et al 2004).

I.6.4. Microscopie optique

L'analyse d'une image de surface d'un corps poreux par un microscope optique peut permettre de mesurer la taille et la répartition des grains et des pores (Jean Charpin et al 2009).

Un microscope optique est constitué d'un objectif et d'un oculaire, formés chacun par plusieurs lentilles afin de réduire les aberrations géométriques et chromatiques que présentent toujours les lentilles uniques. Par souci de simplification on peut assimiler l'objectif et l'oculaire à 2 lentilles simples ayant les vergences des systèmes qu'elles représentent. On a alors un microscope simplifié. L'objectif est assimilable à une lentille convergente de courte distance focale, par ex 11 mm. L'objet à examiner est placé assez près de l'objectif. L'oculaire est également convergent mais de focale plus grande, par ex 20 mm (Perfex 2012).

I.6.5. Les théories d'adsorption

Il existe de nombreuses théories de l'adsorption mais nous ne donnons ici que les théories directement utilisables pour la caractérisation de la texture de nos matériaux poreux (aire spécifique et distribution de taille des pores).

I.6.5.1. Définition de l'adsorption

Françoise Rouquerol et al 2003 définissent l'adsorption comme un phénomène qui se produit chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. Le mot adsorption indique qu'il s'agit d'un phénomène de surface et ne doit pas être confondu avec le mot absorption qui indiquerait que le fluide a pénétré dans la masse du solide. Le solide est alors appelé adsorbant et le fluide susceptible d'être retenu à la surface du solide est l'adsorbat. La désorption est la libération des gaz ou vapeurs retenus par adsorption à la surface d'un solide.

I.6.5.2. Types d'adsorption

Il existe deux types d'adsorption. Le premier s'appelle la physisorption (adsorption physique), le second type d'adsorption s'appelle chimisorption (adsorption chimique).

1. Adsorption physique

Dans la physisorption, la liaison entre l'adsorbant et l'adsorbat est due aux forces attractives de type Van der Waals. L'énergie de cette liaison est typiquement inférieure à 20 KJ.mol^{-1} (Donald A. McQuarrie et al 2000).

2. Adsorption chimique

La chimisorption fut initialement proposée par le chimiste américain Irving Langmuir en 1916. Dans ce type, l'adsorbat est lié à l'adsorbant par des forces ioniques ou covalentes, très semblables à celles impliquées dans les liaisons entre atomes au sein d'une molécule. Et aussi, une liaison de la molécule est rompue pour former d'autres liaisons chimiques entre les fragments moléculaires et l'adsorbant. Contrairement à la physisorption, la force de la liaison adsorbant-adsorbat est grande ; elle se situe typiquement entre 250 et 500 KJ.mol^{-1} (Donald A. Mc Quarrie et al 2000). L'adsorption chimique qui met en jeu un échange d'électrons entre la surface du solide et les molécules adsorbées modifie les propriétés du solide et ne peut donc pas être utilisée pour caractériser la texture des matériaux divisés et poreux.

L'expérience montre que la quantité de l'adsorbat retenue à la surface d'un adsorbant (on parle alors de la quantité adsorbée) dépend (Françoise Rouquerol et al 2003):

- de l'étendue de l'interface ;
- de la concentration de l'adsorbat ;
- de la température ;
- et dans certains cas le pH du milieu.

En pratique, la caractérisation de la texture des matériaux divisés repose essentiellement sur l'adsorption de diazote à sa température normale de liquéfaction (Françoise Rouquerol et al 2003).

I.6.5.3. Description du mécanisme d'adsorption

On peut résumer les étapes de mécanisme d'adsorption en quatre points (Noureddine Barka 2008) :

1. Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;
2. Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;
3. Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs) ;
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I.6.5.4. Adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, atteignant même quelques milliers de m^2/g . Ces adsorbants sont nécessairement microporeux ou mésoporeux (Lian-Ming Sun et al 2003).

Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants: les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice, les alumines activées et les adsorbants à base de polymères. Leurs principales caractéristiques physiques sont données dans le tableau I.1 (Lian-Ming Sun et al 2003) :

Tableau I.1 : Principales caractéristiques physiques des adsorbants

Adsorbant	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Taille des pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique apparente ($\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
Charbons actifs	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8	300 à 600
Zéolites	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4	600 à 750
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5	700 à 800
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6	800 à 950
Adsorbants à base de polymère	100 à 700	4.0 à 20	0.4 à 0.6	400 à 700

I.6.5.4.1. Charbons actifs

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, etc.), par des processus de carbonisation suivis des processus d'activation dûment contrôlés. Les charbons actifs utilisés pour la séparation en phase liquide ont des tailles de pores distribuées autour ou supérieures à 3 nm tandis que ceux utilisés en phase gazeuse ont des tailles de pores inférieures (Lian-Ming Sun et al 2003).

I.6.5.4.2. Zéolites

Les zéolites sont des alumino-silicates cristallins et poreux, résultant des enchaînements de tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 . Ces tétraèdres sont reliés entre eux par des motifs réguliers grâce à des atomes d'oxygène mis en commun. Cela forme des super-réseaux cristallins contenant des pores de taille moléculaire, formés entre des fenêtres, dans lesquels les molécules étrangères peuvent pénétrer (Lian-Ming Sun et al 2003).

I.6.5.4.3. Gels de silice

Les gels de silice ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) peuvent être obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral (sulfurique ou chlorhydrique). Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé. La structure des pores est

créée par l'agglomération des microparticules sensiblement sphériques de dimension à peu près uniforme comprise entre 2 et 20 nm.

La surface des gels de silice est rendue polaire par les groupements hydroxyles et ces gels adsorbent de préférence les molécules polaires comme l'eau et les alcools. Les utilisations principales des gels de silice sont le séchage, la séparation des composés aromatiques, le traitement du gaz naturel, etc... (Lian-Ming Sun et al 2003).

I.6.5.4.4. Alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par déshydratation thermique du trihydrate d'alumine. Comme les gels de silice, les alumines activées sont très hydrophiles et sont couramment utilisées pour le séchage (Lian-Ming Sun et al 2003).

I.6.5.4.5. Adsorbants à base de polymères

Les adsorbants à base de polymères organiques ont trouvé des applications pour l'élimination des composés organiques, la purification des eaux ou la fabrication des médicaments. Les polymères de base sont des polystyrènes, des esters polyacryliques ou des résines phénoliques. Ce sont généralement des matériaux mésoporeux (Lian-Ming Sun et al 2003).

I.6.5.5. Isothermes d'adsorption

La loi de la variation du taux de recouvrement de la surface (θ) de l'adsorbant en fonction de la concentration, à une température donnée, est appelée isotherme d'adsorption (Peter Atkins et al 2008).

I.6.5.5.1. Classification des isothermes d'adsorption

Selon BRUNAUER et IUPAC, on peut adapter les formes des isothermes dans le cas de l'adsorption d'un gaz sur une surface solide. Cette classification entre les formes c'est d'après le rayon moyen des pores et l'intensité des interactions adsorbat-adsorbant. Parmi les 5 types d'isothermes proposées par IUPAC, cinq classes sont généralement rencontrées (figure I.1).

Si l'isotherme correspond à des solides qui présentent une caractéristique textural particulière, on a (E. Fernaudez Ibanez 2002) :

- L'isotherme de type I : est observée pour les solides présentant des micropores (taille des pores < 2 nm) tel que les charbons actifs et les zéolites ;
- L'isotherme de type II : est associée à des solides représentant des macropores (taille des pores > 50 nm) ;
- L'isotherme de type III : cet isotherme est relativement rare, elle indique la formation de couches polymoléculaires dès le début de l'adsorption et avant que la couche ne soit recouverte complètement d'une couche monomoléculaire, l'interaction de l'adsorbat avec la couche est plus importante que l'interaction de l'adsorbat avec la surface adsorbante un tel comportement indique que la surface du solide n'est pas homogène ;
- L'isotherme de type IV : est caractéristique des solides présentant des mésopores (taille des pores entre 2 à 50 nm) ;
- L'isotherme de type V : caractéristique que l'adsorption est homogène c'est-à-dire la surface du solide est homogène et que l'adsorption s'effectue sur des sites non préférentiels.

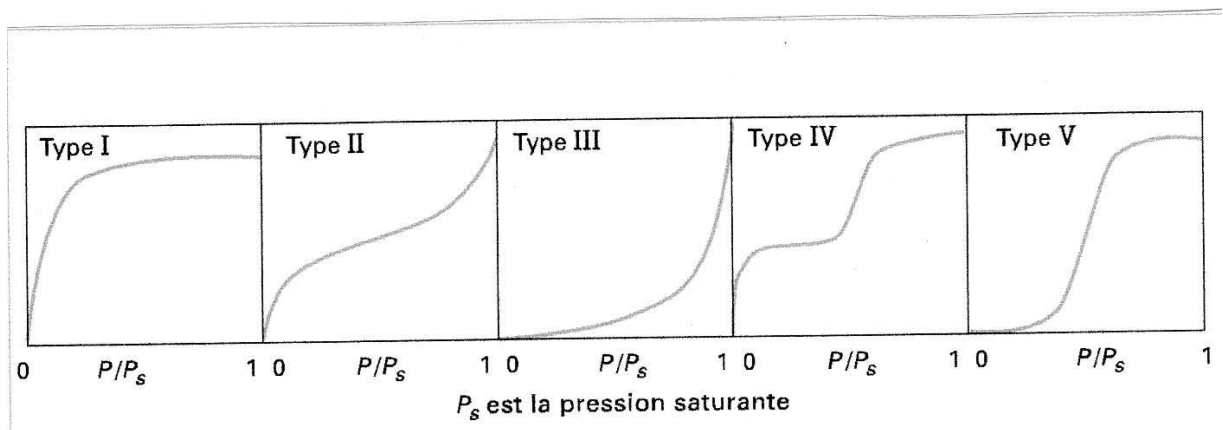


Figure I.1 : Classification des isothermes d'adsorption suivant l'IUPAC (Lian-Ming Sun et al 2003).

Expérimentalement, pour l'adsorption à l'interface liquide-solide, Giles et al ont proposé une classification des isothermes d'adsorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale, on distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure I.2 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

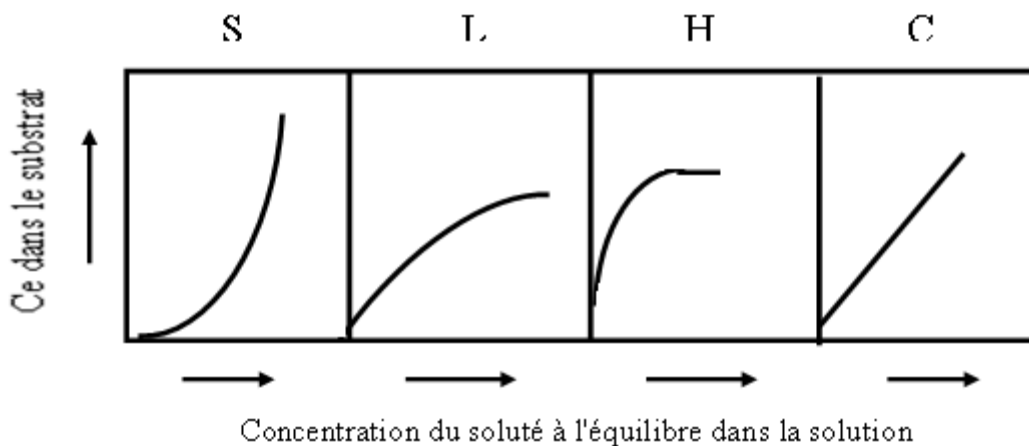


Figure I.2: Classification des isothermes d'adsorption selon C.H. Giles et al 1974.

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses (C.H. Giles et al 1974) :

- ✓ Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté ;
- ✓ Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente ;
- ✓ L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface ;
- ✓ Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

a. Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption

des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales (M. Belmouden 2000).

b. Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant (M. Belmouden 2000).

c. Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté (M. Belmouden 2000).

d. Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant (M. Belmouden 2000).

I.6.5.5.2. Modèles d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées dans ce travail.

1. Isotherme de Langmuir

L'expression la plus simple d'une isotherme d'adsorption fut établie en tout premier lieu par Langmuir en 1918 (Donald A. McQuarrie et al 2000).

La plus simple des isothermes plausibles repose sur trois hypothèses (Peter Atkins et al 2008) :

- L'adsorption ne peut pas dépasser le stade d'une monocouche ;
- Tous les sites sont énergétiquement équivalents et la surface est uniforme (c'est-à-dire que la surface est parfaitement plate à l'échelle microscopique) ;
- L'aptitude d'une molécule à s'absorber sur un site donné est indépendante de l'occupation des sites voisins (c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'interaction entre molécules adsorbées).

L'équation de cette isotherme est donnée par la formule suivante (B. H. Hameed et al 2009) :

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (I.4)$$

Où :

q_e : c'est la quantité de colorant adsorbé à l'équilibre (mg/g) ;

C_e : est la concentration de colorant adsorbé à l'équilibre (mg/l) ;

q_m et k_L : sont les constantes de l'isotherme de Langmuir reliées à la capacité d'adsorption et à l'énergie d'adsorption, respectivement.

Il existe 5 types de forme linéaire de cette isotherme, parmi ces types on a le type le plus utilisable :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m k_L} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (I.5)$$

La nature favorable de l'équation de Langmuir d'adsorption peut être exprimée en termes de facteur de séparation de paramètre d'équilibre, qui est défini par (Zohre Shahryari et al 2010) :

$$R_L = \frac{1}{1+k_L C_0} \quad (I.6)$$

Où :

k_L : C'est la constante de Langmuir ;

C_0 : est la concentration initiale de l'adsorbat dans la solution.

Les valeurs de R_L indiquent le type d'isotherme :

$R_L > 1$: adsorption défavorable ;

$R_L = 1$: adsorption linéaire ;

$0 < R_L < 1$: adsorption favorable ;

$R_L = 0$: adsorption irréversible.

2. Isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich est largement utilisée dans le cas des surfaces hétérogènes où les sites d'adsorption présentent des énergies différentes. La formule générale de l'équation de Freundlich est donnée par (C.K. Jain et al 2002) :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (I.7)$$

Où :

q_e : c'est la quantité de colorant adsorbé à l'équilibre (mg/g) ;

C_e : est la concentration de colorant adsorbé à l'équilibre (mg/l) ;

K_F [(mg g⁻¹ (L mg⁻¹))] et n : sont les constantes de Freundlich liées à la capacité d'adsorption et à l'intensité d'adsorption des adsorbants, respectivement.

L'équation linéaire est donnée par l'équation logarithmique :

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (I.8)$$

Les constantes de Freundlich sont calculées de l'interception et de la pente de la courbe de variation de $\log q_e$ en fonction de $\log C_e$ (Terezinha E.M. de Carvalho et al 2011).

3. Isotherme de BET : adsorption multimoléculaire

Brunauer, Emmett et Teller (1938) s'appuyèrent sur la théorie de Langmuir pour tenter de décrire quantitativement les isothermes d'adsorption physique du type II, caractéristiques de l'adsorption multimoléculaire (Françoise Rouquerol et al 2003).

Parmi les isothermes faisant intervenir une adsorption sous forme de multicouches, la plus utilisée est celle proposée par Stephen Brunauer, Paul Emmett et Edward Teller, l'isotherme BET :

$$\frac{V}{V_{\text{mono}}} = \frac{cz}{(1-z)\{1-(1-c)z\}} \quad \text{Avec } Z = \frac{P}{P^*} \quad (\text{I.9})$$

Dans cette expression, p^* représente la pression de vapeur au-dessus d'une couche d'adsorbat de plus d'une molécule d'épaisseur et pouvant être assimilée à un liquide pure, V_{mono} le volume correspondant à une monocouche et c une constante donnée par l'équation suivante :

$$C = e^{(\Delta_{\text{des}}H^0 - \Delta_{\text{vap}}H^0)/RT} \quad (\text{I.10})$$

et dont la valeur est élevée quand l'enthalpie de désorption à partir d'une monocouche est forte par rapport à l'enthalpie de vaporisation de l'adsorbat liquide (Peter Atkins et al 2008).

Dans le cas d'une adsorption liquide-solide et à l'équilibre, l'expression de l'isotherme de BET est donnée par la formule suivante (Naima Gherbi 2008) :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{k\left(\frac{C_e}{C_0}\right)}{\left(1 - \frac{C_e}{C_0}\right)\left[1 + (k-1)\frac{C_e}{C_0}\right]} \quad (\text{I.11})$$

Où :

C_e : concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/l) ;

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg/l) ;

q_e : quantité de l'adsorbat adsorbée par l'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

q_m : capacité de rétention monomoléculaire (mg/g).

4. Isotherme de Temkin

Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement n'est pas logarithmique comme dans le cas des systèmes conduisant à l'équation de Freundlich, mais linéaire notamment à moyen et faible taux de recouvrement. Cette linéarité peut être due à :

- La répulsion entre espèces adsorbées sur la surface uniforme
- L'hétérogénéité de la surface

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante (Mohd Azmier Ahmad et al 2011):

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln(AC_e) \quad (I.12)$$

Où :

$RT/b_T = B$ (J/mol) et A (l/g) sont les constantes de Temkin. B représente la chaleur de l'adsorption tandis que A est la constante d'équilibre.

R (8.314 J/mol K) est la constante de gaz universelle et T (k) est la température absolue de la solution.

5. Isotherme de Dubinin-Radushkevish

L'isotherme de Dubinin-Radushkevish a été choisie pour estimer les caractéristiques de porosité de la biomasse et l'énergie apparente de l'adsorption (J.C. Igwel et al 2007).

L'isotherme de Dubinin-Radushkevish a plusieurs avantages (V.J. Inglezakis et al 2006) :

- ✓ applicable sur une large gamme de concentrations ;
- ✓ inclut l'effet de la température ;
- ✓ basée sur des paramètres physiques ;
- ✓ application facile.

L'adsorption de D-R est plus générale que l'isotherme de Langmuir, car sa dérivation n'est pas basée sur des hypothèses idéales telles qu'équipotent des emplacements d'adsorption, absence des obstacles stériques entre les particules absorbées et entrantes et la homogénéité de surface au niveau microscopique (M. Auta et al 2011).

La présentation non-linéaire de l'équation d'isotherme de D-R est donnée comme suit :

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (\text{I.13})$$

Où :

q_e : quantité de l'adsorbat adsorbée par l'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

q_m : capacité maximum (d'adsorption mg/g);

β : coefficient d'activité ($\text{mol}^2 / \text{J}^2$) lié à l'énergie libre moyenne d'adsorption;

ε : potentiel de Polanyi, donné par l'expression suivante:

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (\text{I.14})$$

L'énergie libre moyenne d'adsorption, E (kJ/mol) est donnée comme suit:

$$E = 1 / (2\beta)^{0.5} \quad (\text{I.15})$$

L'énergie libre moyenne (E) de l'adsorption indique la nature du mécanisme d'adsorption soit physique ou chimique. Le processus physique d'adsorption se produit si la valeur de $E < 8$ kJ/mol tandis que dans le cas où $8 < E < 16$ kJ/mol le mécanisme d'adsorption est chimique (M. Auta et al 2011).

I.6.5.6. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption étudie l'évolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps et elle est nécessaire aussi pour identifier les types de mécanismes d'adsorption dans un système évolutif donné (Zohre Shahryari et al 2010). Les modèles les plus fréquemment utilisés pour décrire le comportement cinétique de l'adsorption sont:

I.6.5.6.1. Modèle de pseudo-premier-ordre

L'équation de pseudo-premier-ordre est généralement donnée par (Mohammed A. Al-Anber 2010) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{I.16})$$

q_e et q_t sont les capacités d'adsorption à l'équilibre et à temps t et k_1 est la constante de vitesse d'adsorption. Après intégration et application des conditions aux limites, on obtient l'équation suivante:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{I.17})$$

Les valeurs de k_1 et q_e sont déterminées à partir de l'équation de la droite (I.17).

I.6.5.6.3. Modèle de pseudo-deuxième-ordre

Les informations d'adsorption sont aussi analysées dans le terme de mécanisme de pseudo-deuxième-ordre, décrite par :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.18})$$

Où k_2 est le taux constant de sorption pseudo-deuxième-ordre (g/mg min). L'intégration et l'application des conditions de frontière $t = 0$ et $q_t = 0$ à $t = t$ et $q_e = q_t$, l'équation devenue :

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (\text{I.19})$$

De ce qu'a la forme linéaire

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I.20})$$

Si le modèle de pseudo-deuxième-ordre est appliqué, la variation de t/q_e en fonction de t (équation I.20) devrait donner les rapports linéaires pour les constantes q_e et k_2 (A. Gürses et al 2006)

I.6.5.6.2. Modèle d'Elovitch

L'équation d'Elovitch est donnée par la relation suivante (Mehmet doğan et al 2006) :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (\text{I.21})$$

α est le taux d'adsorption initiale (mg/g min) et β est la constante lié à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption (g/mg). Pour simplifier l'équation d'Elovitch, on suppose $\alpha\beta t \gg 1$ et par l'application des conditions aux limites $q_t = 0$ pour $t = 0$, cette équation devient (Naima Gharbi 2008) :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{I.22})$$

Ainsi, les constantes peuvent être obtenues à de l'équation (I.22).

I.6.5.6.4. Transfère de masse

L'équation de modèle de transfère de masse est donnée par la relation suivante (Mehmet Doğan et al 2007). :

$$\ln \left(\frac{C_t}{C_0} - \frac{1}{1+m.k_L} \right) = \ln \left(\frac{m.k_L}{1+m.k_L} \right) - \left(\frac{1+m.k_L}{m.k_L} \right) \beta_L S_S t \quad (\text{I.23})$$

Où :

β_L : coefficient de transfère de masse ;

k_L : la constante de Langmuir (L/g) ;

m : masse d'adsorbant (g) ;

S_S : surface spécifique d'adsorbant (m^2/g).

I.6.5.6.5. Diffusion intra-particulaire

La diffusion intra-particulaire peut être décrite par trois étapes consécutives (A. Gürses et al 2006) :

- transport en bloc de l'adsorbat de la solution vers la surface d'adsorbant par diffusion moléculaire, connue sous le nom de diffusion d'externe ;
- transport de l'adsorbat de la surface de l'adsorbant vers sites actifs (diffusion interne) ;

- l'adsorption des molécules de l'adsorbat sur les sites actifs de la surface intérieure des pores.

L'équation de ce modèle est donnée par la relation suivante :

$$q_t = k_t t^{1/2} + c \quad (\text{I.24})$$

Où k_t est la constante de modèle de diffusion intra-particulaire ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) et c est une constante reliée à l'épaisseur de la couche frontière. Plus c est grand plus l'effet de la couche de frontière est important (Erol Alver et al 2012).

I.6.5.7. Aire spécifique

I.6.5.7.1. Définition

L'aire spécifique d'un échantillon de matériau est la somme des aires de toutes les particules contenues dans cet échantillon. En conséquence, l'aire spécifique dépend de la forme des particules mais surtout de leurs dimensions. Elle est d'autant plus grande que les particules sont petites (Naima Gharbi 2008).

La connaissance de l'aire spécifique, appelée aussi aire massique, est d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide, quel que soit le domaine d'application: catalyseurs, produits pharmaceutiques, PVC, noir de carbone, charbons actifs. Sa connaissance contribue à améliorer le contrôle de la réactivité d'un échantillon lorsque celui-ci sera mis en présence d'autres matériaux, car la vitesse de réaction varie avec l'état de division des matériaux (Naima Gharbi 2008).

I.6.5.7.3. Mesure de la surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique d'une poudre est la surface totale par unité de masse. Elle régit les propriétés d'échange et permet l'étude des propriétés catalytiques et des phénomènes d'adsorption des argiles. La détermination expérimentale de la surface spécifique repose sur le principe d'adsorption à basse température (Brunauer, Emmett et Teller).

La détermination de l'aire spécifique de surface repose sur l'utilisation du phénomène d'adsorption de molécules non ionisées à partir d'une phase gazeuse ou liquide. Des isothermes d'adsorption sont obtenues dans certaines conditions expérimentales et l'application de formalismes théoriques permet de calculer la quantité de molécule

adsorbée formant une couche monomoléculaire sur les surfaces étudiées. Les étapes de la détermination sont les suivantes (Naima Gharbi 2008) :

- 1- obtention d'une isotherme d'adsorption d'une substance appropriée ;
- 2- calcul, à partir de la quantité adsorbée, du nombre de molécules correspondant à une couche monomoléculaire;
- 3- calcul de l'aire couverte par la couche monomoléculaire selon l'expression :

$$\text{Aire} = \text{nombre de molécules} \times \text{aire projetée d'une molécule.}$$

II.1. Introduction

Nous savons aujourd'hui que le silicium est un constituant majeur de l'univers. Présent dans les astres, les gaz interstellaires et les poussières cosmiques, il est le septième élément le plus abondant de l'univers (derrière l'hydrogène, l'hélium, l'oxygène, le carbone, l'azote et le néon). Sur terre, la répartition des éléments est encore plus remarquable puisque le silicium est l'élément le plus abondant entre 25,7% et 27,72% juste après l'oxygène (46,60%) (M. MINET Jérôme 2003, Maurice Bernard 1994).

Dans le monde minéral, le silicium occupe une place privilégiée et forme le groupe de minéraux le plus vaste que connaissons sur terre (tableau II.1).

Tableau II.1 : Répartition des silicates dans l'écorce terrestre.

minérale	% massique
feldspaths	60
pyroxènes et amphiboles	17
quartz	12
micas	4

De nos jours, les silicates sont employés couramment dans de nombreux domaines de l'industrie aussi bien manière directe (matière première des céramiques, verres, matériaux de construction) que pour réaliser des produits plus élaborés (papiers, peintures, cosmétiques, plastiques). C'est à ce titre que de nombreuses recherches sont menées aujourd'hui, visant à développer des matériaux silicatés de haute technologie (catalyse, matériaux composites, biomatériaux) (M. MINET Jérôme 2003).

II.2. Généralités sur le silicium

Quelques données concernant cet élément sont présentées dans la figure II.1 et le tableau II.2 :

La préparation du silicium à l'état pur remonte à 1824 quand J.J. Berzelius l'obtint à l'état amorphe en réduisant du K_2SiF_6 par du potassium fondu. A l'état cristallin, le silicium a un aspect gris ardoise. Dopé avec des impuretés comme le bore, l'arsenic ou le gallium, le silicium ultra pur est le matériau-clé de la technologie des semi-conducteurs. Le silicium entre également dans la fabrication du verre, du ciment, des briques et comme matériau de construction. Autres composés intéressants du silicium: carbure de silicium, SiC, ou carborundum, qui est une substance abrasive dont la dureté est supérieure à celles des corindons. Des meules qui surpassent par leur efficacité les meules d'émeri sont à base de silicium. Beaucoup de pierres précieuses comme, agates, opales, chrysoprases et améthystes sont des variétés de silice hydratée. Certains polymères de silicium, les silicones, jouent un rôle très important comme lubrifiants ou comme prothèses en médecine (Paule Depovere 2002).

II.3. Le silicium poreux

Le silicium poreux est obtenu par attaque électrochimique d'un substrat monocristallin de silicium dans une solution à base d'acide fluorhydrique (HF). Le silicium constitue l'anode tandis qu'un métal inerte (platine) immergé dans l'électrolyte joue le rôle de la cathode (P. Ferrand 2002).

II.4. La silice

En l'état ou combiné sous forme de silicates divers, le dioxyde de silicium (SiO_2) communément appelé silice sans nul doute le corps composé le plus répandu sur terre (Jacques Barbe 1996).

Le verre de silice est formé à partir du refroidissement sans cristallisation du liquide. Ce verre a une température de transition vitreuse très élevée (de l'ordre de $1200^\circ C$) (Serge Etienne et al 2008).

II.4.1. Source de silice

Les matériaux poreux peuvent être synthétisés à partir de nombreuses sources de silice telles que la fumée de silice, le silicate de sodium et autres. A partir des matières premières simples telles que le sable, le carbonate de sodium et l'hydroxyde

de sodium, l'industrie chimique élabore les silicates de sodium, solides ou en solution (Serge Ilunga Ngoy 2010).

Entre autre, la silice entre dans la composition des granits et de gneiss qui sont lentement désagrégés par les eaux de pluie et le ruissellement jusqu'à se déposer en sable (Jacques Barbe 1996).

II.4.2. Structure de la silice

A cause de la macromolacularité, la structure consiste en une répartition tridimensionnelle régulière dans laquelle pour respecter les degrés d'oxydation chaque atome de silicium est lié par une liaison simple à 4 atomes d'oxygène (Jacques Barbe 1996).

La silice n'est ainsi qu'une association à l'infini de tétraèdre SiO_4 (figure II.2) :

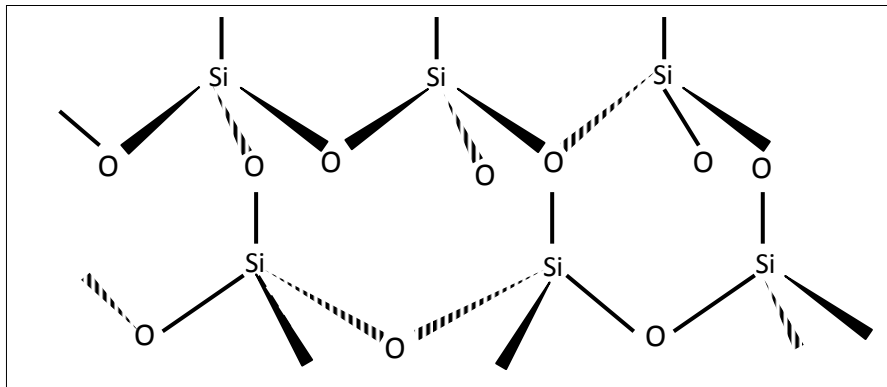


Figure II.2 : La structure de la silice.

Le seul point remarquable de l'édifice est alors la présence de liaisons simples polarisées $\text{Si} (\delta^+) - \text{O} (\delta^-)$. Par conséquent, de possibles réactions de substitution par des éléments d'électronégativité voisine de celle de l'oxygène peuvent avoir lieu.

II.4.3. Propriétés essentielles (Serge Etienne et al 2008)

- La silice a un coefficient de dilatation particulièrement ($0,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), ce qui explique une résistance aux chocs thermiques exceptionnelle ;
- Sa durabilité chimique est très bonne (sauf acide fluorhydrique HF) ;

- Les propriétés électriques sont bonnes (faible constante diélectrique et faibles pertes diélectriques) ;
- Du point de vue optique, la silice a une bonne transparence dans l'UV proche. La silice ultra pure présente un minimum d'atténuation extrêmement bas vers $1,55 \mu\text{m}$ (d'où son utilisation pour les fibres optiques de télécommunications).

II.4.4. Les phases de silice

La silice existe à l'état libre sous certaines variétés cristallisées comme le quartz α , le quartz β , tridymite et cristobalite ou variétés amorphes tel que flint ou opale C qui consiste en silice hydratée (W. Trabelsi 2009).

Ce polymorphisme se caractérise à la pression ordinaire par les relations d'équilibre suivantes :

Variétés stables			
à température ordinaire	quartz α	tridymite α	cristobalite α
	\uparrow	\uparrow	\uparrow
	(573°C)	(140°C)	(240°C)
Variétés stables	\downarrow	\downarrow	\downarrow
à température élevées	quartz $\beta \leftarrow (810^\circ\text{C}) \Rightarrow$ tridymite $\beta \leftarrow (1470^\circ\text{C}) \Rightarrow$ cristobalite $\beta \leftarrow (1713^\circ\text{C}) \Rightarrow$ silice fondu ou verre de silice		

Figure II.3 : Les phases stables de silice à pression ordinaire (Jacques Barbe 1996).

La transition à 573°C est de type displacive, tandis que les autres transitions sont de type reconstructives. Dans le premier cas, la transformation s'accompagne d'un changement de volume très faible (1%). La transformation reconstructive s'accompagne d'une augmentation de volume plus important (14%) (Serge Etienne et al 2008).

II.4.5. Quelques applications de silice (Serge Etienne et al 2008)

- Enveloppes de lampes fonctionnant à hautes températures ;
- Lentilles et miroirs susceptibles de fonctionner à températures variables ;
- Composants micro-ondes ;
- Fenêtres de radar (aéronautique) ;
- La silice dopée à 7,5% de TiO_2 à un coefficient de dilatation nul (ou presque nul : ULE= Ultra Low Expansion). Cette silice développée et commercialisée par Corning («ULE Silica») est utilisée quand une stabilité dimensionnelle exceptionnelle est recherchée. Le miroir du télescope spatial «Hubble» est fabriqué en silice «ULE».

II.5. Les silicates

Les silicates sont des sels dérivant de la silice (SiO_2). Les silicates contiennent donc une forte proportion de tétraèdres SiO_4 (figure II.4).

Les silicates peuvent être sous forme amorphe (ou vitreuse) ou cristallisé. Les verres industriels sont essentiellement des verres silicatés (Serge Etienne et al 2008) :

- Les verres de silice (souvent appelée silice fondue) ;
- Les verres silico sodo calciques (bouteilles, vitrages) ;
- Les verres borosilicates (exemple pyrex) ;
- Les verres aluminosilicates (verres à haute résistance mécanique) ;
- Les verres silicates au plomb (appelés aussi «cristal») etc.

Traditionnellement ces minéraux sont différenciés en trois groupes (Jacques Barbe 1996) :

- Les silicates tridimensionnels : Il y a là parmi d'autres les feldspaths, les zéolites ou encore la lazurite souvent appelée lapis lazuli ;
- Les silicates lamellaires : Il y a là argile, talc, mica ou montmorillonite qui sont des aluminosilicates entrant fréquemment dans la composition des sols ;
- Les silicates fibreux : en fin dont le représentant le mieux connu est l'amiante.

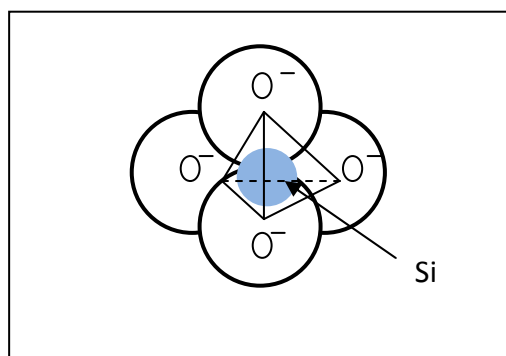


Figure II.4 : La structure de tétraèdre SiO_4^{4-}

II.5.1. Présence de silicates dans la nature

La plupart des minéraux constitutifs des roches sont des silicates. Les silicates sont le groupe de minéraux le plus abondant. Ils constituent plus de 90% de la croûte terrestre. Le groupe des feldspaths en représente environ 60 % et celui de la silice (quartz essentiellement) 10 à 13% (Michel Demange 2009).

II.5.2. Structure des silicates

La simplicité structurale des silicates a été mise en évidence en 1929 par les études de diffraction cristalline aux rayons X effectuées sur eux notamment par W.H.Bragg et W.L.Bragg.

Plus précisément les silicates sont construits (sauf les nésosilicates) par enchaînement de tétraèdres SiO_4 avec mise en commun d'un ou plusieurs atomes d'oxygène par les sommets. Cet assemblage forme la charpente du silicate, chargé négativement (anion ou microanion), ces charges sont étant compensées par celles de cations disposés ainsi que les anions selon une géométrie donnée (Figure II.5) (Maurice Bernard 1994, Michel Demange 2009).

Le caractère ionique de la liaison Si-O dans la structure SiO_4^{4-} est d'environ 35%. Il est calculé à partir de l'équation de Pauling :

$$\% \text{ de caractère ionique} = \left(1 - e^{(-1/4)(X_A - X_B)}\right)(100\%)$$

Où X_A et X_B sont les électronégativités des atomes A et B dans le composé.

La coordination tétraédrique de SiO_4^{4-} satisfait un besoin de direction d'une liaison covalente et à l'exigence de rapport d'un rayon de la liaison ionique. Le rapport de rayon de la liaison Si-O est 0,29, qui dans le rangée de la coordination tétraédrique d'assemblage fermée d'ion stable. Parce que de petit, l'ion Si^{4+} très chargée, les forces de la liaison forte sont créées dans les tétraèdres (SiO_4^{4-}), et aussi les unités de SiO_4^{4-} résulté sont normalement reliées coin à coin et rarement bord à bord (William F.Smith 1996).

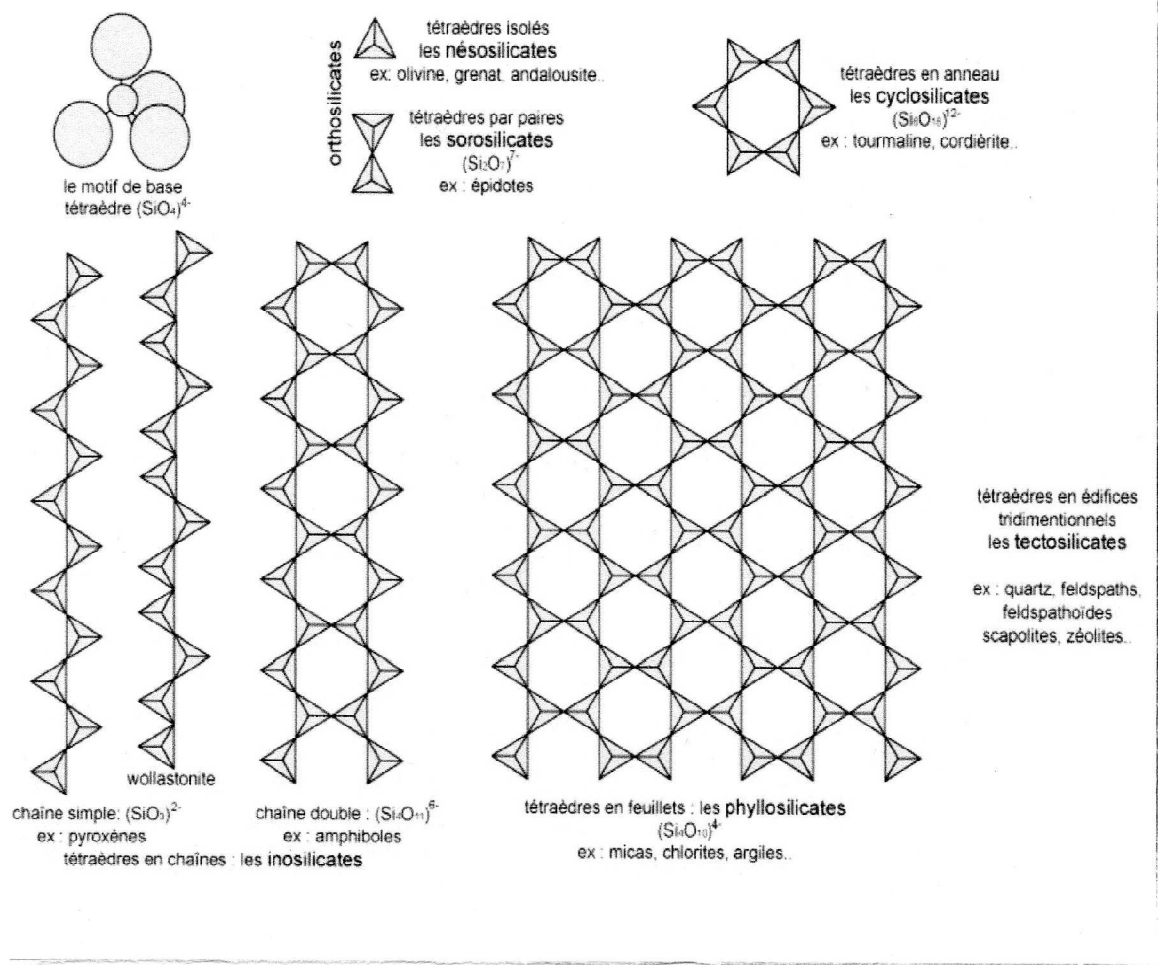


Figure II.5 : Les silicates (Michel Demange 2009).

II.5.3. Classification des silicates

Les silicates forment une classe de matériaux extrêmement vaste, en composition, en structure et en propriétés. Pour établir une classification de ces

minéraux, il est d'usage d'employer des critères cristallochimiques. Comme les atomes de silicium sont presque toujours en coordinence tétraédrique et que les tétraèdres se connectent toujours entre eux par le sommet, il est alors commode de considérer l'arrangement de ces unités entre elles pour établir une classification des minéraux (plutôt que de les classer selon leur groupe d'espace). Dès lors, on retrouve les groupes de silicates bien connus (M.MINET Jérôme 2003) :

- **Les néosilicates (orthosilicates) :** Ces silicates (environ 120) contiennent l'ion SiO_4^{4-} associé à des cations assurant l'électroneutralité de l'ensemble, par exemple Mg_2SiO_4 : forstérite, ZrSiO_4 : zircon, etc.

Ces silicates sont analogues aux orthophosphates, sulfates... ;

- **Les sorosilicates (pyrosilicates) :** Ces silicates (85 environ) contiennent l'ion $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$. Deux tétraèdres SiO_4 ont un sommet commun avec partage d'un oxygène, par exemple $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$: thortveitite.

On peut songer à un néosilicate hydraté $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. l'étude structurale conclut en fait à un sorosilicate hydraté $[\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$, les deux hydroxydes OH^- assurant l'électroneutralité de l'ensemble ;

- **Les cyclosilicates :** Ces silicates (environ 45) résultent de l'union par deux sommets de tétraèdre SiO_4 avec formation de cycles à 3, 4, 6 ou 8 chaînons ;
- **Les inosilicates (métasilicates) :** L'union par deux sommets de n tétraèdres conduit aux macroanions linéaires $[\text{SiO}_3^{2-}]_n$ formant des chaînes de conformations variées, par exemple $[\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2]_n$: diopside (inopolymétasilicate de calcium et magnésium).

L'union latérale de deux chaînes par les atomes d'oxygène donne des structures en rubans (Maurice Bernard 1994). Dans lesquels on peut distinguer deux sous-groupes principaux : les pyroxènes (dont le motif de la chaîne silicatée est constitué de deux tétraèdres de silicium), et les amphiboles (constitués de chaînes unies) (M.MINET Jérôme 2003) ;

- **les phyllosilicates :** (dits silicates lamellaires) l'union par trois sommets sur quatre des tétraèdres SiO_4 conduit à la formation de macroanion bidimensionnels de formule $[\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}]_n$. Tous les tétraèdres dans cette structure, sont identiques entre eux d'où la formule $[\text{SiOO}_{3/2}]^-$ pour chacun d'entre eux, l'oxygène libre portant la charge négative. Exemples : argiles, talc,

montmorillonite, bentonite (terre à foulon), mica muscovite (Maurice Bernard 1994);

- **les tectosilicates** : silicates dont les tétraèdres s'organisent de façon tridimensionnelle (quartz, feldspaths, zéolites) ;
- **les hétérosilicates** : classe de silicates dans lesquels l'ordre entre les tétraèdres ne prédomine plus, et dans lesquels plusieurs modes d'arrangement entre les tétraèdres de silicium coexistent (clinozoïsite).

Dans la suite de notre étude, nous nous intéresserons spécifiquement au quartz (tectosilicate).

II.5.4. Les polysilicates

Les composés formés à partir de la réaction de l'oxyde de silicium acide, SiO_2 avec des nombreux oxydes métalliques de base sont d'une importance considérable dans la géochimie de la croûte terrestre. Ils ne sont pas réellement des oxydes de métaux mixtes, mais des oxoanions de silicium avec des liaisons Si — O. La plupart d'entre eux ne possèdent pas l'ion silicate simple SiO_4^{4-} mais plutôt plusieurs atomes d'oxygènes bi-coordinés par des liaisons covalentes avec différents atomes de silicium pour donner des ions oligomères ou polysilicates uni-, bi- ou tridimensionnels. Ces composés cristallisent dans un réseau ionique tridimensionnel à l'aide des contre-ions. Néanmoins, nous verrons quelques différences au niveau des propriétés physiques dues aux différents degrés de polymérisation. Les silicates les plus communs sont des polyoxometallates ou oxoanions polynucléaires (les unités structurales sont souvent appelées « noyaux » des oxoanions) (Gary Wulfsberg 2002).

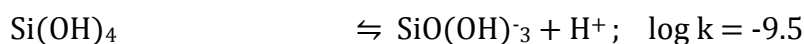
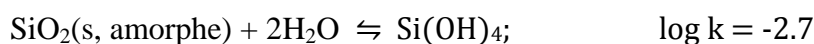
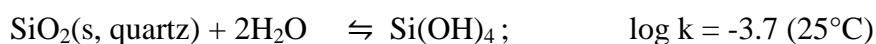
II.5.5. Solubilité de SiO_2 et des silicates

La description de la solubilité des silicates est relativement complexe, pour les raisons suivantes (Laura Sigg et al 2000) :

- Les réactions de dissolution sont souvent très lentes, et les équilibres ne sont que rarement atteints.

- La composition des phases solides est souvent mal connue, de même que leur enthalpie libre de formation : des phases métastables sont fréquemment présentes.
- Les réactions de dissolution sont souvent incongruentes, ce qui signifie que la composition stœchiométrique de la phase solide se modifie pendant le processus de dissolution. Une nouvelle phase solide se forme donc lors de la dissolution.

La solubilité du quartz et celle de SiO₂(s) amorphe sont caractérisées par les équilibres suivants :



Le SiO₂ amorphe est métastable par rapport au quartz, comme le montrent les constantes de stabilité ; il est environ 10 fois plus soluble que le quartz.

II.6. Le quartz

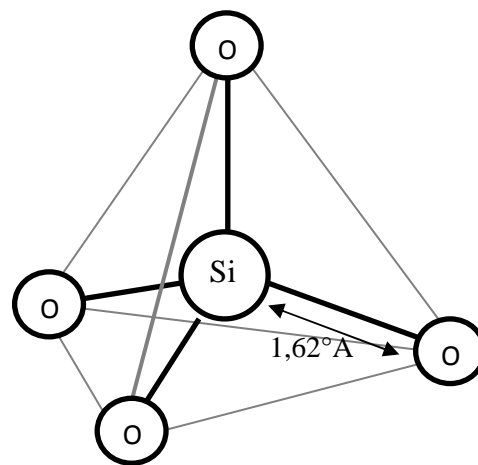
Le sable contient entre 95 et 100 % en masse de quartz (Philippe Boch 2001).

II.6.1. Structure de quartz

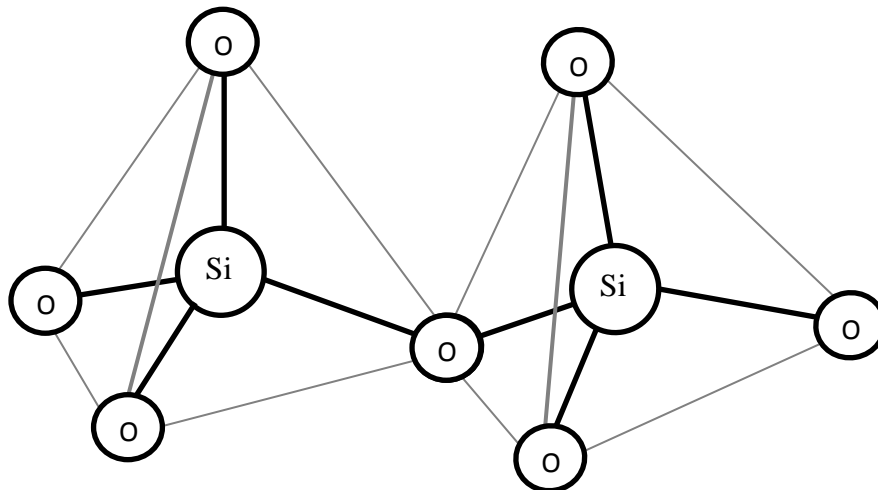
Le quartz monocristallin (à ne pas confondre avec la silice fondue, de structure amorphe, également souvent dénommée quartz de façon abusive) appartient à une classe cristalline caractérisée par un axe de symétrie d'ordre 3 et 3 axes de symétrie d'ordre 2, perpendiculaires au premier et formant entre eux des angles de 120°. Il ne présente ni plan de symétrie, ni centre de symétrie. Les axes de références (X, Y, Z) sont souvent choisis tels que X est un des axes d'ordre 2, et Z l'axe d'ordre 3 (Eric Felder 2000).

Le quartz a pour composition chimique SiO_2 , chaque atome d'oxygène est lié à deux atomes de silicium, et chaque atome de silicium est lié à quatre atomes d'oxygène. A une température de 573°C , le quartz subit une modification de structure : il passe d'un quartz α à un quartz β avec une structure hexagonale (Eric Felder 2000).

Le quartz, de composition SiO_2 est constitué d'un assemblage régulier tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 réunis par leurs sommets. La liaison Si-O est de caractère ionocovalent (Serge Etienne et al 2008).



1 tétraèdre SiO_4 isolé (l'angle O-Si-O est voisin de $109,5^\circ$)



2 tétraèdres joints par un sommet (l'angle de valence Si-O-Si est voisin de 140°)

Figure II.6 : Tétraèdres SiO_4 et leur assemblage pour former un cristal de quartz (Serge Etienne et al 2008).

II.6.2. Propriétés de quartz (Eric Felder 2000)

- Le quartz est piézo-électrique, il a été, en fait, le premier matériau piézo-électrique à être largement utilisé et, pour cette raison, ses propriétés sont relativement bien connues, au contraire d'autres matériaux plus exotiques. Cette propriété piézo-électrique est généralement utilisée pour contrôler la fréquence d'oscillateurs ou pour fabriquer des filtres très sélectifs, mais on peut également l'utiliser dans des microsystèmes où le composant de base est un résonateur. Des paramètres externes tels que force, accélération, pression, humidité... peuvent être mesurés au travers d'une variation de la fréquence propre du système.
- Une autre propriété intéressante du quartz est le fait que c'est un très bon isolant. Par rapport au silicium, cela peut être un avantage pour la réalisation de microstructures dans lesquelles on désire minimiser les courants de fuite et les capacités parasites. Par contre, on ne sait pas réaliser sur une même puce un dispositif micromécanique en quartz et une électronique intégrée, associée.
- Quelques propriétés du quartz sont listées tableau II.3. On peut remarquer leur anisotropie : leur comportement varie selon la direction et est, par exemple, très différent selon l'axe Z et dans le plan perpendiculaire à ce dernier.

Tableau II.3 : Quelques propriétés du quartz.

Propriété	Valeur dans le sens parallèle au Z	Valeur dans le sens perpendiculaire au Z
Conductivité thermique (W. cm ⁻¹ . K ⁻¹)	121. 10 ⁻³	67. 10 ⁻³
Permittivité relative	4,6	4,5
Coefficient de dilatation thermique (K ⁻¹)	7,1. 10 ⁻⁶	13,2. 10 ⁻⁶
Résistivité électrique (Ω. cm)	0,1. 10 ¹⁵	20. 10 ¹⁵
Module d'Young (MPa)	9,7. 10 ⁴	7,6. 10 ⁴
Masse volumique (Kg/ m ³)	2,65	2,65

Tableau II.4 : Quelques propriétés de quartz α (Serge Etienne et al 2008).

Dureté (échelle Mohs)	7
Biréfringence	Biaxe positif
Indice de réfraction	$\eta_0 = 1,5442$; $\eta_e = 1,5533$
Electromécanique	K = 8,5 %

II.6.3. Applications du quartz

L'utilisation du quartz dans l'industrie est très large (Serge Etienne et al 2008, Eric Felder 2000) :

- Le quartz est utilisé comme émetteur-récepteur d'ondes ultrasonores. En fonction de l'orientation de la taille, ce composant peut émettre des ondes longitudinales ou des ondes transversales de cisaillement. Ces composants sont très utilisés pour déterminer la vitesse des ondes acoustiques (longitudinales et transversales) dans les matériaux, ce qui permet d'en déduire les composantes élastiques ;
- Grâce à son excellente stabilité thermique et ses bonnes propriétés mécaniques. Le quartz est un matériau très utilisé comme oscillateur de précision (montre et horloges à quartz). Le quartz est un excellent élément résonateur car les ondes acoustiques se propagent avec une très faible atténuation. Son facteur de qualité à vide est supérieur à 500 000. Selon l'orientation de la taille du cristal, il est possible de minimiser l'effet de la température sur la fréquence de résonance (oscillateurs de grande précision) ;
- Les résonateurs à quartz sont utilisés pour mesurer en temps réel l'épaisseur de dépôts (balance de quartz). Le dépôt sur le résonateur déplace sa fréquence. La mesure de ce déplacement de fréquence indique l'épaisseur du dépôt ;
- Un capteur gyroscopique à été développé à l'Université d'Uppsala. La structure de base est un diapason obtenu par usinage chimique de quartz ;
- Tous les éléments de galvanomètre (miroir, spire, ressort de rappel), sont réalisés en quartz en utilisant des techniques de photolithographie, attaque chimique anisotrope et électrodéposition.

II.7. Gel de silice

II.7.1. Définition

Le gel de silice est une forme colloïdale de silice, qui ressemble au sable blanc brut. On l'a connu depuis le 17^{ème} siècle mais il a été employé la première fois comme agent adsorbant puissant dans des masques de gaz pendant la Première Guerre Mondiale.

Le gel de silice a la grande puissance d'adsorption due à ses nombreux pores minuscules. En conséquence, il est employé comme déshydratant, comme catalyseur ou porteur de catalyseur, et en épurant de diverses substances. Il est disponible commercialement dans beaucoup de tailles et formes. Les classes de grandeur les plus communes sont de 0.5mm à 5mm. Les formes communes sont arrondies perles et particules angulaires (Figure II.7) (Magued Iskander et al 2010).



Figure II.7 : Particules sèches fines de Gel de Silice.

II.7.2. Préparation de gel de silice

Le gel de silice est préparé par la méthode sol-gel (chapitre I : Matériaux poreux), et les étapes de préparation sont mentionnés dans le chapitre III : partie expérimental.

II.7.3. Utilisation de gel de silice

Le gel de silice a été employé comme adsorbant de l'humidité (déshydratation d'air, purification des gaz) ou comme adsorbant important dans la phase liquide. La capacité du gel de silice d'adsorber des colorants de solution dans les divers systèmes entrants en contact a été rapportée. Le gel de silice peut absorber jusqu'à 40 % de son poids et réagit avec l'humidité relativement beaucoup plus rapidement que le bois ou des textiles (W. Trabelsi et al 2009, M. Besbes et al 2007). Son utilisation est très large dans les domaines industrielles, tel que :

- Pharmaceutique : dans les capuchons des tubes de médicaments ;
- Transport : dans les emballages, caisses et containers ;
- Electronique / Electrique : dans les transformateurs, les appareils électroniques ;
- Musées / collections : dans les vitrines, derrière les tableaux, collections de timbres, insectes ;
- Laboratoire : déshydratation d'un milieu, filtrage de produits ;
- Industrie : protection des usinages des métaux, stockage d'éléments ;

II.8. Céramiques

II.8.1. Définition

Les céramiques sont des matériaux inorganiques, composés d'oxydes, de carbures, de nitrures et de borures. Les céramiques présentent des liaisons chimiques fortes de nature ionique ou covalente. Elles sont mises en forme à partir d'une poudre de granulométrie adaptée qui est agglomérée. Dans une deuxième étape la densification et la consolidation de cet agglomérat sont obtenues par un traitement thermique appelé frittage. Les céramiques sont des matériaux constitués de 2 phases distinctes : une phase vitreuse (matrice désordonnée) et une phase cristalline dispersée ordonnée (Figure II.8) (J. Dejou 2010).

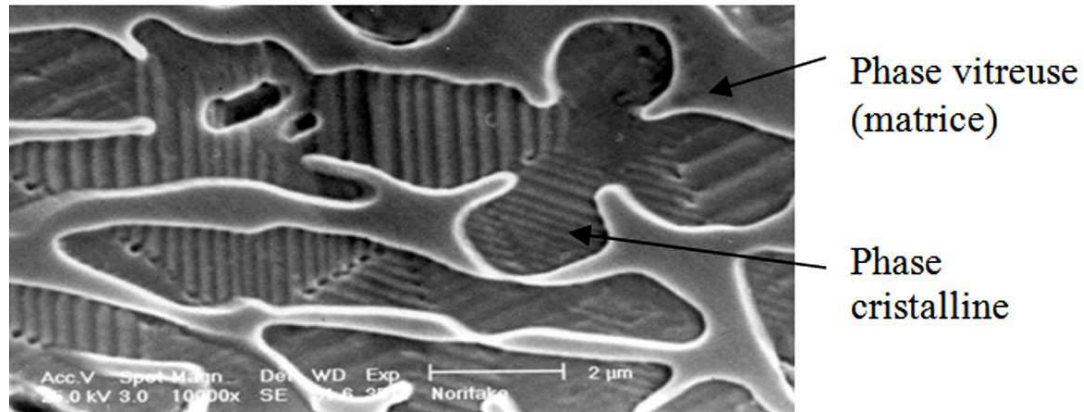


Figure II.8 : Microphotographie en MEB d'une céramique.

L'incorporation de cette phase cristalline dans la matrice vitreuse permet une amélioration significative de la dureté et de la résistance des céramiques par rapport à celles des verres.

II.8.2. Types des céramiques

Il faut, tout de même, distinguer deux types de matériaux (Michel Lavalon et al 1999) :

- les céramiques traditionnelles (silico-alumineux), qui sont issues de matières premières naturelles (argile, feldspath, kaolin, quartz) et généralement mises en œuvre par coulée (barbotine) ;
- les céramiques techniques (associations métal-métalloïde), obtenues le plus souvent par frittage (traitement thermomécanique qui, dans un premier temps, provoque la cohésion de granulés de poudre avec un aggloméré préparé par compression à froid, cette ébauche étant ensuite chauffée dans des fours spéciaux) ou électrofusion (les oxydes sont coulés directement dans un moule).

II.8.3. Propriétés générales des céramiques

Les principales propriétés physiques, thermiques et chimiques des céramiques sont dominées par la nature des liaisons interatomiques et leur structure cristalline (Gilbert Fantozzi et al 2013) :

- Les liaisons interatomiques des céramiques sont essentiellement des liaisons fortes, iono-covalentes. Dans certains matériaux (silicates, graphite), il existe cependant des liaisons faibles de type van der Waals ;
- Leur microstructure, joue également un rôle très important sur les propriétés des céramiques, en particulier les propriétés mécaniques ;
- Les liaisons ioniques et covalentes impliquent tous les électrons de valence des atomes en présence. Il n'y a donc pas d'électrons libres et les céramiques sont, en général, de mauvais conducteurs de la chaleur et de l'électricité ;
- Quand la bande d'énergie interdite (entre la bande de valence et la bande de conduction) est faible (de l'ordre de 1 eV), les céramiques peuvent être semi-conductrices ;
- Certains matériaux céramiques, de par leur structure cristalline, présentent des propriétés ferroélectriques (BaTiO₃), piézoélectriques (quartz, PZT), ferrimagnétiques (ferrites) ;
- Les liaisons ioniques et covalentes étant des liaisons fortes et stables, les températures de fusion des céramiques sont donc généralement très élevées. C'est pour cette ;
- En ce qui concerne les propriétés mécaniques, les céramiques sont caractérisées par l'absence de plasticité (elles ont un comportement fragile), une dureté et une rigidité élevées, une faible résistance à la traction et une bonne résistance à la compression.

II.8.4. Classification des céramiques

II.8.4.1. Classification traditionnelle

Les céramiques sont classées en fonction de la température de frittage (encore improprement appelée température de fusion ou de cuisson) (J. Dejou 2010) :

- **Haute fusion** : 1289 à 1390°C (dents artificielles des prothèses amovibles)
- **Moyenne fusion** : 1090 à 1260°C (Jackets cuites sur platine)
- **Basse fusion** : 870 à 1065°C (émaillage couronnes céramo-métalliques)
- **Très basse fusion** : 660 à 780°C (depuis 1992) (émaillage du titane, émaillage d'alliage à haute teneur en or, réalisation d'éléments entièrement en céramique et de joints céramique-dent).

II.8.4.2. Classification actuelle (Sadoun et Ferrari) (J. Dejou 2010)

Il est indispensable d'établir une classification basée sur:

- **La composition chimique** : Présentation générale des 5 types de matériaux : céramiques feldspathiques, vitrocéramiques, céramiques ou plutôt verres hydrothermaux, céramiques alumineuses, céramiques à base d'oxyde de zirconium ;
- **La microstructure** : Matrice vitreuse avec charge dispersées ou matrice hautement voire totalement cristalline avec ou sans phase vitreuse infiltrée
- **Les procédés de mise en forme** : avec armature métallique, sans armature métallique.

II.8.5. Application des céramiques

Les divers domaines d'applications sont (Karaali Ahcène 2005) :

- L'électronique: éléments chauffants, diélectrique, isolants ;
- L'espace et l'automobile: protection thermique, composant de turbine, échangeurs de chaleur ;
- Médical: prothèse ;
- Nucléaire: combustibles ;
- Technique: aimants, fibres optiques, laboratoires.

III.1. Présentation de quartz utilisé

III.1.1. La région

Le quartz utilisé dans cette étude provient de Kaf Besmine, montagne située à 10 km au sud de la ville d'Oum El Bouaghi dans la région d'Ain Zeitoun. Il est de couleur blanche rouille (Figure III.1). La nature géologique de ce quartz est une concrétion siliceuse dans des roches sédimentaires.



Figure III.1 : morceau de quartz.

III.1.2. Origine

Dans les roches sédimentaires existe des facteurs qui se remplissent soit de silice (quartz), soit de carbonate de calcium (CaCO_3). Dans le cas de Kaf Besmine, la silice provient des grés (roches sédimentaires formées essentiellement par des grains de quartz de diamètre millimétrique qui proviennent du sud de Sahara). Cette silice recristallise dans les facteurs des calcaires. Cette recristallisation est amorphe : on ne retrouve pas de cristaux de quartz bien formé.

III.2. Préparation des matériaux poreux

Les matériaux poreux sont largement utilisés dans le domaine de l'industrie tel que : les filtres adsorbants, les supports catalytiques et les applications biochimiques (S. Furuta et al 1993). Dans ce travail, nous avons préparé des matériaux poreux à partir d'un quartz naturel par deux méthodes différentes, sol-gel et frittage.

III.2.1. Préparation des échantillons de quartz

Le quartz naturel a été lavé abondamment avec de l'eau distillée pour le débarrasser de la terre et de la matière organique. Le quartz est ensuite laissé sécher à l'air libre pendant 5 jours puis cassé en morceaux, broyé et tamisé avec un tamis modèle, Monture INOX-Toile INOX avec ouverture des mailles 0,250mm. La poudre ainsi obtenue est introduite dans l'étuve à la température 110°C jusqu'à poids constant.

III.2.2. préparation de gel de silice par la méthode sol-gel

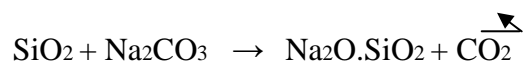
La préparation de gel de silice à partir du quartz passe par deux étapes (Ali Sdiri et al 2010):

1. la préparation de silicate de sodium;
2. préparation du gel de silice par acidulation du silicate de sodium à l'aide de l'acide chlorhydrique 2M sous agitation.

III.2.2.1. Préparation de silicate de sodium

Les solutions de silicates de sodium commerciales sont obtenues par fusion du carbonate de sodium et du sable à haute température (1200°C). Les silicates de sodium peuvent aussi être obtenus par attaque à chaud de la soude concentrée sur des produits siliceux (verre ou silice amorphe) ou par réaction entre la silice et le sulfate de sodium en présence de carbone. Les matériaux vitreux obtenus sont par la suite dissouts dans l'eau pour produire le liquide connu sous le nom de "water-glass" (Séka Simplicie Kouassi 2011).

Dans notre travail, les silicates ont été préparés par calcination d'un mélange de quartz et de carbonate de sodium à 1150°C pendant 2 heures avec le rapport molaire 1/1 de SiO₂/Na₂O (Ali Sdiri et al 2010). La réaction obéit à l'équation chimique suivante (Monique Tohoué Tognonvi 2009):



Les silicates de sodium obtenus sont sous forme d'un solide de couleur bleue (figure III.2). Cette coloration provient de la présence de certains oxydes métalliques dans le quartz naturel.

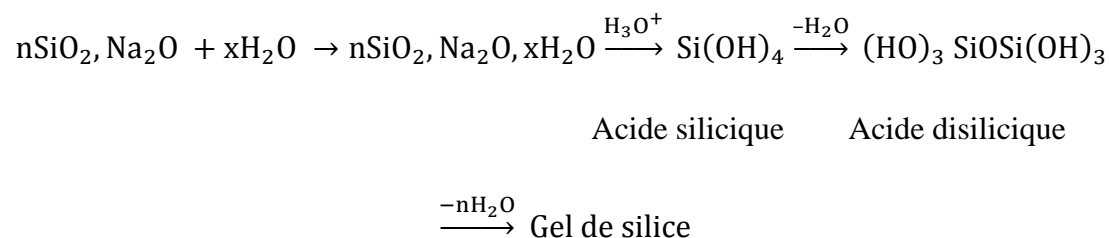


Figure III.2 : Silicate de sodium préparé à partir du quartz naturel.

Les silicates ainsi obtenues sont solubilisés dans l'eau chaude (Ali Sdiri et al 2010).

III.2.2.2. Préparation de gel de silice

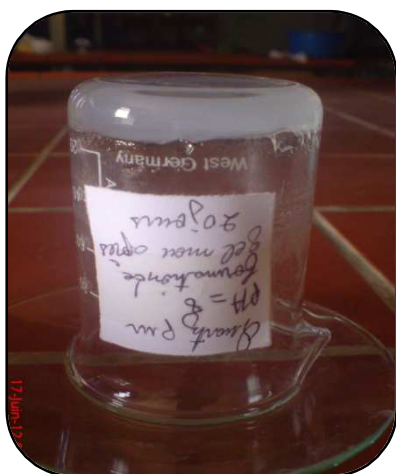
On rajoute goutte à goutte et sous agitation de l'acide chlorhydrique 2M à aux solutions de silicate de sodium (40 ml) pour des pH compris entre 3 et 8. Les solutions sont laissées reposer jusqu'apparition d'un gel mou (figure III.3), c'est l'acide silicique. La séparation du gel du reste de la solution est obtenue par centrifugation pendant 5 minutes à 3000 trs/min. Le gel de silice est récupéré puis lavé plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à disparition complète des ions chlorures (teste au nitrate d'argent, Savita R. Kamath et al 1998). Finalement, le gel est séché dans l'étuve à 80°C pendant 10 heures. Les photos numériques de gels de silice obtenus sont présentées dans les figures III.4 et III.5. La formation du gel de silice peut être représentée par le schéma réactionnel suivant (M. Besbes et al 2007 et 2009):



Les conditions de formation des gels de silice obtenus dans ce travail sont rassemblées dans le tableau III.1.



a. La série des gels mous (acides siliciques).



b. La forme de gel.

Figure III.3 : Les acides siliciques sous forme des gels mous.



Figure III.4 : Série des gels de silice.



Figure III.5 : Les gels de silice formés à partir du quartz naturel.

Tableau III.1 : Les conditions de formation des gels de silice.

N° d'essai	pH de silicate de sodium	Volume d'HCl (ml)	pH de formation du gel de silice	Durée de formation de gel	Rendement %
<i>Quartz naturel</i>					
1	12.59	2.5	3.5	2 mois	49.68
2	11.32	2	5	24 heures	49.23
3	12.63	2.9	5.5	20 heures	48.86
4	11.36	2.3	6	20 heures	54.94
5	12.69	3.4	7	4 heures	56.06

Les résultats du tableau III.1 montrent qu'à $\text{pH} = 7$, la gélification de gel de silice est très rapide et que le rendement est élevé. Par contre, pour des valeurs de pH inférieures à 5 et supérieures à 8, la gélification est lente.

Le protocole expérimental de la préparation de gel de silice est présenté dans la figure III.6.

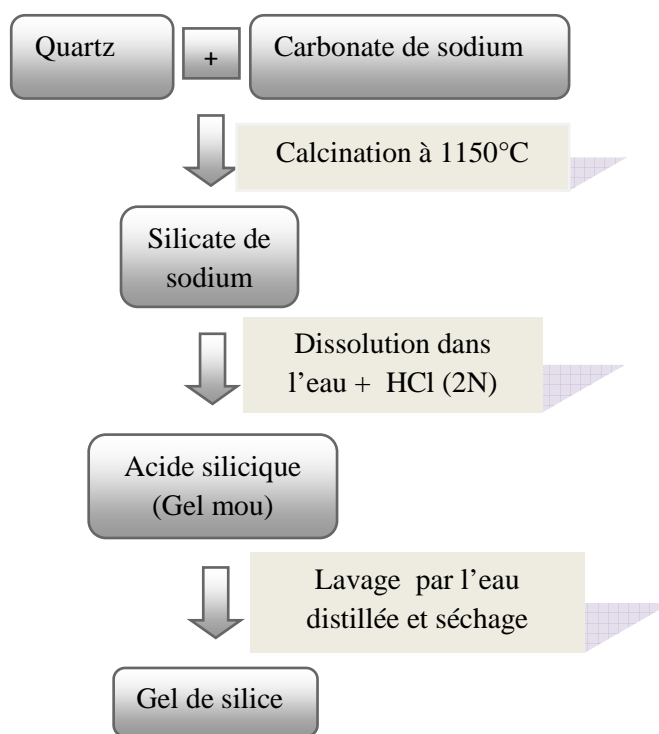


Figure III.6 : Préparation de gel de silice par la méthode sol-gel.

III.2.3. Préparation des matériaux poreux par la méthode de frittage (S. Furuta et al 1993)

Dans ce cas, le quartz est mélangé avec 6% de carbonate de calcium et 0-30% de polymère (polystyrène ou sciure de bois d'eucalyptus globulus de granulométrie $\leq 63\mu\text{m}$).

- **Cas des mélanges quartz/polystyrène**

Le polystyrène utilisé dans cette étude est un produit de *Fluka Chemika*, il est sous forme de morceaux. Les échantillons sont préparés par un mélange de quartz naturel avec 6% de carbonate de calcium et des quantités variables en polystyrène : 0, 15, 20 et 30% (tableau III.2), puis on rajoute 20 ml de chloroforme. Les échantillons sont soumis à une agitation magnétique jusqu'à solubilisation complète des morceaux de polystyrène. Après évaporation du chloroforme, on obtient une masse solide.

- **Cas des mélanges quartz/sciure de bois**

Dans ce cas, on rajoute à 20 ml d'eau distillée, le quartz, 6% de CaCO_3 et des quantités de sciure de bois d'eucalyptus globulus de granulométrie $\leq 63\mu\text{m}$ en

proportions massiques : 0, 15, 20, et 30% (tableau III.2). Les mélanges sont soumis à une agitation pendant 1 heure, puis sécher à l'étuve à 100°C.

Dans les deux cas précédents, les échantillons obtenus sont pressés à 15 tonnes/cm² pour former des pastilles. Ces dernières sont introduites dans un four électrique puis chauffées à 1200°C pendant deux heures. Le protocole expérimental est présenté dans la figure III.7. Les photos numériques des matériaux obtenus sont présentées dans la figure III.8.

Tableau III.2 : Conditions de préparation des céramiques poreuses.

% de polymère	% de quartz	% de CaCO ₃	Masse de mélange (g)	Masse de quartz (g)	Masse de CaCO ₃ (g)	Masse de polymère (g)
0	94	6	2	1.88	0.12	0
15	79	6		1.58	0.12	0.3
20	74	6		1.48	0.12	0.4
30	64	6		1.28	0.12	0.6

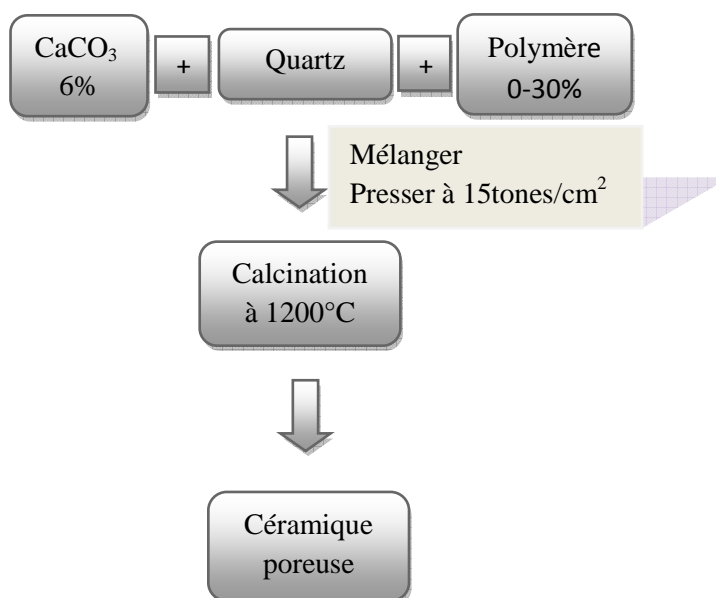


Figure III.7 : Préparation de céramique poreuse par la méthode de frittage.



Figure III.8 : Photos numériques des céramiques poreuses.

III.3. Caractérisation des matériaux poreux préparés

Pour la caractérisation des matériaux obtenus, nous avons employé trois méthodes. La première, c'est la spectrophotométrie UV-visible. Cette technique est employée pour déterminer le pouvoir d'adsorption des matériaux préparés sur une molécule modèle qui est le bleu de méthylène. La deuxième méthode, c'est l'analyse par spectroscopie de vibration moléculaire dans le domaine du moyen infrarouge. Cette technique permet d'identifier les différents groupements fonctionnels à la surface des matériaux préparés. Dans la troisième méthode, nous avons utilisé la microscopie optique pour avoir une idée sur la texture de la surface des matériaux.

III.3.1. Etude de l'adsorption de bleu de méthylène

L'adsorption de bleu de méthylène est une indication de l'existence des mésopores à la surface du matériau poreux étudié (B. Bestani et al 2008). En plus, le bleu de méthylène indique aussi la capacité d'un matériau poreux à absorber les composés organiques (Hwa- Young Kang et al 2006).

Le bleu de méthylène est un colorant cationique de formule générale $C_{16}H_{18}N_3SCl$ (selon IUPAC : chlorure de bis-(diméthylamino)- 3,7 phénazathionium) et sa masse molaire est de 319.85 mol/g. Il est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool. Dans ce travail, nous avons utilisé le bleu de méthylène de fabrication de LABOSI, Paris.

III.3.1.1. La courbe d'étalonnage de BM

Pour déterminer la quantité de bleu de méthylène adsorbée par les matériaux poreux préparés, nous avons utilisé la spectrophotométrie UV/visible.

Avant tout dosage par spectrophotométrie UV/visible, il est impératif de réaliser une courbe d'étalonnage avec des solutions en bleu de méthylène bien connues. Pour la réalisation de la courbe d'étalonnage, nous avons préparé à partir d'une solution mère de B.M de concentration $C_0 = 10 \text{ mg/l}$ une série de solutions de concentrations connues. Les mesures de l'absorbance ont été effectuées sur un spectrophotomètre UV-VISIBLE de marque SHIMADZU UV-1650 PC dans l'intervalle 400-800 nm. Le maximum d'absorption pour B.M est situé à 663.5 nm. L'absorption est régit par la loi de Beer-Lambert :

$$A_\lambda = \epsilon \cdot C \cdot l \quad (\text{III.1})$$

Où :

A_λ : absorbance de la solution pour une longueur d'onde λ ;

ϵ_λ : coefficient d'absorption molaire ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) à la longueur d'onde λ ;

C : concentration molaire de l'espèce absorbante ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) ;

l : longueur du trajet optique (cm).

Les résultats des analyses sont rassemblés dans le tableau III.3. Les valeurs de A en fonction de la concentration sont portées sur la figure III.9.

Tableau III.3 : Courbe d'étalonnage de BM ($C_0=10 \text{ mg/l}$)

N°	1	2	3	4	5	6	7	8
$V_{\text{BM}} \text{ (ml)}$	1	2	3	4	5	6	7	8
$V_{\text{H}_2\text{O}} \text{ (ml)}$	19	18	17	16	15	14	13	12
$C \text{ (mg/l)}$	0.50	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
$C \text{ (mol/l)}$	1.563 10^{-6}	3.126 10^{-6}	4.689 10^{-6}	6.253 10^{-6}	7.816 10^{-6}	9.379 10^{-6}	10.94 10^{-6}	12.51 10^{-6}
A	0.206	0.304	0.377	0.441	0.553	0.657	0.734	0.822

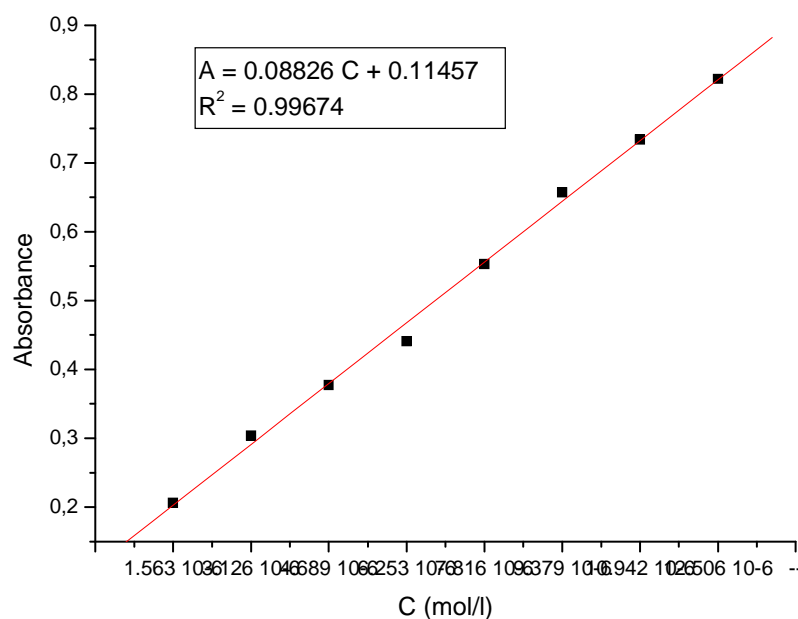


Figure III.9 : Courbe d'étalonnage de BM.

III.3.1.2. Détermination de temps d'équilibre pour le quartz naturel

Pour caractériser les matériaux poreux préparés, il faut premièrement caractériser le quartz naturel pour la comparaison des résultats obtenus.

Le temps d'équilibre est un paramètre important, sa valeur permet de prévoir le taux auquel la contamination est enlevée des solutions aqueuses afin de concevoir une installation de traitement d'adsorption (Mehmet Doğan et al 2006).

Les échantillons aqueux ont été pris à intervalles pré-réglés de temps, et les concentrations du colorant ont été pareillement mesurées. La quantité d'adsorption q_t (mg/g) à temps t était calculée par (B.H. Hameed et al 2006):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (\text{III.2})$$

Où :

C_0 (mg/l) : concentration initial de colorant ;

C_t (mg/l) : concentration de colorant à temps t ;

V (l) : volume du colorant ;

m (g) : masse d'adsorbant utilisé.

On introduit dans un bain marie thermostaté de type PHYWE 08482.93 (Figure III.10) réglé à $T = 25^{\circ}\text{C}$, une fiole contenant 50 mg du quartz puis on ajoute 20 ml de BM de concentration $C_0 = 10\text{mg/l}$. Les mélanges sont soumis à une agitation pendant différents temps, centrifugés pendant 5 min à 3000 trs/min dans une centrifugeuse de type Hettich UNIVERSAL 2S puis le surnageant est analysé immédiatement par spectroscopie UV/visible à $\lambda = 663.50\text{ nm}$. Les résultats obtenus sont rassemblés dans tableau III.4, puis portés sur la figure III.11. L'examen de figure III.13 montre que le temps d'équilibre pour le quartz naturel est de 150 min.



Figure III.10 : Bain marie thermostaté.

Tableau III.4 : Résultats de calcul pour déterminer le temps d'équilibre.

N° d'essai	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t (min)	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
A	1.245	1.070	0.980	0.883	0.805	0.797	0.804	0.799	0.811	0.801
C_t (mg/l)	6.404	5.412	4.903	4.353	3.911	3.866	3.905	3.877	3.945	3.888
q_t (mg/g)	1.441	1.835	2.039	2.259	2.431	2.444	2.438	2.439	2.427	2.440

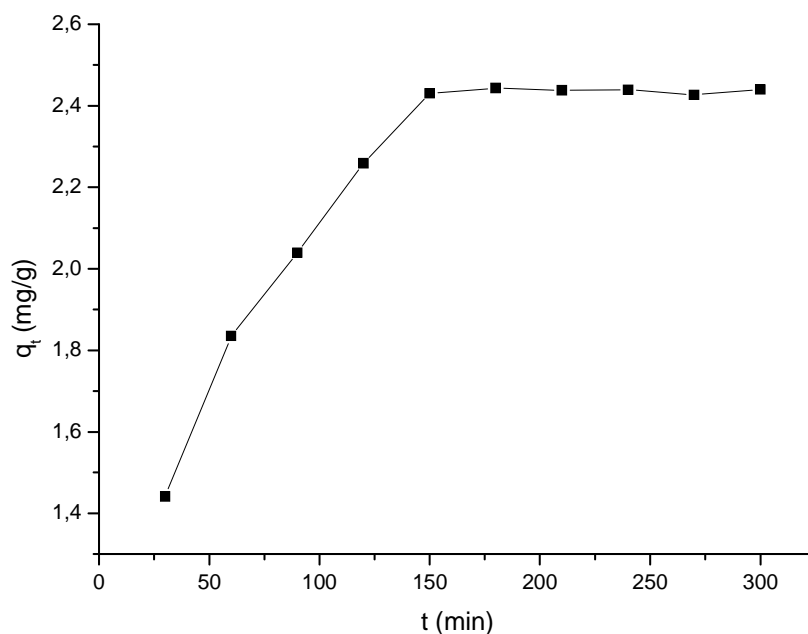


Figure III.11 : Variation du q_t en fonction du temps de contact.

III.3.1.3. L'influence de concentration initiale de BM

Les isothermes d'adsorption sont d'habitude déterminées sous des conditions d'équilibre. La figure III.12 représente les courbes d'évolution de la quantité du colorant adsorbée par gramme de quartz naturel en fonction du temps de contact à différentes concentrations initiales (5, 10 et 15 mg/l) à $\text{pH} = 7.75$ et à température de 25°C . L'analyse de ces courbes montre que la capacité d'adsorption croît rapidement avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant, elle passe de 0.940 mg/g pour une concentration 5 mg/l à 2.452 mg/g pour des concentrations 10 mg/l et 15 mg/l (A. Gürses et al 2006), le temps d'équilibre reste indépendant de la concentration et que la vitesse initiale d'adsorption augmente avec la concentration. Ceci peut être interprété par le fait que la diffusion des molécules du colorant de la solution à la surface de l'adsorbant est accélérée par l'augmentation de la concentration en colorant (Asmaa Bennani Karim et al 2010).

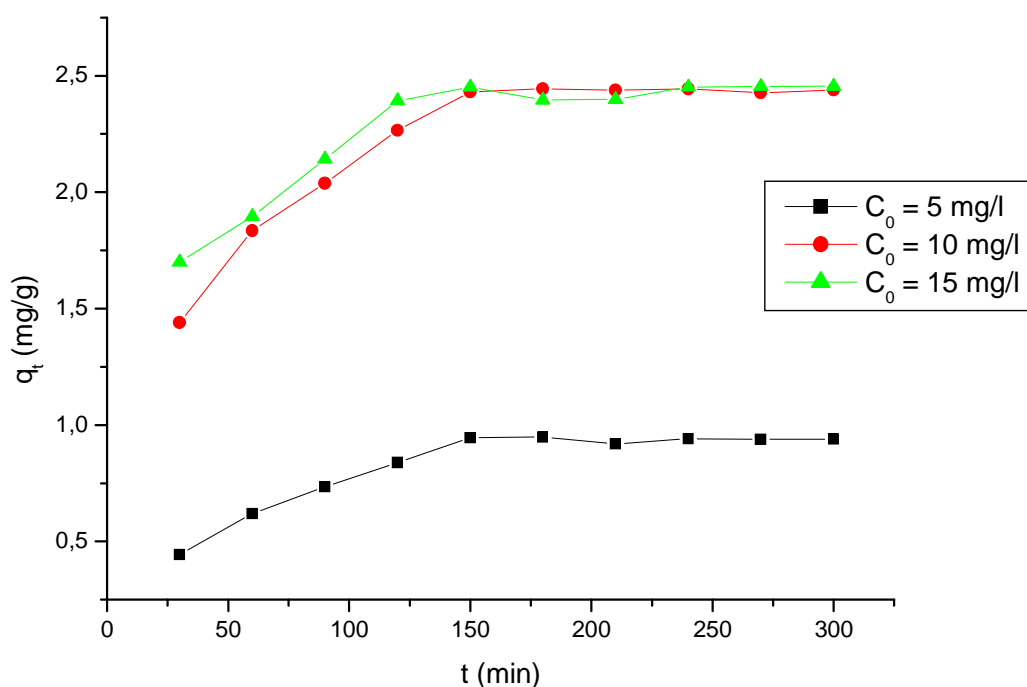


Figure III.12 : Variation de q_t en fonction de temps à différentes concentrations.

III.3.1.4. Étude des isothermes d'adsorption du BM sur le quartz naturel

Plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption sont proposés dans la littérature pour exprimer les équilibres d'adsorption d'un soluté à la surface d'un solide. Parmi ces modèles on a choisi les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin, B.E.T et Dubinin-Radushkovich (Tableau III.5).

On introduit dans des fioles de 250 ml, 50 mg de quartz naturel et 20 ml d'une solution de bleu de méthylène de différentes concentrations initiales. Les mélanges sont soumis à une agitation magnétique pendant 150 minutes, centrifugés pendant 5 min à 3000 trs/min, puis le surnageant est analysé immédiatement par spectroscopie UV/visible à $\lambda = 663.50$ nm. La quantité de colorant adsorbée à l'équilibre (q_e) par le quartz naturel a été calculée par l'utilisation de l'équation III.2 et les résultats des calculs sont rassemblés dans le tableau III.6.

Tableau III.5 : Les isothermes choisies dans cette étude.

Isotherme		Equation caractéristique	Forme linéaire	Dessin
Langmuir	Type 1	$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$
	Type 2		$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{k_L q_m}$	$\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$
	Type 3		$q_e = -\frac{1}{k_L} \frac{q_e}{C_e} + k_L q_m$	$q_e = f\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$
	Type 4		$\frac{q_e}{C_e} = -k_L q_e + k_L q_m$	$\frac{q_e}{C_e} = f(q_e)$
	Type 5		$\frac{1}{C_e} = k_L q_m \frac{1}{q_e} - k_L$	$\frac{1}{C_e} = f\left(\frac{1}{q_e}\right)$
Freundlich		$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln q_e = f(\ln C_e)$
B.E.T		$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K \left(\frac{C}{C_0}\right)}{\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \left[1 + (K - 1) \frac{C}{C_0}\right]}$	$\frac{C_e}{q_e(C_0 - C_e)} = \frac{1}{q_m K} + \frac{K - 1}{q_m K} \left(\frac{C_e}{C_0}\right)$	$\frac{C_e}{q_e(C_0 - C_e)} = f\left(\frac{C_e}{C_0}\right)$
Temkin		$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A C_e$	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A + \frac{RT}{b_T} \ln C_e$	$q_e = f(\ln C_e)$
Dubinin-Radushkvich		$q_e = q_D \exp(-B_D [RT \ln(1 + 1/C_e)])^2$	$\ln q_e = \ln q_D - B_D [RT \ln(1 + 1/C_e)]^2$	$\ln q_e = f([RT \ln(1 + 1/C_e)]^2)$

Tableau III.6 : Les calculs des isothermes d'adsorption.

N°	1	2	3	4	5	6	7
C_0 (mg/l)	2	3	4	5	6	7	10
A	0.360	0.425	0.506	0.578	0.629	0.703	0.805
C_e (mg/l)	1.390	1.759	2.217	2.625	2.914	3.333	3.911
q_e (mg/g)	0.2438	0.4965	0.7144	0.9460	1.234	1.467	2.431
Isotherme de Langmuir Type 1							
$Y=1/q_e$	4.101	2.014	1.400	1.057	0.8102	0.6818	0.4114
$X=1/C_e$	0.7192	0.5686	0.4509	0.3809	0.3431	0.3000	0.2557
Isotherme de Langmuir Type 2							
$Y=C_e/q_e$	5.702	3.542	3.104	2.775	2.361	2.273	1.609
$X=C_e$	1.390	1.759	2.217	2.625	2.914	3.333	3.911
Isotherme de Langmuir Type 3							
$Y=q_e$	0.2438	0.4965	0.7144	0.9460	1.234	1.467	2.431
$X=q_e/C_e$	0.1754	0.2824	0.3222	0.3604	0.4235	0.4400	0.6214
Isotherme de Langmuir Type 4							
$Y=q_e/C_e$	0.1754	0.2824	0.3222	0.3604	0.4235	0.4400	0.6214
$X=q_e$	0.2438	0.4965	0.7144	0.9460	1.234	1.467	2.431
Isotherme de Langmuir Type 5							
$Y=1/C_e$	0.7192	0.5686	0.4509	0.3809	0.3431	0.3000	0.2557
$X=1/q_e$	4.101	2.014	1.400	1.057	0.8102	0.6818	0.4114
Isotherme de Freundlich							
$Y=\ln q_e$	-1.411	-0.7001	-0.3363	-0.0554	0.2105	0.3829	0.8881
$X=\ln C_e$	0.3295	0.5645	0.7964	0.9652	1.0696	1.2040	1.3639

Isotherme de B.E.T							
$Y = \frac{C_e}{q_e(C_0 - C_e)}$	9.353	2.853	1.741	1.169	0.7652	0.6199	0.2643
$X = \frac{C_e}{C_0}$	0.6952	0.5862	0.5544	0.5250	0.4857	0.4762	0.3911
Isotherme de Temkin							
$Y=q_e$	0.2438	0.4965	0.7144	0.9460	1.234	1.467	2.431
$X=\ln C_e$	0.3295	0.5645	0.7964	0.9652	1.0696	1.2040	1.3639
Isotherme de Dubinin-Radushkovich							
$Y=\ln q_e$	-1,4106	-0,7012	-0,3369	-0,0555	0,21026	0,3832	0,8883
$X=[RT\ln(1 + 1/C_e)]^2$	1,803. $\cdot 10^6$	1,243 $\cdot 10^6$	8,507 $\cdot 10^5$	6,39511 $\cdot 10^5$	5,34311 $\cdot 10^5$	4,22608 $\cdot 10^5$	3,18214 $\cdot 10^5$

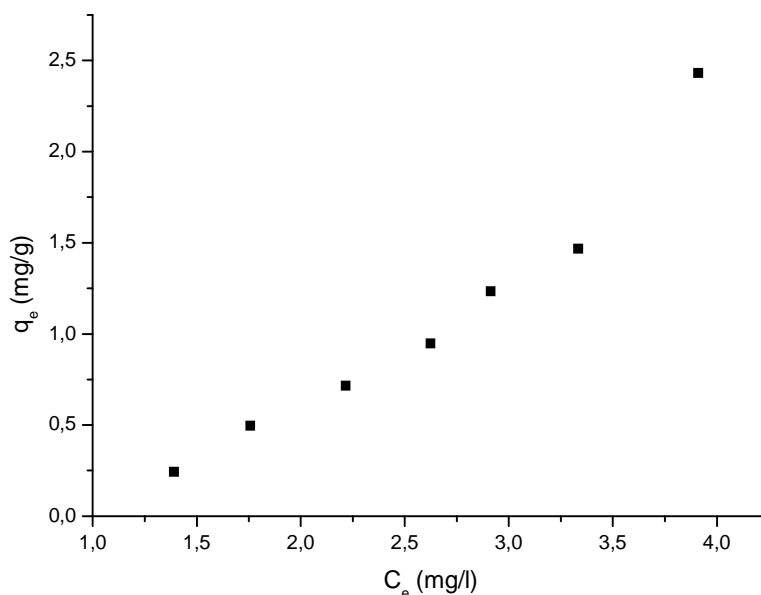


Figure III.13 : Variation de q_e en fonction de C_e .

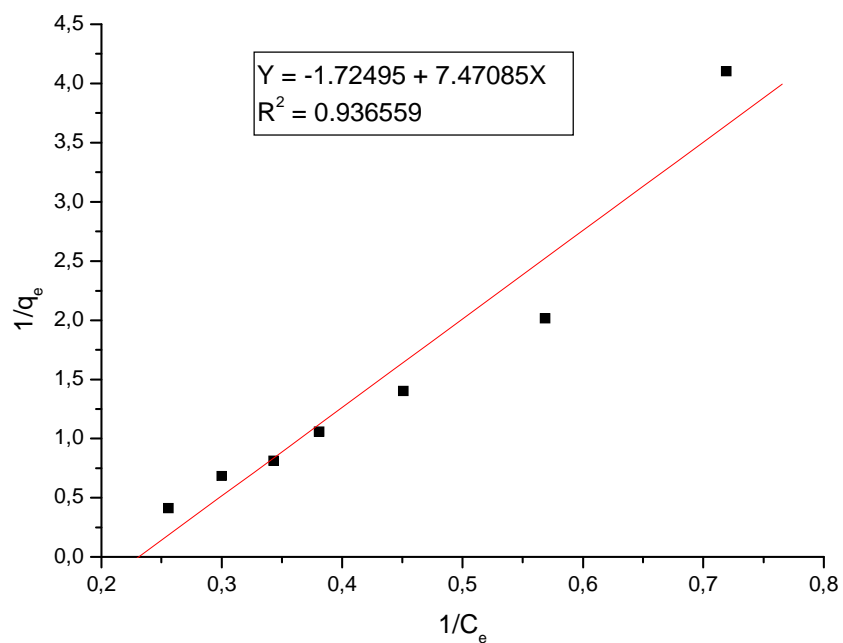


Figure III.14 : Transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir Type 1.

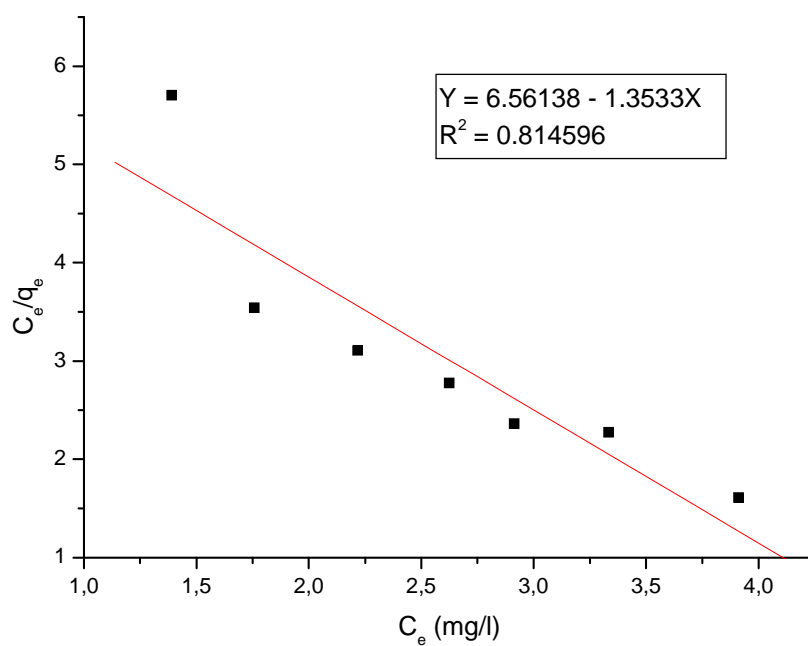


Figure III.15 : Transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir Type 2.

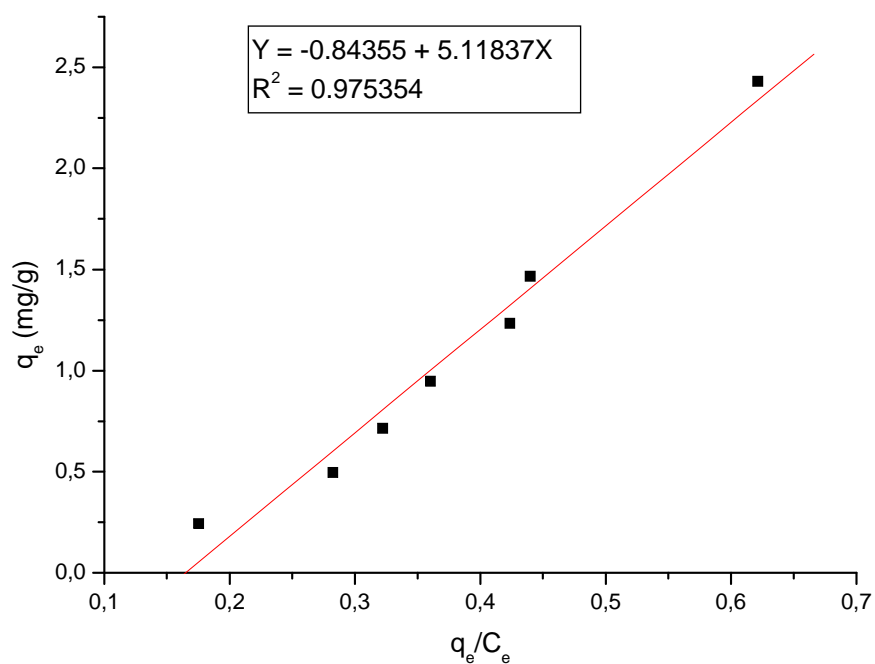


Figure III.16 : Transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir Type 3.

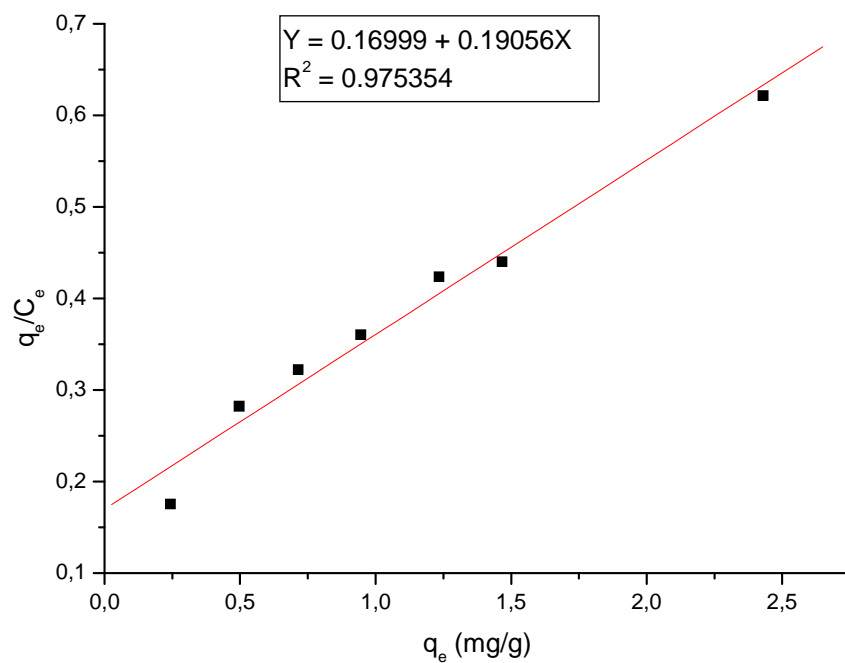


Figure III.17 : Transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir Type 4.

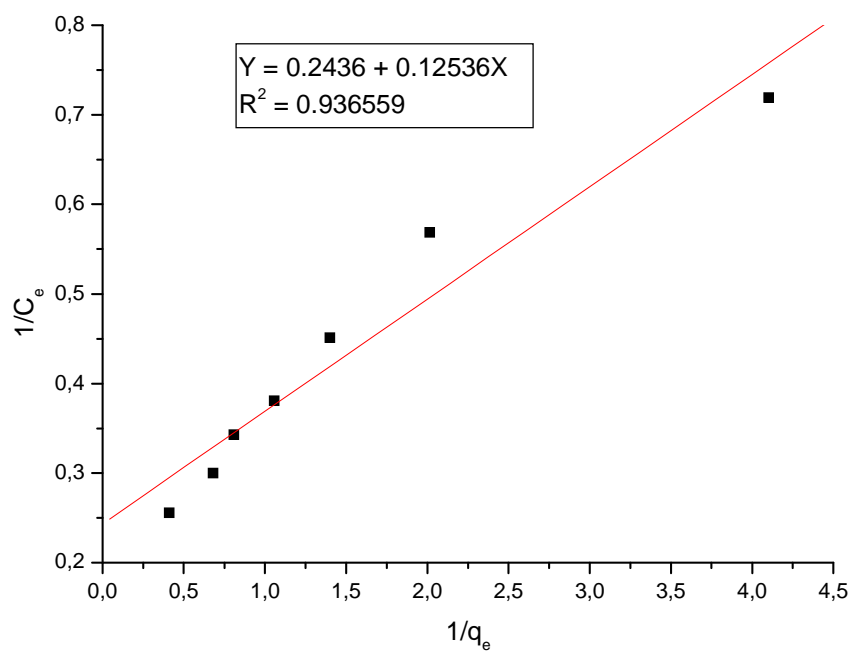


Figure III.18 : Transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir Type 5.

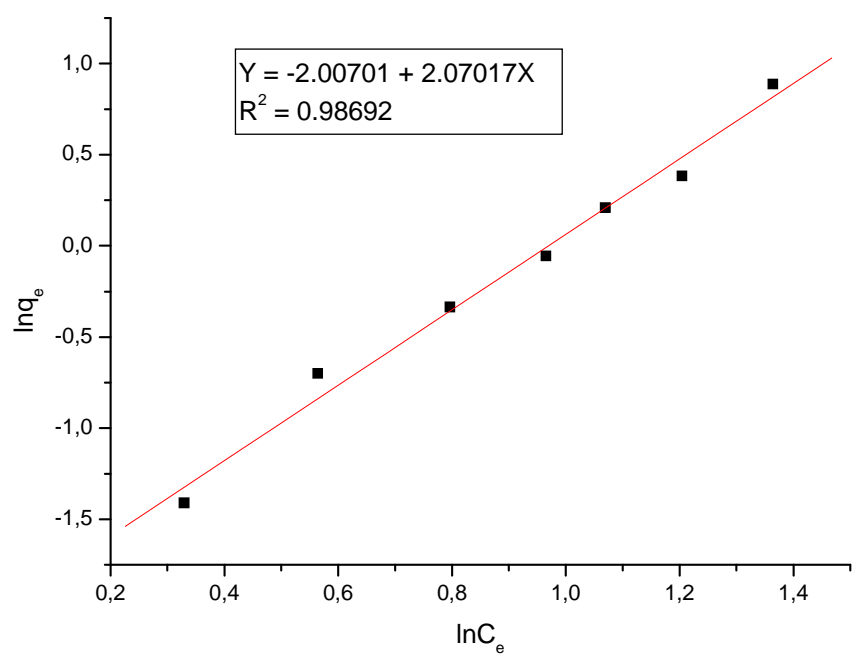


Figure III.19 : Transformée linéaire de l'isotherme de Freundlich.

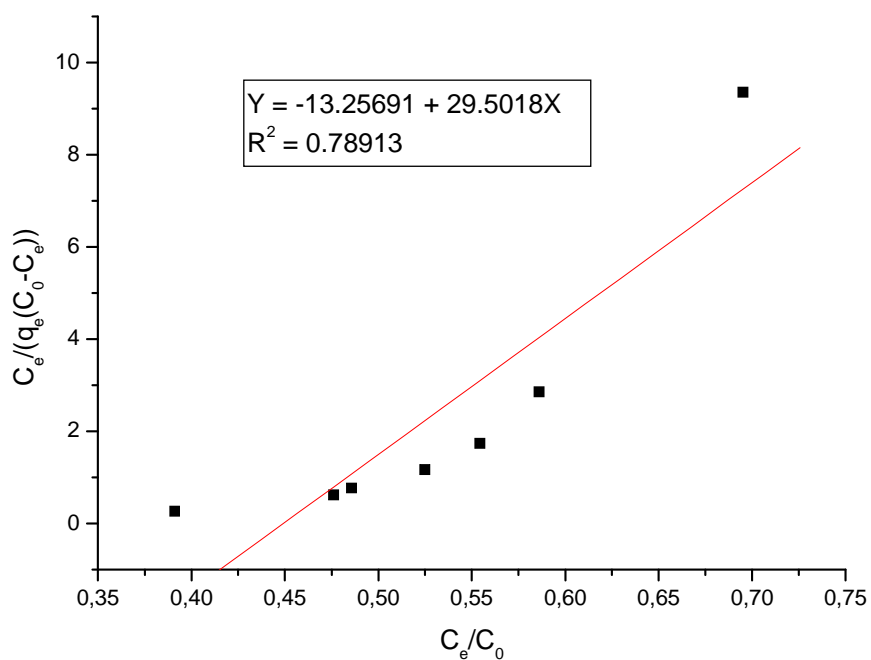


Figure III.20 : Transformée linéaire de l'isotherme de B.E.T.

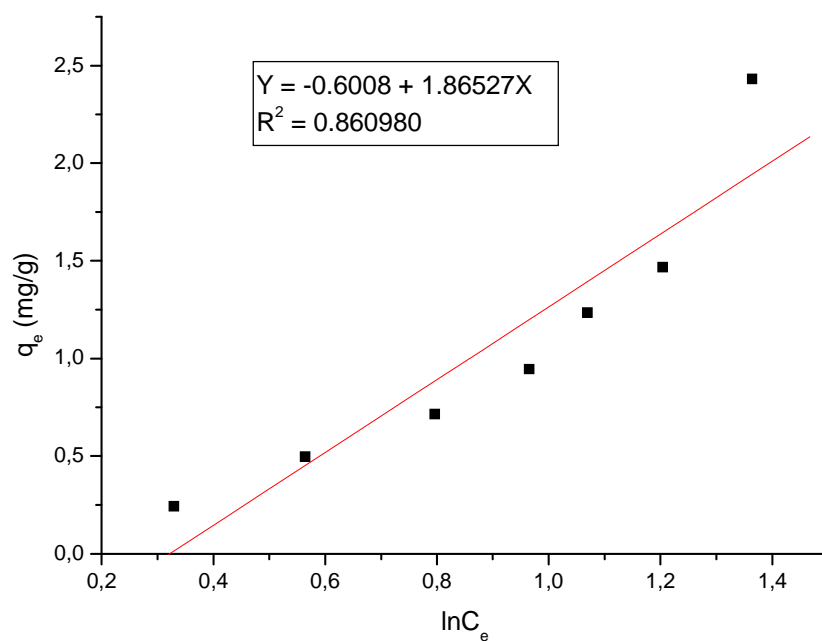


Figure III.21 : Transformée linéaire de l'isotherme de Temkin.

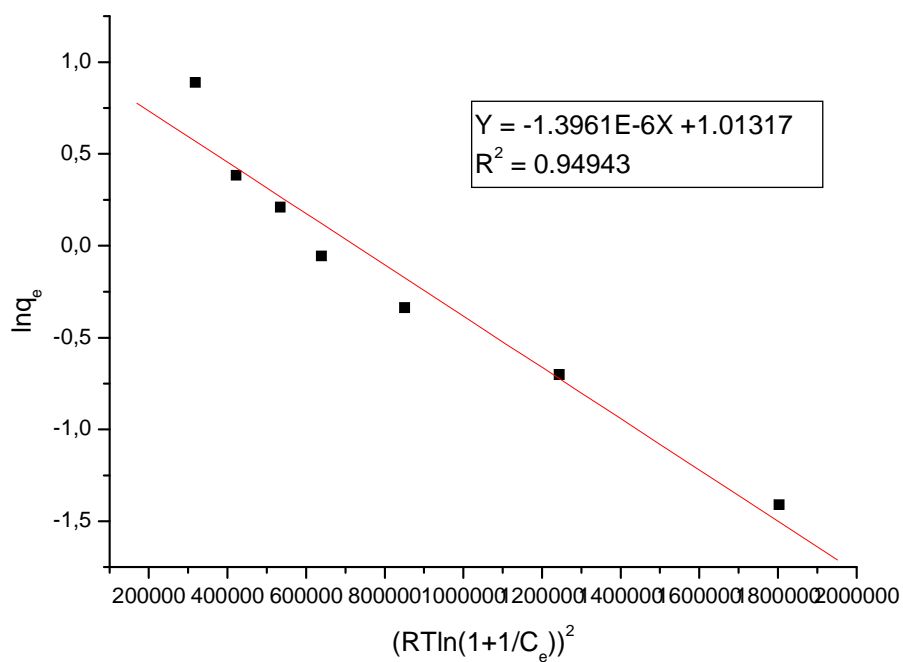


Figure III.22 : Transformée linéaire de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich.

Les principaux paramètres de chaque modèle, sont déterminés à partir des valeurs des pentes et des intersections des droites des différents modèles. Les résultats des calculs sont rassemblés dans le tableau III.7.

Tableau III.7 : Valeur des paramètres d'adsorption du BM sur le quartz naturel.

Type d'isotherme		Equation	Paramètres constantes		R ²
Langmuir	Type 1	Y= 7.47085X - 1.72495	k _L	-0.23089	0.936559
			q _m	-0.57972	
			R _L	1,85798	
	Type 2	Y = -1.3533X + 6.56138	k _L	-0.20625	0.814596
			q _m	-0.73893	
			R _L	1,70213	
	Type 3	Y = 5.11837X - 0.84355	k _L	-0.19537	0.975354
			q _m	4.31770	
			R _L	1,64133	
	Type 4	Y = 0.19056X + 0.16999	k _L	-0.19056	0.975354
			q _m	-0.89205	
			R _L	1,61582	
	Type 5	Y = 0.12536X + 0.2436	k _L	-0.2436	0.936559
			q _m	-0.51461	
			R _L	1,95008	
Freundlich	Y = 2.07017X - 2.00701	K _F	0,1343899	0.98692	
		1/n	2.07017		
B.E.T	Y = 29.5018X - 13.25091	K	-1.22539	0.78913	
		q _m	0.061558		
Temkin	Y = 1.86527X - 0.6008	b _T	1328,26454	0.860980	
		A	0,72462707		
Dubinin-Radushkvich	Y=-1.3961 10 ⁻⁶ X+1.01317	q _D	2.75432	0.94943	
		B _D	1.3961 10 ⁻⁶		
		E (KJ/ mol)	18,9246013		

Les valeurs négatives des constantes de l'isotherme de Langmuir indiquent l'insuffisance du modèle pour expliquer le processus d'adsorption, puisque cette constante est indicative de l'énergie de la liaison extérieure et le recouvrement monocouche (Hawaiah Imam Maarof et al 2004).

De plus, les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être décrites par un facteur de séparation R_L défini par l'équation suivante :

$$R_L = 1/(1 + k_L C_i) \quad (\text{III.3})$$

Où, C_i est la concentration initiale de BM (en mg/l), et b est la constante de Langmuir.

Le facteur de séparation R_L , indique la forme de l'isotherme et la nature du processus d'adsorption comme donnée ci-dessous (Nagarethinam kannan et al 2002) :

Valeurs de R_L	Nature du processus
$R_L > 1$	Défavorable
$R_L = 1$	Linéaire
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 0$	Irreversible

Les résultats des calculs (tableau III.7) montrent que les valeurs de R_L sont supérieures à 1, ce qui indique que le processus d'adsorption était défavorable.

Dans le cas de l'isotherme de Freundlich, le paramètre $1/n$ est une mesure de l'intensité d'adsorption ou de l'hétérogénéité de la surface avec des valeurs comprises entre 0 et 1. La surface devient plus hétérogène pour une valeur de $1/n$ proche de zéro (M. Auta et al 2011). Il est généralement admis que des faibles valeurs de $1/n$ ($0,1 < 1/n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < 1/n < 1$) ou faible ($1/n > 1$) (Fadi Al Mardini 2008). Dans notre cas, la valeur de $1/n$ est supérieure à 1, ce qui indique que le processus d'adsorption ne peut pas être expliqué par l'isotherme de Freundlich.

La valeur de K dans l'expression l'isotherme de BET est un indicateur de l'affinité de la molécule adsorbée pour le solide. Elle est définie par l'équation III.4

$$K = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (\text{III.4})$$

E_1 est la chaleur d'adsorption de la première couche et E_L la chaleur de liquéfaction (Mohammed Abdelbassat Slassi 2002).

La valeur négative de K (tableau III.7) est une indication d'une adsorption défavorable.

La constante b_T dans l'équation de l'isotherme de Temkin contient un facteur qui rend compte des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat (Adriana P. Vieira et al 2011).

Par conséquent, l'équation l'isotherme de Dubinin-Radushkovich peut être employée pour estimer non seulement la capacité maximum d'adsorption, mais également la valeur moyenne de l'énergie libre du système (Amina A. Attia et al 2006).

Les meilleurs modèles cinétiques et isothermes peuvent être décrit par le coefficient de corrélation linéaire R , coefficient de détermination R^2 et sa teste non linéaire de Chi-carré (χ^2).

L'avantage d'utilisation de la méthode de teste Chi-carré est la comparaison entre tous les isothermes pour les mêmes abscisses et ordonnées. L'équation mathématique est donnée par :

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_e - q_{e,m})^2}{q_{e,m}} \quad (\text{III.5})$$

Où $q_{e,m}$ est la capacité d'adsorption à l'équilibre calculée pour chaque modèle (mg/g) et q_e est la capacité d'adsorption expérimentale à l'équilibre (mg/g). Si les valeurs calculées pour chaque modèle donnent des résultats très proche des valeurs expérimentales, alors la valeur de χ^2 sera très petite (Adriana P. Vieira et al 2011).

La comparaison entre l'isotherme de Temkin ($\chi^2 = 4,19875424$ et $R^2 = 0.860980$) et le modèle de Dubinin-Radushkovich ($\chi^2 = 0,30686249$ et $R^2 = 0.94943$) ; indique que le modèle de Dubinin-Radushkovich est le mieux adapté dans ce travail.

La variation de q_e en fonction de C_e dans le cas du modèle de Dubinin-Radushkovich est portée sur la figure III.23.

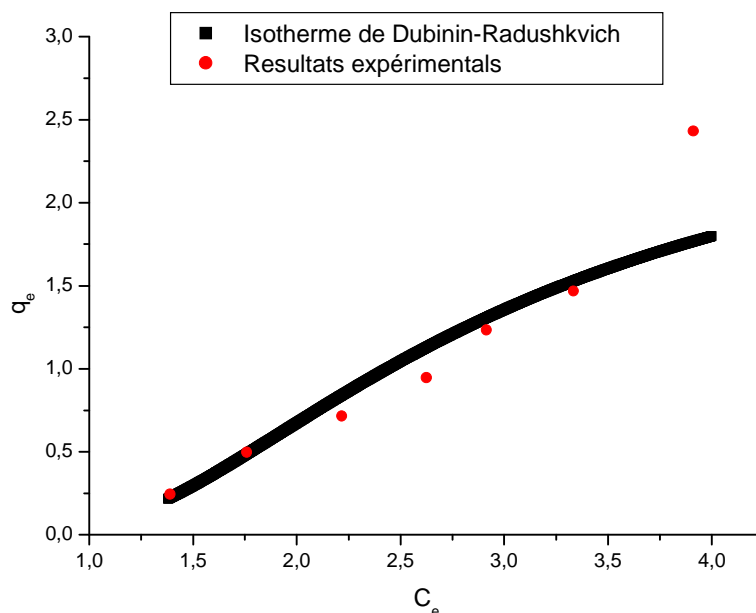


Figure III.23 : Variation de q_e en fonction de C_e dans le cas de Dubinin-Radushkovich.

III.3.1.5. Détermination de la surface spécifique de quartz naturel

La surface spécifique (S_p) de quartz naturel est calculée à partir de l'expression (III.6) (B. Bestani et al 2008) :

$$S_p = q_m (N_A / M_{BM}) * a_{BM} \quad (\text{m}^2/\text{g}) \quad (\text{III.6})$$

Où :

q_m : capacité d'adsorption (mg/g) obtenue à partir de la courbe de l'isotherme de Dubinin-Radushkovich ;

N_A : nombre d'Avogadro = $6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;

a_{BM} : aire spécifique occupée par une molécule de bleu de méthylène = 197.2 \AA^2 (Chongrak Kaewprasit et al 1998) ;

M_{BM} : masse moléculaire du bleu de méthylène = 319.85 g/mol .

La surface spécifique calculée de quartz naturel est égale à $177,717 \text{ m}^2/\text{g}$.

III.3.1.6. Cinétique d'adsorption

Cinq modèles de cinétique sont utilisés : le modèle de pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre, l'équation d'Elovich, transfère de masse et le modèle de

diffusion intra-particulaire. Les équations linéaires de ces modèles sont rassemblées dans le tableau III.9 (Mehmet Doğan et al 2007) :

Tableau III.8 : Modèles de la cinétique d'adsorption.

Modèle	Equation
Pseudo-premier ordre	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$
Pseudo-deuxième ordre	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$
Equation d'Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$
Transfère de masse	$\ln\left(\frac{C_t}{C_0} - \frac{1}{1+mK}\right) = \ln\left(\frac{mK}{1+mK}\right) - \left(\frac{1+mK}{mK}\right) \beta_L S_{st}$
Diffusion intra-particulaire	$q_t = k_i \sqrt{t} + C$

Les résultats des calculs sont présentés dans le tableau III.10 puis sur les courbes des figures III.24 à III.28 :

Tableau III.9 : résultats des calculs de la cinétique d'adsorption.

N°	1	2	3	4	5
t (min)	0	30	60	90	120
q _t (mg/g)	0	1.441	1.835	2.039	2.266
C _t (mg/l)	10	6.404	5.412	4.903	4.336
Pseudo-premier ordre					
Y=ln (q _e -q _t)	0.888	-0.010	-0.517	-0.936	-1.802
X = t	0	30	60	90	120
Pseudo-deuxième ordre					
Y = t/q _t	/	20.82	32.70	44.139	52.657
X = t	0	30	60	90	120
Equation d'Elovich					
Y = q _t	0	1.441	1.835	2.039	2.266
X = ln t	/	3.401	4.094	4.500	4.787
Transfère de masse					
Y = ln $\left(\frac{C_t}{C_0} - \frac{1}{1+mK}\right)$	-0.0976	-0.602	-0.802	-0.923	-1.077
X = t	0	30	60	90	120

Diffusion intra-particulaire					
$Y = q_t$	0	1.441	1.835	2.039	2.266
$X = \sqrt{t}$	0	5.477	7.746	9.487	10.954

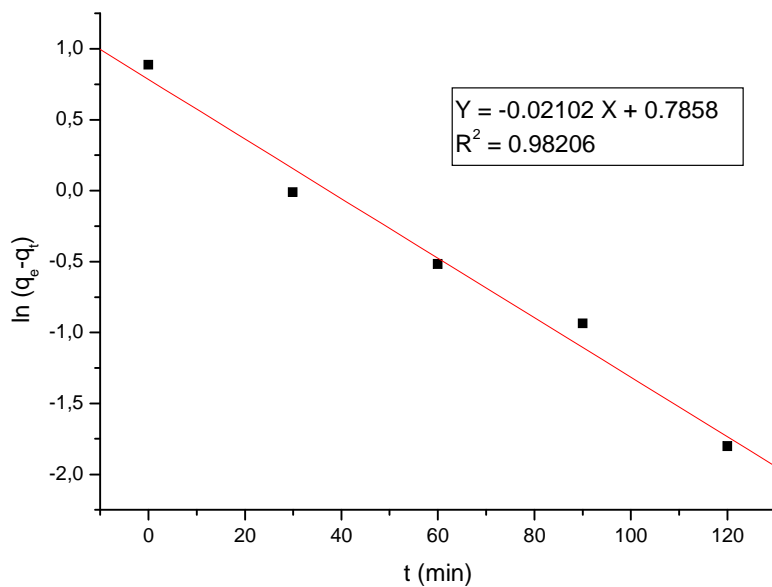


Figure III.24: Linéarisation du modèle de pseudo-premier ordre.

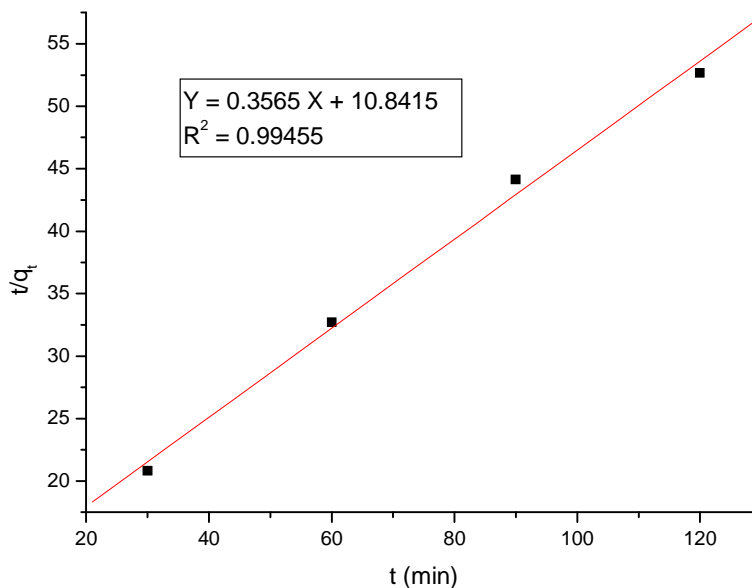


Figure III.25: Linéarisation du modèle de pseudo-deuxième ordre.

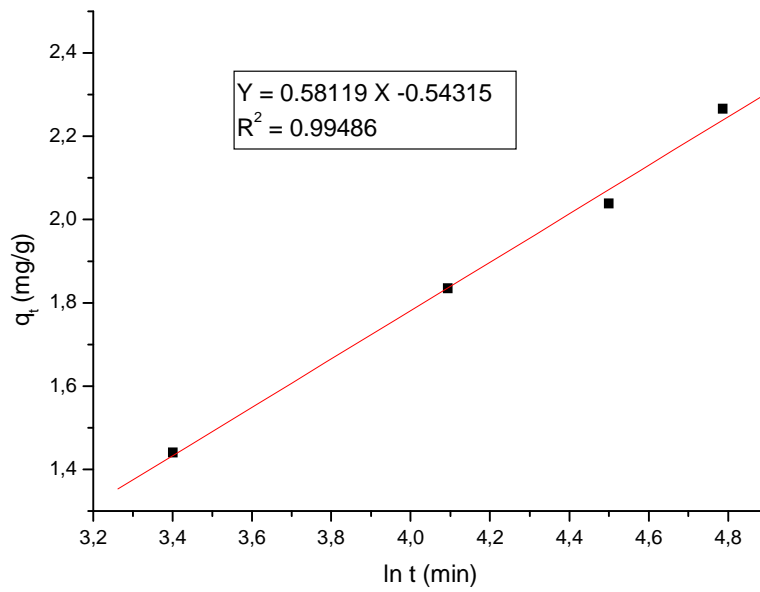


Figure III.26 : Linéarisation du modèle d'Elovich.

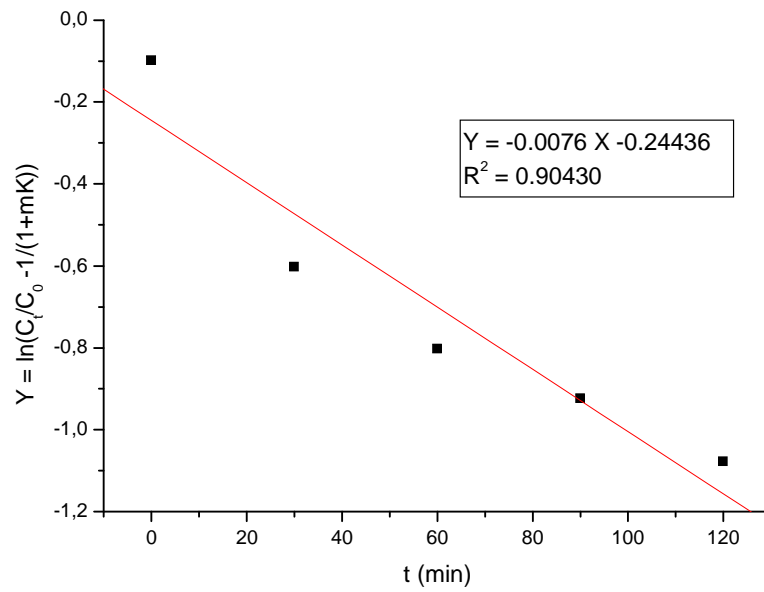


Figure III.27: Linéarisation du modèle de transfère de masse.

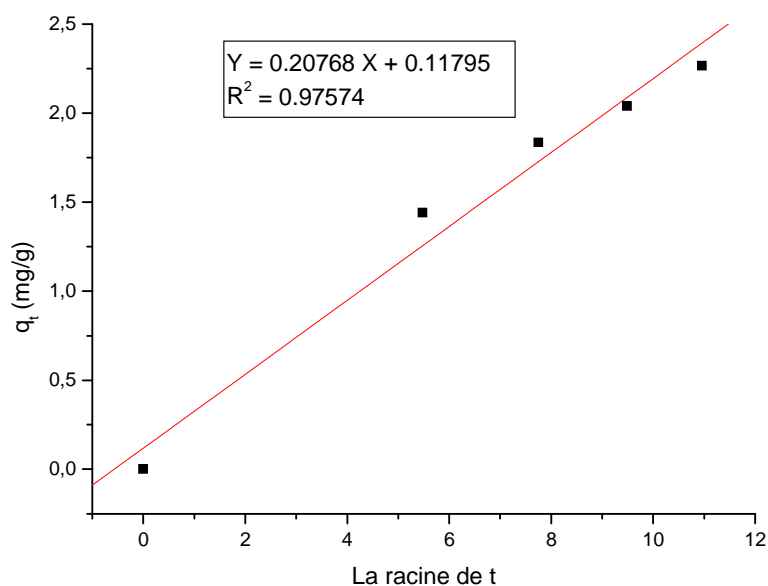


Figure III.28: Linéarisation du modèle de Diffusion intra-particulaire.

Les principaux paramètres de chaque modèle, sont déterminés à partir des valeurs des pentes et des intersections des droites des différents modèles. Les résultats des calculs sont rassemblés dans le tableau III.10.

Tableau III.10 : Résultats de calculs des constantes des modèles de la cinétique.

Modèle	Equation	Constantes		R ²
Pseudo-premier ordre	Y = -0.02102X + 0.7858	K ₁	0,02102	0,98206
		q _e (mg/g) (expérimentale)	2,431	
		q _e (mg/g) (théorique)	2,194	
Pseudo-deuxième ordre	Y = 0.3565X + 10.8415	k ₂	0,0117	0,99455
		q _e (mg/g) (expérimentale)	2,431	
		q _e (mg/g) (théorique)	2,805	
		χ ²	0,0040	
Equation d'Elovich	Y = 0.58119X - 0.54315	α (mol/mg min)	0,22827	0,99486
		β (mg/mol)	1,72061	
		χ ²	1,60107	
Transfère de masse	Y = 0.58119X - 0.54315	K (l/mg)	0,0277	0,90430
		β _L	0,1193	

Diffusion intra-particulaire	$Y = 0.20768X + 0.11795$	k_i	0.20768	0.97574
		C	0.11795	

La comparaison entre les coefficients de corrélation des différents modèles de la cinétique, montre que les coefficients d'équation d'Elovich (0.99486) et de pseudo-deuxième ordre (0.99455) sont presque égaux, mais les valeurs de χ^2 (équation III.5) qui égale à 1,60107 pour l'équation d'Elovich et 0.0040 pour le modèle pseudo-deuxième ordre, impliquent que le modèle pseudo-deuxième-ordre est le mieux adapté dans notre étude.

III.3.1.7. Caractérisation des gels de silice par adsorption

Pour mettre en valeur les matériaux préparés à partir de quartz, nous avons étudié dans les mêmes conditions l'adsorption du bleu de méthylène sur ces matériaux à temps d'équilibre relatif au quartz naturel (150 min). Les résultats obtenus sont portés sur le tableau III.11.

Tableau III.11 : Adsorption des gels de silice de différentes valeurs de pH.

N°	1	2	3	4	5
pH	3.5	5	5.5	6	7
A	0.248	0.258	0.281	0.301	0.307
C (mg/l)	0.756	0.812	0.943	1.056	1.090
q (mg/g)	3.690	3.660	3.630	3.570	3.564

A partir de ces résultats on remarque que les quantités du colorant adsorbées démontrent progressivement avec l'élévation de pH. En milieu fortement basique aucune formation de gel n'a été constatée. Exemple pour pH = 9 et après 10 mois la solution est restée claire.

On peut admettre que la porosité des matériaux préparés décroît avec l'élévation de pH. La variation de quantité adsorbée de bleu de méthylène par les matériaux préparés en fonction de pH est portée sur la figure III.29.

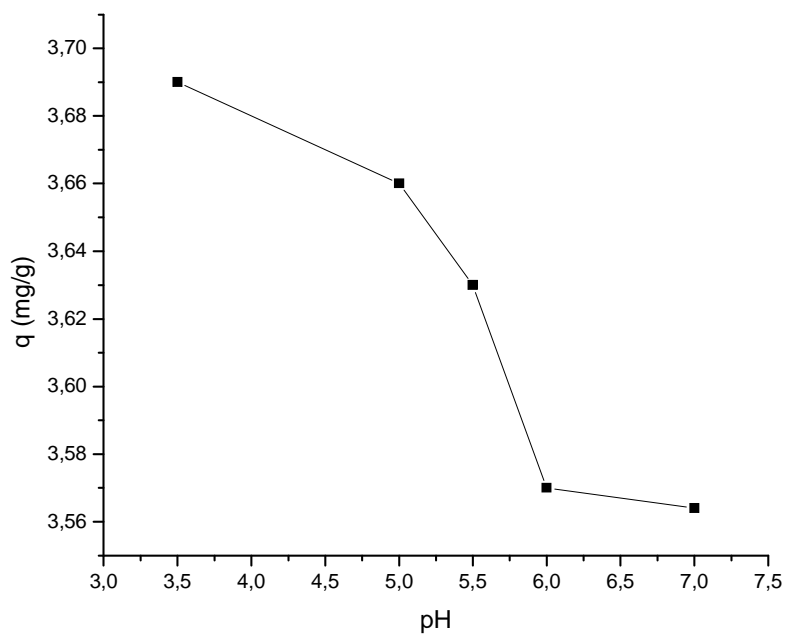


Figure III.29 : Variation des quantités adsorbées de BM par les gels de silice en fonction de pH.

La comparaison entre les quantités adsorbées par les gels de silice et quartz naturel est présentée sur les histogrammes de la figure III.30. A partir de cette figure on remarque que la quantité de colorant adsorbée par ces gels est supérieure à celle de quartz naturel. Ceci peut être expliqué par le fait que ces matériaux présentent une structure poreuse.

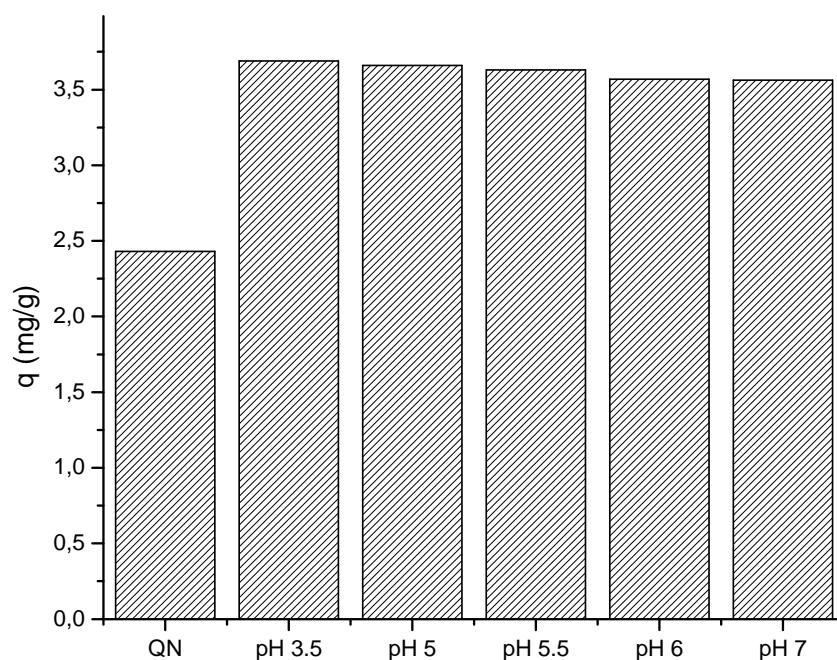


Figure III.30 : Evolution de la quantité de BM adsorbée par le quartz naturel et les gels de silice.

III.3.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Les spectres IR des matériaux préparés ainsi que celui du quartz naturel sont obtenus de la manière suivante : On mélange parfaitement dans un mortier en agate 20 mg du matériau séché préalablement dans l'étuve à une température de 110°C pendant 10 heures avec 180 mg du bromure de potassium anhydre. La poudre obtenue est placée dans un moule cylindrique puis soumise à une pression d'environ 5 tonnes/cm². On obtient une pastille pratiquement transparente, d'environ 1 à 2 mm d'épaisseur et de 13 mm de diamètre, qui sera placée sur le faisceau du spectrophotomètre de marque Jasco 460 plus. Comme le bromure de potassium étant transparent dans le domaine infrarouge moyen (4000 à 600 cm⁻¹) on obtient uniquement les bandes d'absorption du matériau analysé.

III.3.2.1. Caractérisation du quartz naturel et des gels de silice par FTIR

Les spectres obtenus sont présentés sur les figures III.31 et III.32.

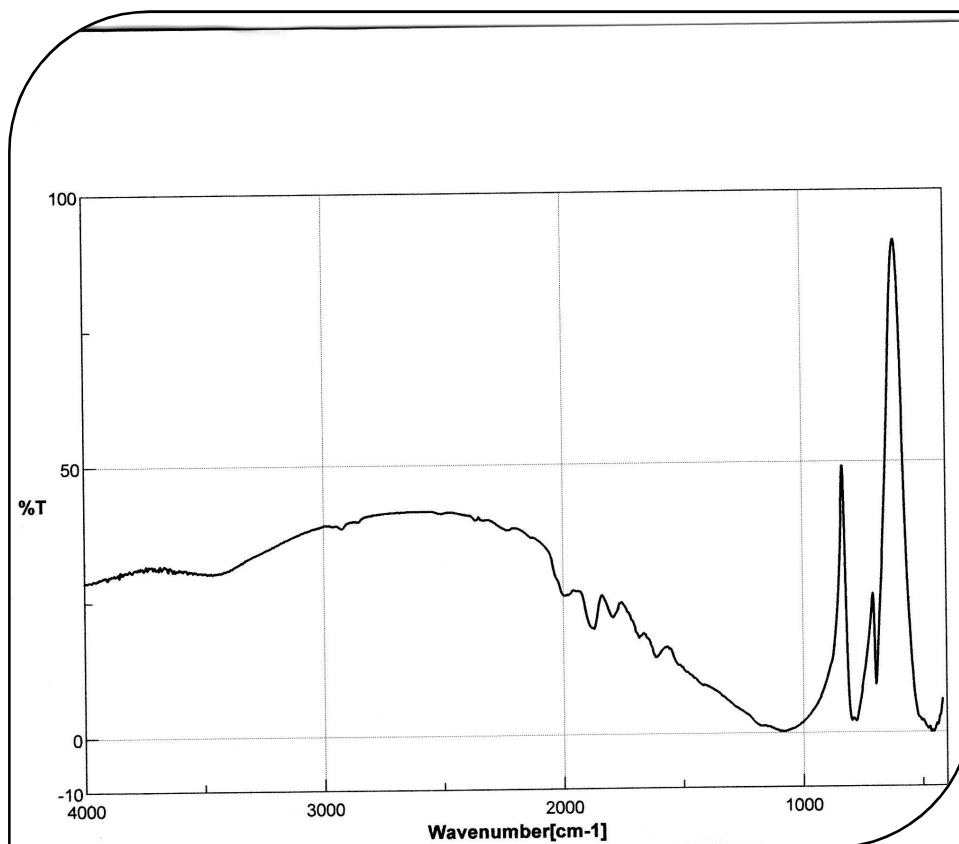
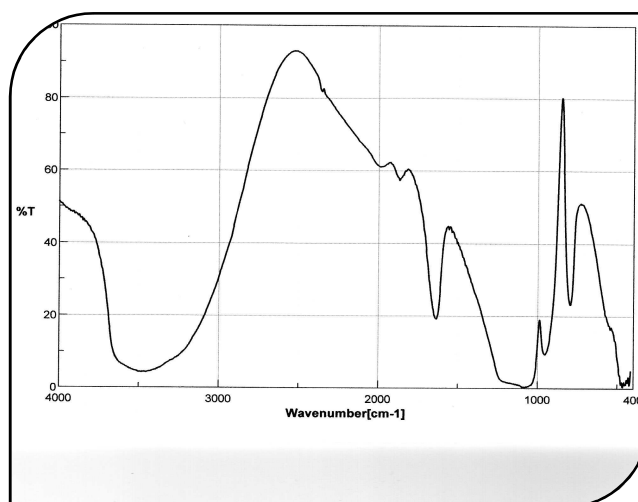
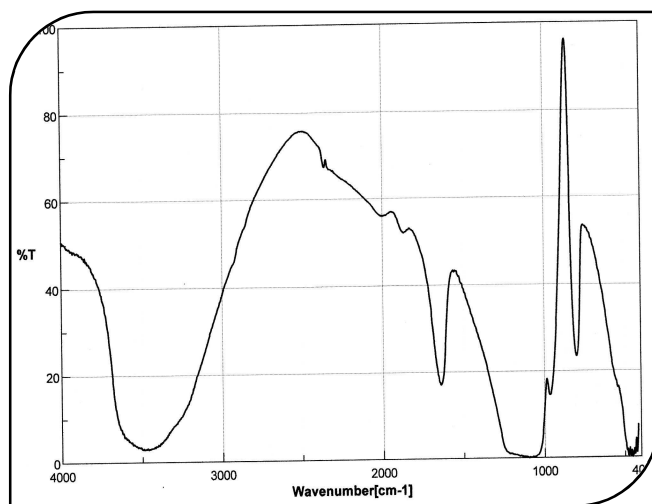


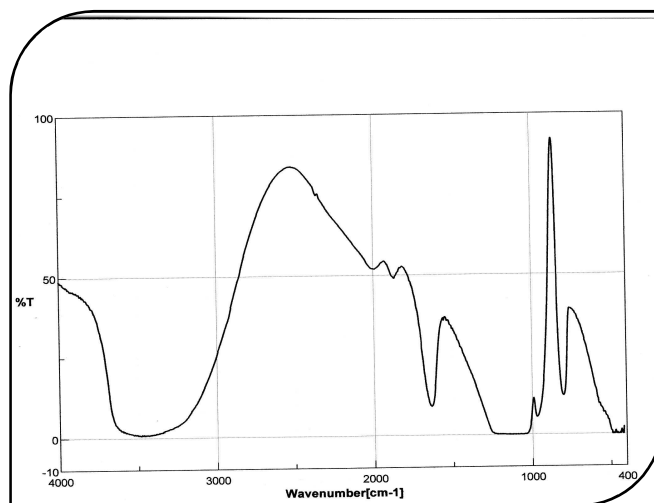
Figure III.31 : Spectre IR de quartz naturel.



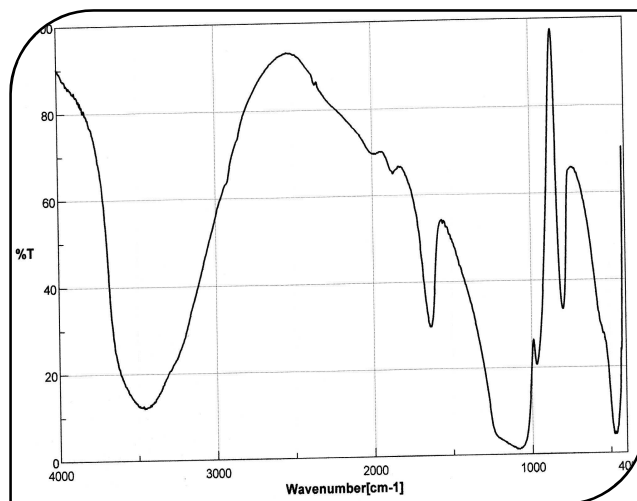
a. pH = 3



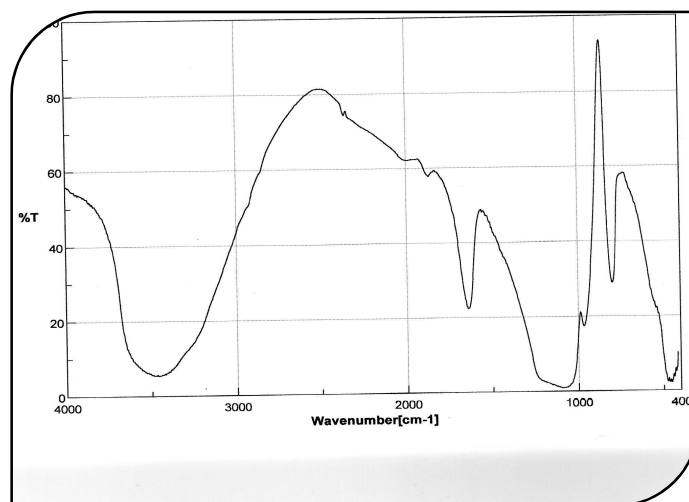
b. pH = 5



c. pH = 5.5



d. pH = 6



e. pH = 7

Figure III.32 : Spectres FTIR des gels de silice préparés à partir du quartz naturel à différents pH.

Les bandes caractéristiques ainsi que leur attribution sont rassemblées dans les tableaux III.12 et III.13.

Tableau III.12 : Fréquences caractéristiques de quartz naturel (Xi Wang et al 2011, Séka Simplicie Kouassi 2011, J. P. Nayak et al 2009, D. Gorman-Lewis et al 2008, R. Chrysafi et al 2007, Sudan K. Parida et al 2006, U.Vijayalakshmi et al 2005, M. Minet Jérôme 2003).

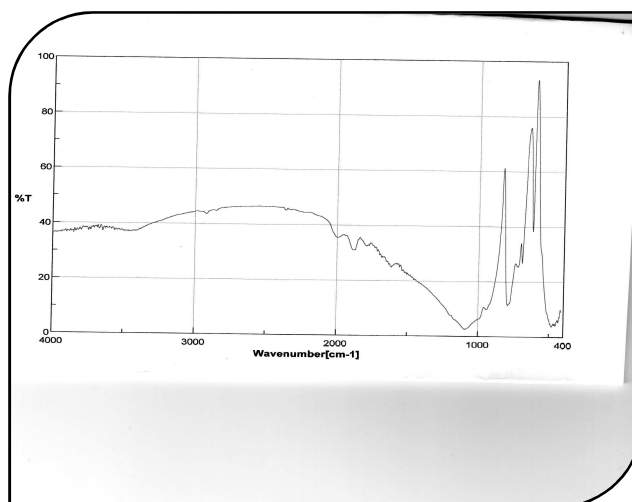
N°	Fréquence de vibration (cm ⁻¹)	Aspect et intensité	Attribution
01	1614	Bande fine et intensité faible	Bande d'absorption associée à la liaison –OH due par une adsorption physique de l'eau sur le quartz
02	850-1200	Bande large et intensité forte	Associées à la vibration d'élongation asymétrique des liaisons Si-O-Si dans le groupement tétraédrique SiO ₄
03	694-810	Bandes fines et intensités fortes	Assignées à la vibration d'élongation symétrique des liaisons Si-O-Si
04	400-550	Bande un peu large et intensité forte	Ces bandes sont associées à une vibration d'élongation de la liaison Si-O-Si du réseau cristallin

Tableau III.13 : Fréquences caractéristiques des gels de silice (Xi Wang et al 2011, Séka Simplicie Kouassi 2011, J. P. Nayak et al 2009, D. Gorman-Lewis et al 2008, R. Chrysafi et al 2007, Sudan K. Parida et al 2006, U.Vijayalakshmi et al 2005, M. Minet Jérôme 2003).

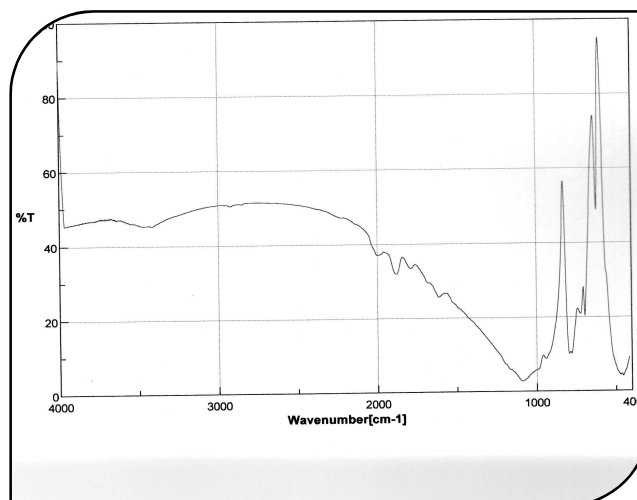
N°	Fréquence de vibration (cm ⁻¹)	Aspect et intensité	Attribution
01	3200-3800	Bande très large d'intensité forte	Correspondant au mode d'élongation de la liaison O-H des silanols Si-OH
02	1614-1872	Bande fine et intensité faible	Bande d'absorption associée à la liaison -OH due par une adsorption physique de l'eau sur les gels
03	850-1200	Bande large et intensité forte	Associées à la vibration d'élongation asymétrique des liaisons Si-O-Si dans le groupement tétraédrique SiO ₄
04	694-810	Bandes fines et intensités fortes	Assignées à la vibration d'élongation symétrique des liaisons Si-O-Si
05	400-550	Bande un peu large et intensité forte	Ces bandes sont associées à une vibration d'élongation en liaison de Si-O-Si du réseau

III.3.2.2. Caractérisation des céramiques poreuses par le FTIR

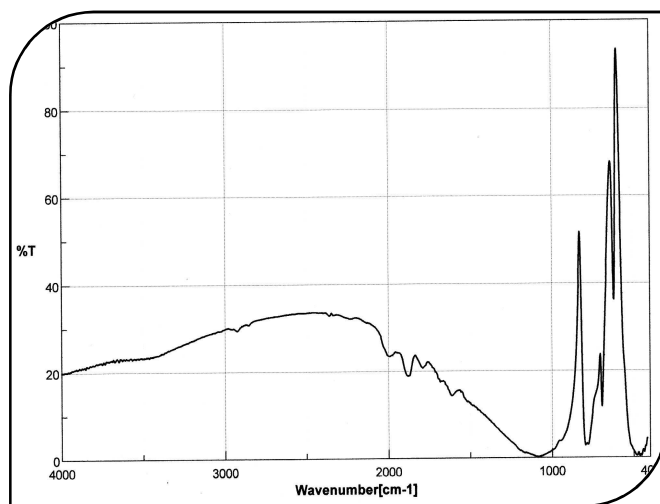
Les spectres obtenus sont présentés sur les figures III.33 (a, b, c, d, e et f).



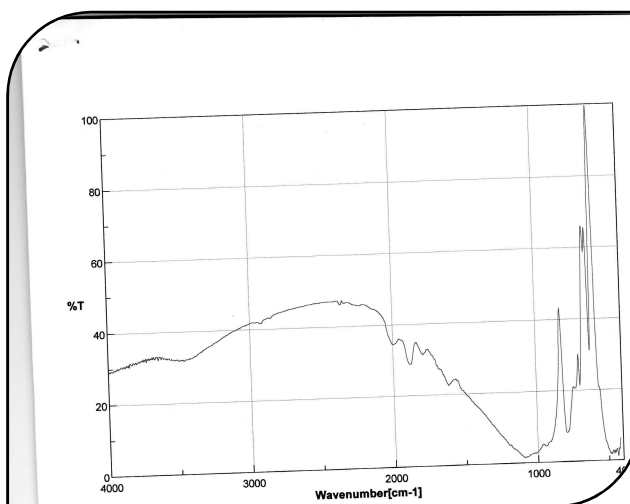
a. 30% polystyrène



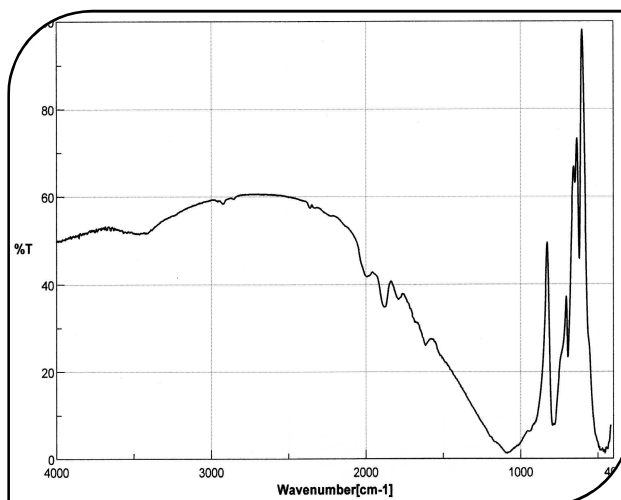
b. 20% polystyrène



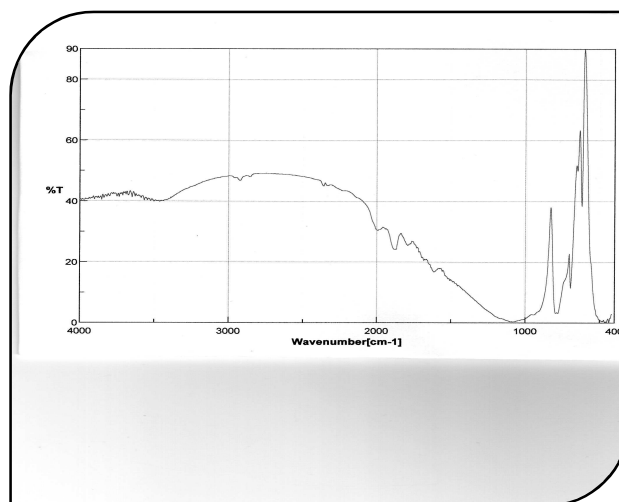
c. 15% polystyrène



d. 30% sciure de bois



e. 20% sciure de bois



f. 15% sciure de bois

Figure III.33 : Les spectres FTIR des céramiques poreuses préparées par le quartz naturel.

Les spectres obtenus sont comparés à celui du matériau préparé uniquement à partir du quartz naturel et de carbonate de calcium avec des proportions 94% et 6% respectivement (Figure III.34)

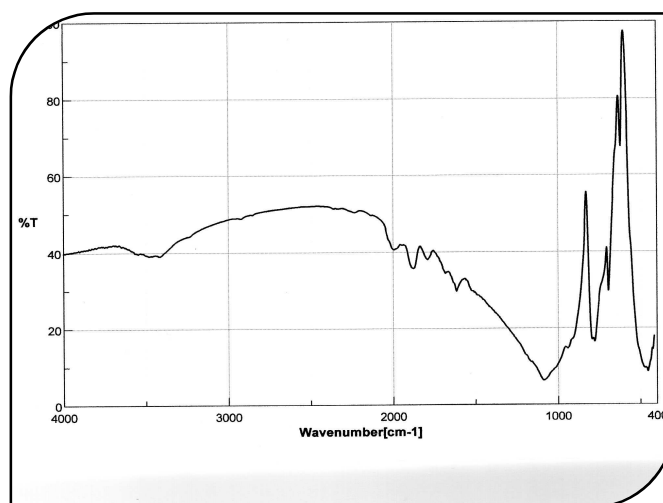


Figure III.34 : Céramique préparé uniquement à partir du quartz naturel et carbonate de calcium

Les bandes caractéristiques ainsi que leur attribution sont rassemblées dans le tableau III.14.

Tableau III.14 : Fréquences caractéristiques des céramiques poreuses (Xi Wang et al 2011, Séka Simplicie Kouassi 2011, J. P. Nayak et al 2009, D. Gorman-Lewis et al 2008, R. Chrysafi et al 2007, Sudan K. Parida et al 2006, U.Vijayalakshmi et al 2005, M. Minet Jérôme 2003).

N°	Fréquence de vibration (cm ⁻¹)	Aspect et intensité	Attribution
01	1614-1872	Bande fine et intensité faible	Bande d'absorption associée à la liaison –OH due par une adsorption physique de l'eau sur les céramiques
02	850-1200	Bande large et intensité forte	Associées à la vibration d'élongation asymétrique des liaisons Si-O-Si dans le groupement tétraédrique SiO ₄
03	694-810	Bandes fines et intensités fortes	Assignées à la vibration d'élongation symétrique des liaisons Si-O-Si
04	619	Bande fine et intensité moyenne	Correspondant au mode d'élongation de la liaison Ca-O.
04	400-550	Bande un peu large et intensité forte	Ces bandes sont associées à une vibration d'élongation de la liaison Si-O-Si du réseau cristallin

III.3.2.3. Etude de l'adsorption de bleu de méthylène par le FTIR

III.3.2.3.1. Spectre FTIR de bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthioninium) est un composé organique dont le nom officiel est 3,7-bis-(diméthylamino) phenazathionium (figure III.35)

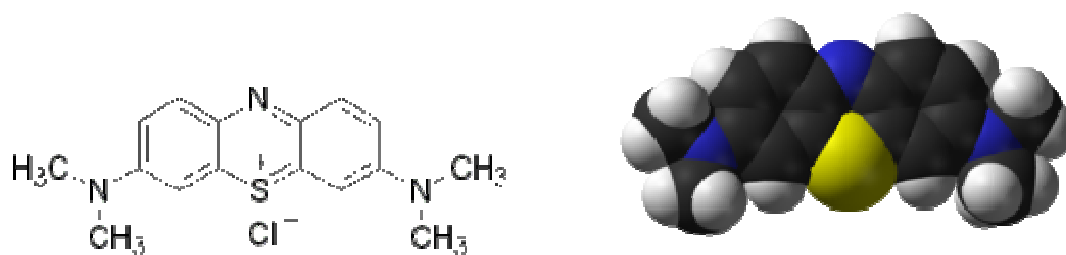


Figure 35 : Bleu de méthylène.

Le spectre obtenu est présenté sur la figure III.36 :

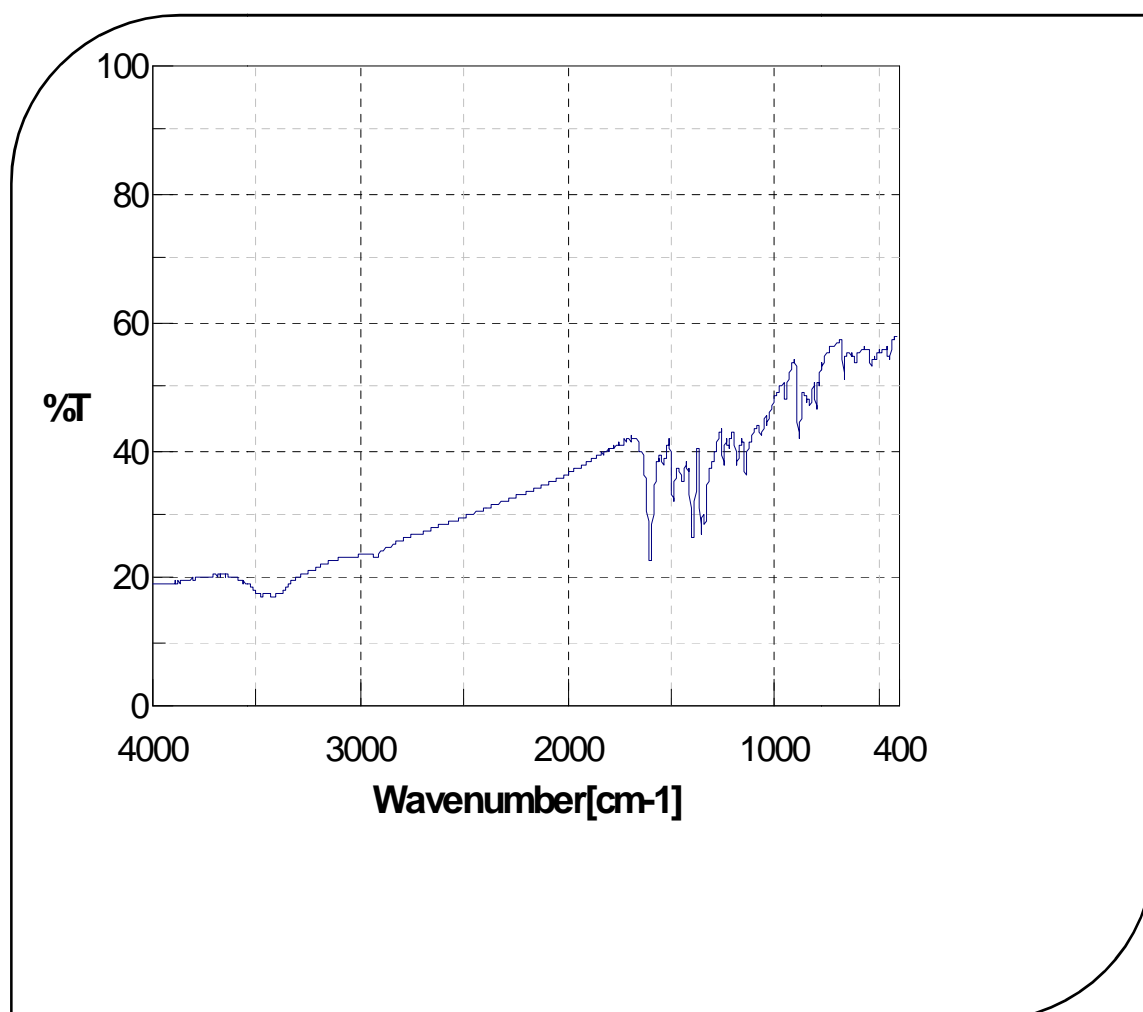


Figure III.36 : Spectre FTIR de bleu de méthylène.

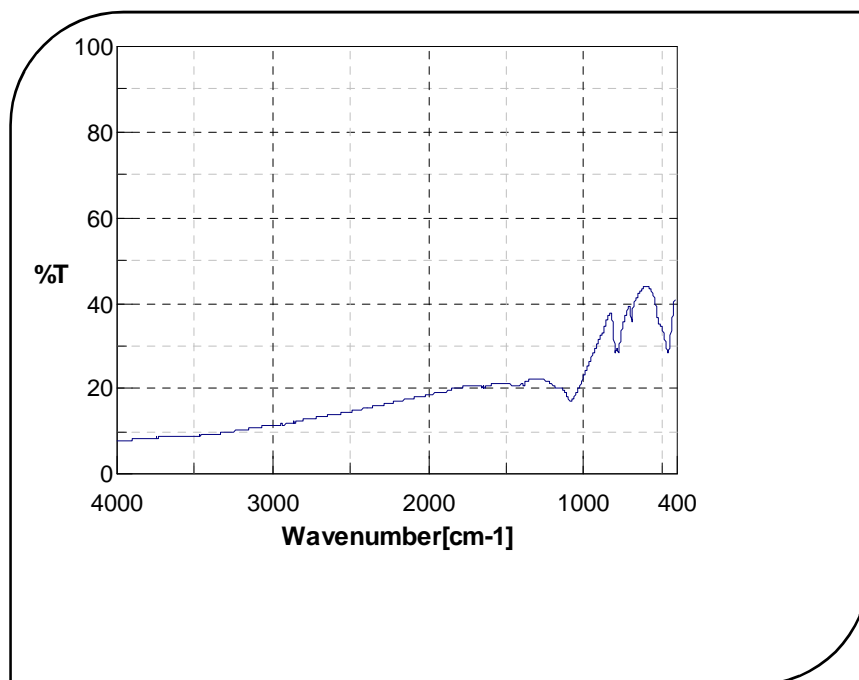
Les bandes caractéristiques ainsi que leur attribution sont rassemblées dans le tableau III.15.

Tableau III.15 : Fréquences caractéristiques de bleu de méthylène (Lahcen Bouna 2012, Donald L. Pavia et al 2001).

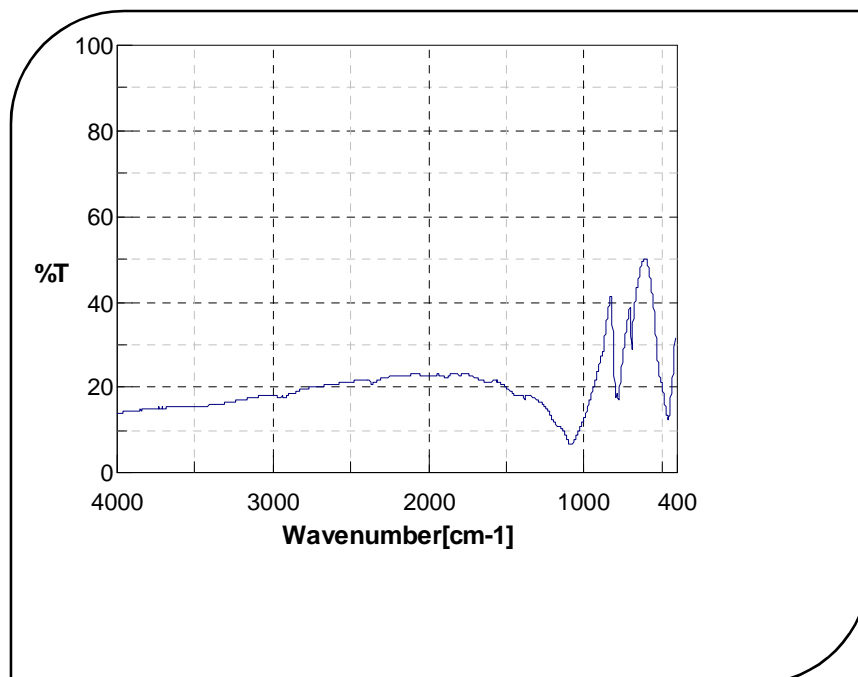
N°	Fréquence de vibration (cm ⁻¹)	Aspect et intensité	Attribution
01	2923-2830	Bande fine et intensité très faible	Attribué aux vibrations de valence asymétriques et symétriques des liaisons C-H des groupements CH ₃
02	1600-1500	Bande fine et intensité faible	Associées à la vibration d'élongation de la liaison C=N. La liaison C=N adsorbe dans le même intervalle de la liaison C=C, mais l'intensité de la liaison C=N est plus intense que de la liaison C=C
04	1300-1446	Bandes fines et intensités faibles	Assignées à la présence des groupes de méthyle
05	1250	Bande fine et intensité faible	Ces bandes sont associées à une vibration d'élongation de la liaison C-N
06	873	Bande fine et intensité faible	Associée à la vibration de déformation de la liaison C-H
07	713	Bande fine et intensité faible	Associée à la vibration d'élongation de la liaison C-S

III.3.2.3.2. Caractérisation par FTIR de l'adsorption de BM sur quartz naturel

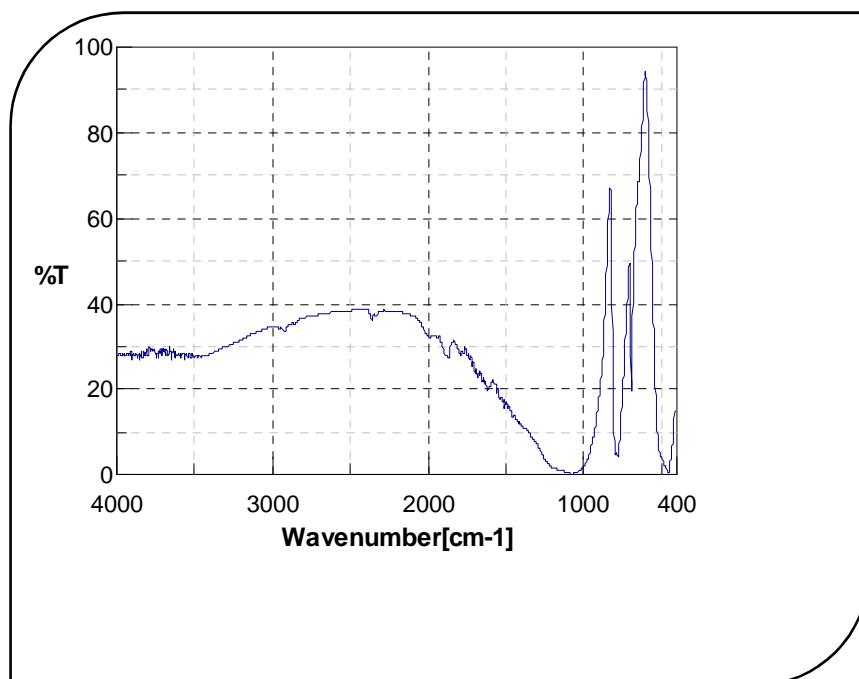
Pour mettre en évidence l'adsorption de BM sur quartz naturel, nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les spectres obtenus à différents temps de contact sont présentés sur les figures III.37 (a, b, c, d et e).



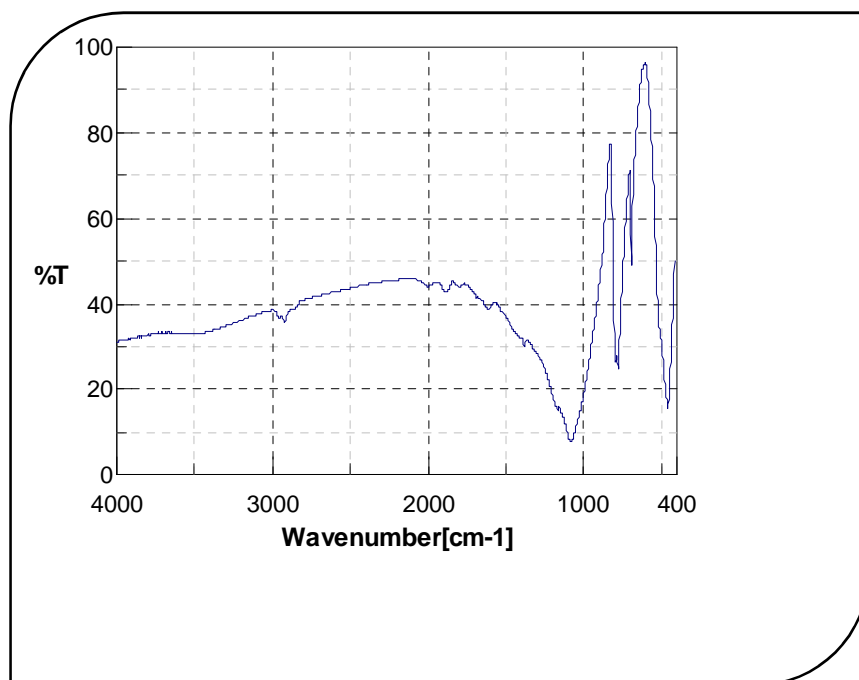
a. à 30min



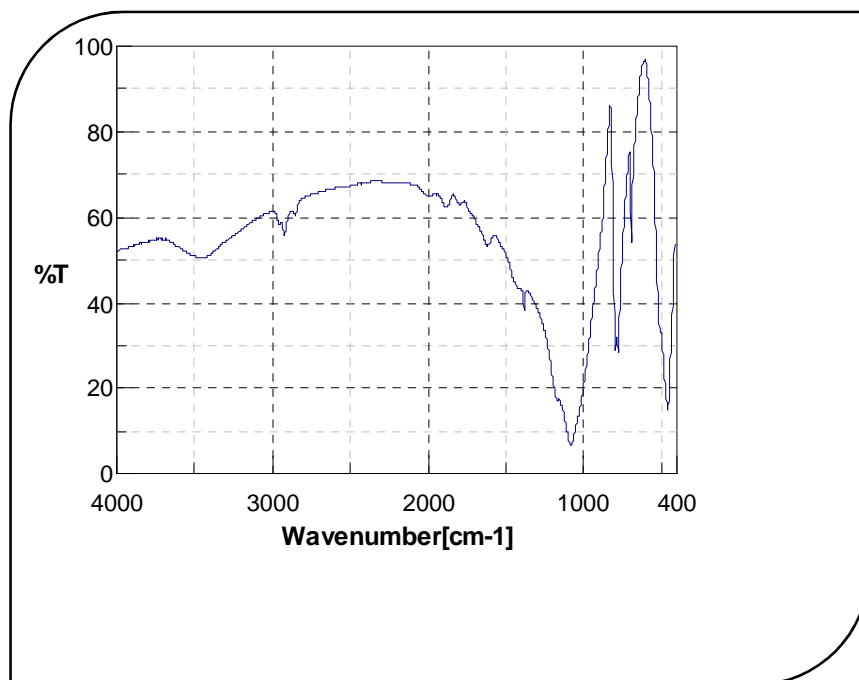
b. à 60 min



c. à 90 min



d. à 120 min



e. à 150 min

Figure III.37 : Spectres FTIR de quartz naturel adsorbé le BM à différents temps.

A partir de ces spectres on remarque que l'intensité des bandes caractéristiques des vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique des groupements CH₃ de bleu de méthylène situées vers 2923 cm⁻¹ et 2830 cm⁻¹ respectivement augmente avec le temps de contact. Ceci est dû à l'accroissement de l'adsorption de ce colorant sur le quartz naturel utilisé dans ce travail.

III.3.3. Caractérisation par microscopie optique

L'utilisation d'un microscope optique est d'une grande importance pour observer la texture des matériaux préparés. Le microscope utilisé est de type Euromex Holland.

III.3.3.1. Caractérisation de quartz par microscope optique

A partir de la photo de quartz observé par ce microscope qui indiquée dans la figure III.38, on remarquant que les particules de quartz naturel sont sous forme des cristaux, et aussi l'exigence des particules des impuretés.

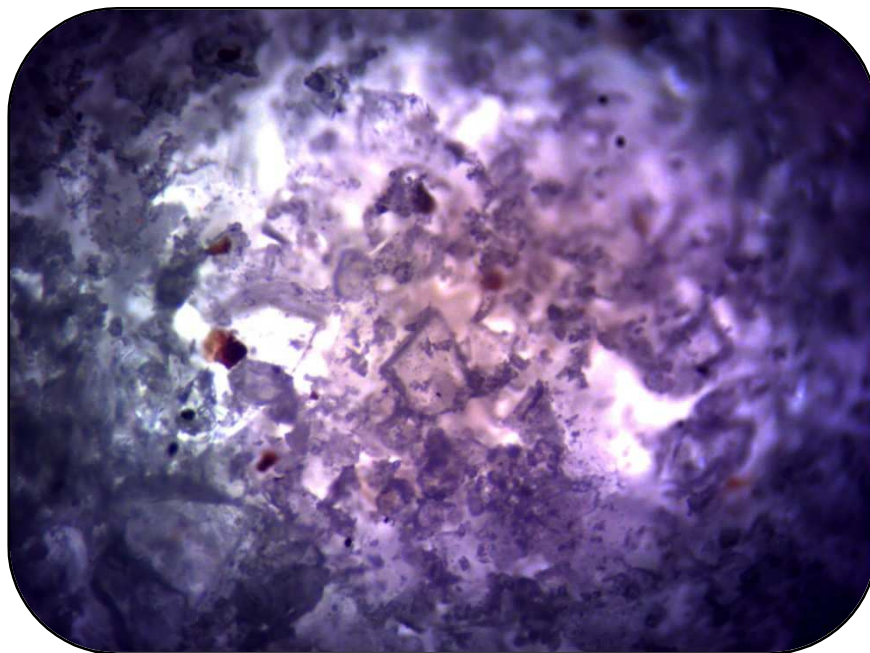
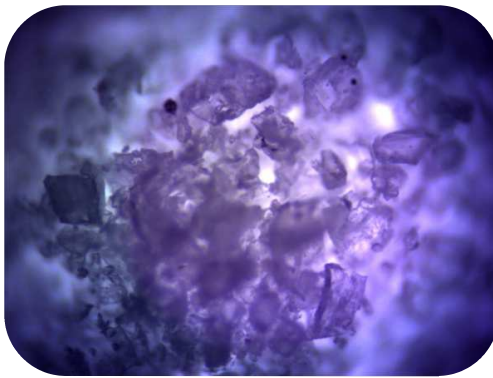


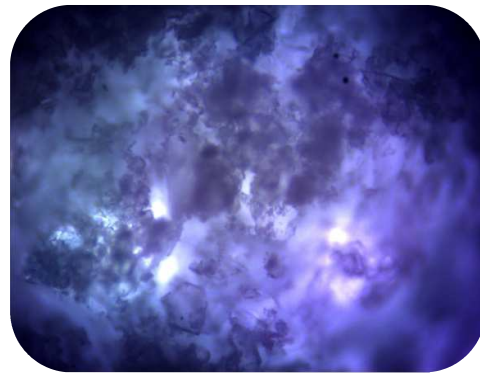
Figure 38 : Photos de quartz observé par le microscope optique (Résolution 100 fois).

III.3.3.2. Caractérisation des gels de silice et des céramiques poreuses par microscopie optique

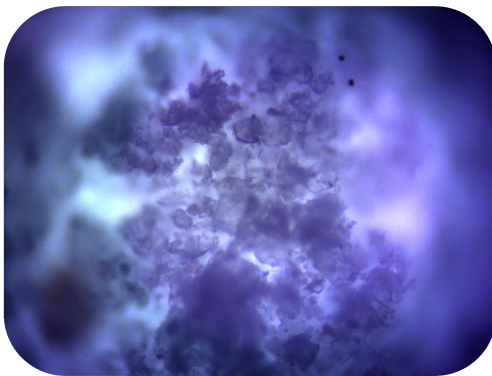
Les figures III.39 a, b, c, d et e, les figures III.40 a, b, c, d, e, f et g de microscope optique montrent les structures internes des gels de silice à différents pH et des céramiques poreuses de différents pourcentages des polymères (polystyrène et sciure de bois) respectivement, la surface des particules de quartz est entourée en phase vitreuse qui a agi en tant que se relier en collage. Les particules entre eux sont obtenues comme dans le modèle structural montré dans la figure III.41 (S. Furuta et al 1993).



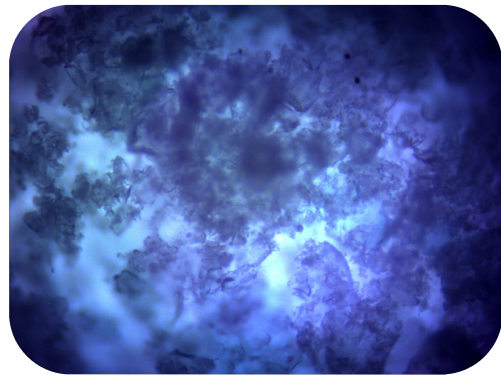
a. pH 3



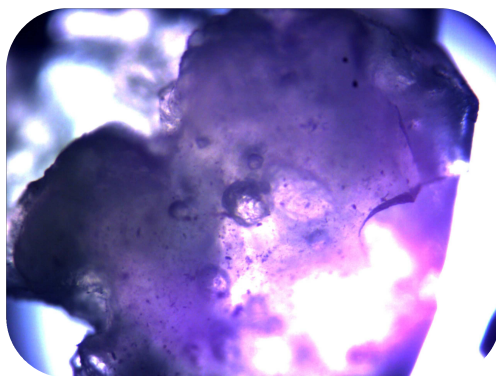
b. pH 5



c. pH 5.5

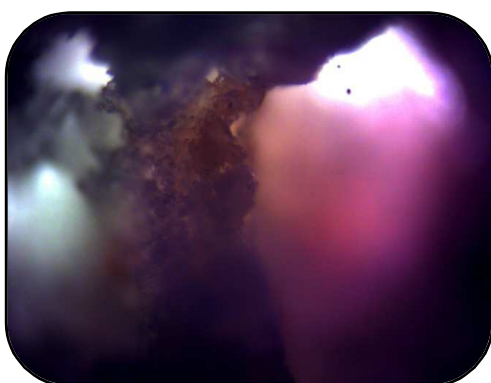


d. pH 6

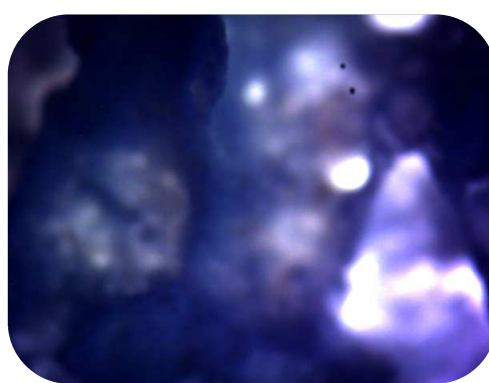


e. pH 7

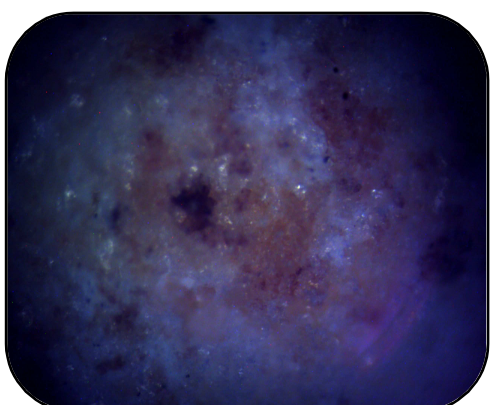
Figure 39 : Photos des gels de silice observés par le microscope optique (Résolution 100 fois).



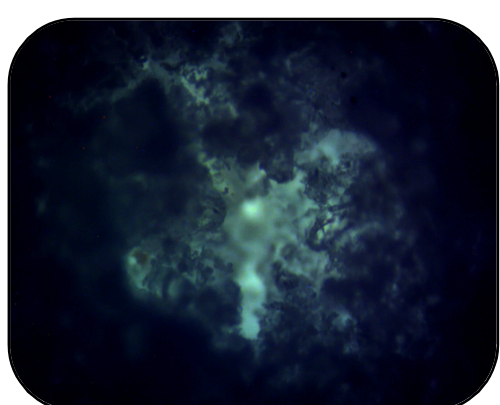
a. 30% de polystyrène



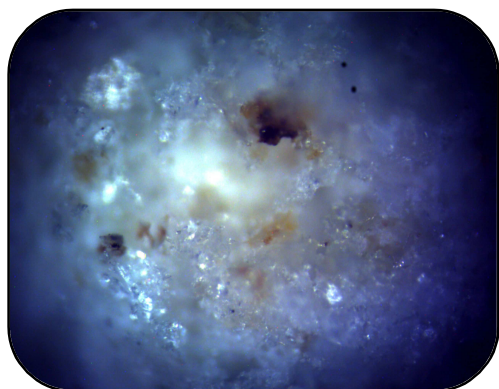
b. 20% de polystyrène



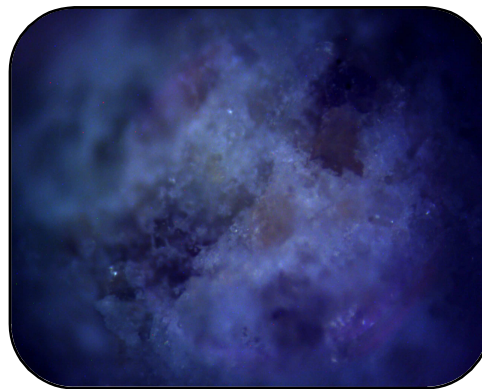
c. 15% de polystyrène



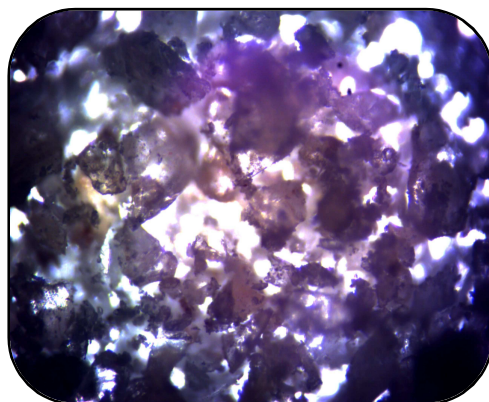
d. 30% de sciure de bois



e. 20% de sciure de bois



f. 15% de sciure de bois



g. 0% de polystyrène ou de sciure de bois

Figure III.40 : Les céramiques poreuses préparées par le quartz naturel (Résolution 100 fois).

Les figures III.40 montrent aussi que l'ajout des polymères organiques influe sur les dimensions des pores des céramiques poreuses préparées. Si la quantité des polymères augmente, les dimensions des pores augmentent.

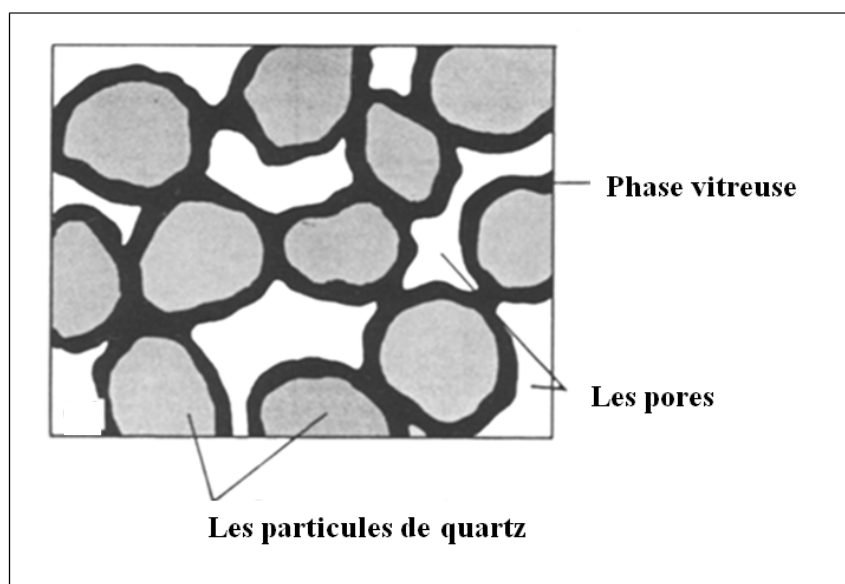


Figure III.41 : Modèle de structure.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était la préparation et la caractérisation des matériaux poreux à partir du quartz naturel provenant de Kaf Besmine par deux méthodes différentes : frittage et sol-gel.

L'essentiel de ce travail peut se résumer dans les points suivants :

1. La préparation de gel de silice à partir du quartz passe par deux étapes : la préparation de silicate de sodium puis la préparation du gel de silice par acidulation du silicate de sodium à l'aide de l'acide chlorhydrique 2M sous agitation ;
2. Les silicates de sodium et les gels de silice obtenus sont sous forme de solides de couleur bleue. Cette coloration provient de la présence de certains oxydes métalliques dans le quartz naturel ;
3. la gélification de gel de silice à $\text{pH} = 7$ est très rapide et que le rendement est élevé. Par contre, pour des valeurs de pH inférieures à 5 et supérieures à 8, la gélification est lente ;
4. Les céramiques poreuses préparées avec une grande quantité des composés organiques forment de larges pores ;
5. Pour déterminer le pouvoir d'adsorption de quartz et des matériaux préparés, on utilise le bleu de méthylène. Le temps d'équilibre pour le quartz naturel est de 150 min et la capacité d'adsorption croit rapidement avec l'augmentation de la concentration initiale en ce colorant ;
6. L'étude des isothermes d'adsorption et la cinétique de quartz naturel indique que le modèle de Dubinin-Radushkovich et le modèle de pseudo-deuxième-ordre respectivement sont les mieux adaptés dans ce travail ;
7. La caractérisation des gels de silice par adsorption à temps d'équilibre relatif au quartz naturel (150 min) montre que les quantités du colorant adsorbées diminuent progressivement avec l'élévation de pH , et la comparaison entre les quantités adsorbées par les gels de silice et le quartz naturel peut être expliqué par le fait que ces matériaux présentent une structure poreuse;
8. La comparaison entre les spectres d'infrarouge de quartz et des gels de silice, montre l'apparition d'une nouvelle bande très large et d'intensité forte entre 3200 et 3800 cm^{-1} qui correspondent au mode d'élongation de la liaison O-H des

silanols. Par contre dans le cas des spectres des céramiques, il y a une nouvelle bande fine d'intensité moyenne à 619 cm^{-1} correspondant au mode d'élongation de la liaison Ca-O ;

9. La caractérisation par FTIR de l'adsorption de BM sur quartz naturel montre que l'intensité des bandes caractéristiques des vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique des groupements CH_3 de bleu de méthylène situées vers 2923 cm^{-1} et 2830 cm^{-1} augmente avec le temps de contact ;
10. Les structures internes des gels de silice et des céramiques poreuses sont composées par des particules de quartz entourées en phase vitreuse ;
11. L'ajout des polymères organiques influe sur les dimensions des pores des céramiques poreuses préparées.

Références bibliographiques

1. A. Bengaddach. Les journées internationales sur les matériaux poreux. Oran du 09 au 10 Mars 2010. Algerie.
2. Adriana P. Vieira, Sirlane A. A. Santana, Cicero W. B. Bezerra, Hildo A. S. Silva, José A. P. Chaves, Julio C. P. Melo, Edson C. Silva Filho, Claudia Airoidi. Removal of textile dyes from aqueous solution by babassu coconut epicarp (*Orbignya speciosa*). *Chemical Engineering Journal* 173 (2011) 334-340.
3. A. Gürses, Ç. Doğan, M. Yalçın, M. Açıkyıldız, R. Bayrak, S. Karaca. The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *Journal of Hazardous Materials B131* (2006) 217-228.
4. Alain Cornet, Françoise Hlawka. Propriétés et comportements des matériaux : Du microscopique au macroscopique. Ellipses Edition Marketing. Paris. 2003. p. 154-155.
5. Ali Sdiri, Teruo Higashi, Samir Bouaziz, Mourad Benzina. Synthesis and characterization of silica gel from siliceous sands of southern Tunisia. *Arabian Journal of Chemistry* (2010). doi: 10. 1016.
6. Amina A. Attia, Wafaa E. Rashwan, Soheir A. Khedr. Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment. *Dyes and Pigments* 69 (2006). 128-136.
7. Asmaa Bennani Karim, Badia Mounir, Mohsine Hachkar, Mina Bakasse, Abdelghani Yaacoubi. Elimination du colorant basique Bleu de méthylène en solution aqueuse par l'argile de Safi. *Journal of water science*. Vol. 23, n°4. 2010. p 375-388.
8. B. Bestani, N. Bendedouche, B. Benstaali, M. Belhakem, A. Addou. Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. *Bioresource Technology* 99 (2008). p 8441-8444.
9. Benoît Naitali. Elaboration, caractérisation et modélisation de matériaux poreux. Influence de la structure poreuse sur la conductivité thermique effective. Thèse pour obtenir le grade de docteur de l'université de Limoges. 24 November 2006. p 54.
10. B. H. Hameed, A. A. Ahmed, N. Aziz. Adsorption of reactive dye on palm-oil industry waste: Equilibrium, kinetic and thermodynamic. *Desalination* 250 (2009) 215-224.

11. B. H. Hameed, A. T. M. Din, A. L. Ahmad. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon. Malaysia. 2006.
12. C. H. Giles, D. Smith. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. V. Theoretical. Journal of Colloid and Interface Science. Volume 47. Issue 3. June 1974. p 755-765.
13. Chongrak Kaewprasisit, Eric Hequet, Noureddine Abidi, Jean Paul Gourlot. Quality measurements: Application of methylene blue adsorption to cotton fiber specific surface. Area Measurement: Part I. Methodology. The Journal of Cotton Science 2: 164-173 (1998).
14. C. Jeffrey Brinker. Porous inorganic materials. Current Opinion in Solid State Materials Science. 1996. USA.
15. C. K. Jain, M. K. Sharma. Adsorption of cadmium on bed sediments of river hind on: Adsorption models and kinetics. Water, Air, and Soil Pollution 137: 1-19. 2002.
16. Damien Gendron. Etude numérique et expérimentale du frittage à l'échelle du grain. Thèse de doctorat. 2001. p 11.
17. D. Gorman-Lewis, S. Skanthakumar, M. P. Jensen, S. Mekki, K. L. Nagy, L. Soderholm. FTIR characterization of amorphous uranyl-silicates. Chemical Geology 253 (2008) 136-140.
18. Didier Bernache-Assollant, Jean-Pierre Bonnet. Frittage : aspects physico-chimiques – Partie 1 : frittage en phase solide. AF6620. 10 juil 2005.
19. Donald A. Ac Quarrie, John D. Simon. Chimie physique: Approche moléculaire. 2^e cycle. Paris. 2000. p 1363-1365.
20. Donald L. Pavia, Gary M. Lampman, George S. Kriz. Introduction to spectroscopy. Third Edition. USA. 2001. p 13-82.
21. E. Fernaudez Ibanez. Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous. Thèse de doctorat. Université de Neuchâtel. 2002.
22. Eric Felder. Techniques de l'ingénieur, Génie mécanique : Travail des matériaux assemblage. Paris. 2000. p BM7290-9-12.
23. Erol Alver, Aysegül Ü. Metin. Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies. Chemical Engineering Journal 200-202 (2012) 59-67.
24. Erwan Gérard. Elaboration et caractérisation de matrices hydroxydes double lamellaires macroporeuses. Thèse de doctorat. 2006. p 182.

25. Fadi Al Mardini. Etude de l'adsorption du pesticide bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Mémoire pour l'obtention du grade de docteur de l'université de Poitiers. 2008.
26. F. J.-M. Haussonne. Céramique pour composants électroniques. Techniques de l'ingénieur. E1820-2, 1968.
27. Francis Rouessac, Annich Rouessac. Analyse chimique : Méthodes et techniques instrumentales modernes. 6^e édition. Paris. 2004. p 175.
28. Françaises Rouquerol, Laurent Luciani, Philip Llewellyn, Renand Denoyel, Jean Rouquerol. Techniques de l'ingénieur, Analyse et caractérisation : Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. Paris. 2003. p 1050-7.
29. Frédéric Thibault-Starzyk. Les matériaux micro et mésoporeux : Caractérisation, EDP Sciences. France. 2004.
30. Gary Wulfsberg. Chimie inorganique : Théories et applications. Edition DUNOD. Paris. 2002. p 838.
31. G. Cizeron. Le frittage sous son aspect physico-chimique, paru dans : Extrait de l'industrie céramique. 1973.
32. Gilbert Fantozzi, Jean-Claude Niepce, Ginllaume Bennefont. Les céramiques industrielles : Propriétés, mise en forme et applications. Edition DUNOD. Paris. 2013. p.3.
33. Hawaiah Imam Maaraf, Bassim H. Hameed, Abdullatif Ahmed. Adsorption Isotherms for phenol onto activated carbon. AJChE 2004. Vol 4. No 1. p 70-76.
34. Hwa-Young Kang, Sang-Sook Park, Yu-Sup Rim. Preparation of activated carbon from paper mill sludge by KOH-activation. Korean J. Chem. Eng. 23(6). 2006. p 948-953.
35. Jacques Barbe. Chimie minérale raisonné. Edition de Santé. Paris. 1996. p 246-250.
36. Jaques Besson, Noëlle Billon, Sabine Cantournet, Yvan Chastel, Anne-Françoise Gourgues-Lorenzon, Jean-Marc Haudin, Bernard Monasse, Loeiz Nazé. Matériaux pour l'ingénieur. Edition Mines. Paris. 2006. p 81-82.
37. J. C. Igwel, A. A. Abia. Adsorption isotherm studies of Cd(II), Pb(II) and Zn(II) ions bioremediation from aqueous solution using unmodified and EDTA-modified maize cob. ECLETICA Quimica. Volume 32, n°1. 2007.
38. J. Dejou. Les céramiques. Société Francophone de Biomatériaux Dentaires. 2010.

39. Jean Charpin, Bernard Rasneur. Techniques de l'ingénieur, Analyse et caractérisation : Caractérisation de la texture poreuse des matériaux. Volume TA1. Paris. 2009. p 1050-3-4.
40. Jean-Luk Martin, Amard George. Traité des Matériaux 3 : Caractérisation expérimentale des matériaux II. Première édition. Lausanne. 1998.
41. Jean Protas. Diffraction des rayonnements : Introduction au concept et méthodes. Edition DUNOD. Paris. 1999. p 5-6
42. J.-F. Gouyet. Physique et structures fractales. Edition Massan. Paris. 1992. p 107-108.
43. J. P. Nayak, J. Bera. Preparation of silica aerogel by ambient pressure drying process using rice husk ash as raw material. Trans. Ind. Ceram. Soc. Vol 68(2) 1-4. 2009.
44. Karaali Ahcène. Etude et caractérisation de la liaison céramique-métal sur des alliages base Co-Cr (+W). Thèse de doctorat. Constantine. 2005. p 13-14.
45. Khalid Bouabid, Hassan Kirou, Abderrazzak Boutramane. Le procédé solution-gélification (sol-gel). Agadir. 2012.
46. Lahcen Bouna. Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂, en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux. Thèse en vue de l'obtention de doctorat de l'université de Toulouse. 2012.
47. Laura Sigg, Philippe Behra, Werner Stumm. Chimie des milieux aquatique : Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. 3^{ème} édition. Paris. 2000. P 245-246.
48. Lian-Ming Sun, Francis Meunier. Techniques de l'ingénieur, Traité génie des procédés, Adsorption : Aspects théoriques. Paris. 2003. p J2730-3-4.
49. Maged Iskander, Samer Sadek, Louis Ge. Geotechnical properties of silica gels. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2010. p 85-115.
50. Maurice Bernard. Cours de chimie minérale. Deuxième édition. Paris. 1994. p 241.
51. M. Auta, B. H. Hameed. Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of acid blue 25 dye. Chemical Engineering Journal 171 (2011) 502-509.

52. M. Belmouden. Contribution a l'étude de l'adsorption de deux familles de polluants organiques sur charbons actifs et sols. Thèse de doctorat. Faculté des sciences d'Agadir. 2000.
53. M. Besbes, N. Fakhfakh, M. Benzina. Batch adsorption of methylene blue on silica gel obtained from Tunisian Sand. Journal de la société chimique de Tunisie. 2007. p 41-52.
54. M. Besbes, N. Fakhfakh, M. Benzina. Characterization of silica gel prepared by using sol-gel process. Physics Procedia 2 (2009) 1087-1095.
55. Mehmet Doğan, Yasemin Özdemir, Mahir Alkan. Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. Dyes and Pigments 75 (2007) 701-713.
56. Michel Demange. Les minéraux des roches : Caractères optiques – composition chimique – Gisements. Edition MINES PARIS Paristech. France. 2009. p 18-19.
57. Michel Dupeux. Sciences des matériaux. Nouveau tirage corrigé. Paris. 2005. p 1-2.
58. Michel Lavalon, Christian Lenotre. Les céramiques industrielles : Applications industrielles et développements potentiels dans les Alpes-Maritimes. Réalisée par le CARMA. 1999. P 4.
59. M. Minet Jérôme. Synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydratés hybrides. Thèse présentée pour obtenir le grade de docteur ès sciences de l'université. Paris XI. Orsay. 2003.
60. Mohammed A. Al-Anber. Removal of high-level Fe^{3+} from aqueous solution using natural inorganic materials: Bentonite (NB) and quartz (NQ). Journal homepage. Jordan. 2010. 250. p 886-888.
61. Mohammed Abdelbassat Slasli. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches thermique et expérimentale. Physicien diplômé de l'université de Namur pour l'obtention du grade de docteur ès Sciences Chimie-Physique. 2002.
62. Mohd Azmier Ahmad, Nazira Khabibor Rahman. Equilibrium, kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon. Chemical Engineering Journal 170 (2011) 154-161.
63. Monique Tohoué Tognonvi. Physico-chimie de la gélification du silicate de sodium en milieu basique. Mémoire pour l'obtention du grade de docteur. Université de Limoges. 2009. p 17.

64. Mourad Makhoulouf, T. Ali-Dahmane, F. Villières, R. Hamacha, A. Bengueddach. Effet de greffage d'un organosilane sur les matériaux de type MCM-48 et Ti-MCM-48. France. Revue Sciences Technologies et Développement-ANDRU-(2007)-N°1-219-228.
65. M. Ono, K. Yoshii, T. Kuroki, N. Yamasaki, S. Tsunemitsu, G. Bignall. Development of porous silica production by hydrothermal method. High Pressure Reserch. 2001. Vol 20. p 307-310.
66. Nadia Toumi, Rachida Hamacha, Franciseo Di Renzo, Abdel Kader Bengueddach. Obtention d'une forme hydrogen de zéolite ZSM-5 et MCM-41 et leur application comme catalyseurs acides non polluants. 2IWH 2007. Ghardaïa. Algeria.
67. Nagarethinam Kannan, Mariappan Meenakshisundaram. Adsorption of congo red on various activated carbons a comparative study. 2002 Kluwer Academic Publishers. Printed in the Netherlands. Water, Air, and Soil Pollution 138: 289-305. 2002.
68. Naima Gherbi. Etude expérimentale et identification de processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Mémoire pour l'obtention du doctorat En sciences en genie des precedes. Algérie. 2008.
69. Noureddine Barka. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Mémoire pour obtenir un grade de docteur ès sciences. Agadir. 2008.
70. Paul Depovere. La classification périodique des éléments : La merveille fondamentale de l'univers. Deuxième édition. Belgique. 2002. p 85.
71. Peter Atkins, Julio De Paula. Chimie physique. 8^e édition. Bruxelles. 2008. p 918-920.
72. Perfex. Le microscope en général. Mentions légales. 2012.
73. P. Ferrand. Le silicium nanoporeux : microstruturation diélectrique et application aux structures photoniques avancées. EDP Sciences. France. 2002. p 15-17.
74. Philippe Boch. Matériaux et processus céramiques. Paris. 2001. p 120.
75. R. Chrysafi, Th. Perraki, G. Kakali. Sol-gel preparation of 2CaO.SiO₂. Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 1707-1710.
76. René Poilblanc, François Crasnier. Spectroscopies infrarouge et Raman. Edition EDP Sciences. Frances. 2006. p 505.

77. Sandrine Dourdain. Caractérisation structurale, poreuse et mécanique de films minces de silice mésoporeux : Influence de la fonctionnalisation. Thèse de doctorat. France. 2006.
78. Savita R. Kamath and Andrew Proctor. Silica gel from rice hull ash: Preparation and characterization. *Cereal Chem* 75(4): 484-487. 1998 American Association of Cereal Chemists, Inc.
79. Séka Simplicie Kouassi. Etude de la dissolution d'un réseau silicaté en présence d'une solution alcaline. Mémoire pour obtenir le grade de docteur. Abidjan. 2011.
80. Serge Etienne, David Larent, Emilie Gaudry, Philippe Lagrange Julian Ledieu, Jean Steinmetz. *Les matériaux de A à Z*. Edition DUNOD. Paris. 2008.
81. Serge Ilunga Ngoy. Production d'un sable poreux utilise dans le traitement des eaux. Mémoire présenté et défendu en vue de l'obtention du licencié en sciences. Université Pédagogique Nationale-Licence. 2010.
82. S. Furuta, H. Nakao, H. Katsaki. Preparation of porous ceramics from industrial waste silica mineral. *Journal of Materials Science Letters* 12 (1993) 286-287.
83. Sophie Ringuette. Etude des Triglycérides et leurs mélanges par calorimétrie et diffraction des rayons X. Mémoire présenté pour l'obtention du grade de maitre ès sciences. Canada. 1999. p 40-41.
84. Sudan K. Parida, Sukalyan Dash, Sabita Patel, B. K. Mishra. Adsorption of organic molecules on silica surface. *Advences in Colloid and Interface Science* 121 (2006) 77-110.
85. Taissire Benamor. Synthèse et caractérisation de silices mésoporeuses hydrophobes à porosité contrôlée. Thèse présentée en vue de l'obtention du grade de docteur de l'université de Haute Alsace. 16 décembre 2011.
86. Terezinha E. M. de Carvalho, Denise A. Fungaro, Carina P. Magdalena, Patricia Cunico. Adsorption of indigo carmine from aqueous solution using coal fly ash and zeolite from fly ash. *J Radioanal Nucl Chem* (2011) 289: 617-626.
87. U. Vijayalakshmi, A. Balamurganand S. Rajeswari. Synthesis and characterization of porous silica gels for biomedical applications. *Trends Biomater. Artif Organs*, Vol 18(2). January 2005. p 103.
88. V. J. Inglezakis, S. G. Pouloupoulos. Adsorption, Ion exchange and catalysis: Design of operations and environmental applications. Volume 3. Elsevier 23 Août 2006- 614 pages.

89. Wilfried Kurz, Jean P. Mercier, Gerald Zambelli. *Traité des matériaux 1 : Introduction à la science des matériaux*. Deuxième édition. Suisse. 1991. p 1-2
90. William F. Smith. *Principals of materials science and engineering*. Third edition. North America. 1996. p 600.
91. W. Trabelsi, M. Benzina, S. Bouaziz. Physico-chemical characterisation of the Douiret Sand (Southern Tunisia): Valorisation for the production of silica gel. 2009.
92. Xi Wang, Qiyang Chen, Huiping Hu, Zhoulun Yin. Solubility and dissolution kinetics of quartz in $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ system at 25°C . *Hydrometallurgy* 107 (2011) 22-28.
93. Zohre Shahryari, Ataallah Soltani Goharrizi, Mehdi Azadi. Experimental study of methylene blue adsorption from aqueous solutions onto carbon nanotubes. *International Journal of Water Resources and Environmental Engineering* Vol. 2(2). p 016-028. March 2010.

Résumé

Les matériaux poreux sont largement utilisés dans le domaine de l'industrie tel que les filtres adsorbants, les supports catalytiques et les applications biochimiques. Ce travail concerne la préparation et la caractérisation des matériaux poreux à partir du quartz naturel provient de Kaf Besmine (Oum El Bouaghi). Dans cette étude, nous avons préparé des matériaux poreux par deux méthodes différentes, sol-gel et frittage. L'adsorption du bleu de méthylène sur le quartz naturel est bien vérifiée par l'isotherme de Dubinin-Radushkovich. La quantité de colorant adsorbée par les gels de silice est supérieure à celle de quartz naturel, ceci peut être expliqué par le fait que ces matériaux présentent une structure poreuse. Les quantités du colorant adsorbées diminuent progressivement avec l'élévation de pH avec lequel ont été préparés ces gels. L'ajout des polymères organiques influe considérablement sur les dimensions des pores des céramiques poreuses préparées. Le quartz naturel et les matériaux poreux obtenus sont caractérisés par la spectroscopie Infrarouge (FTIR) et microscopie optique (MO).

Mots clés : Matériaux poreux ; quartz naturel ; sol-gel ; frittage ; adsorption ; FTIR ; MO.

Abstract

Porous materials have been widely used in industrial fields such as filters, catalyst supports and biochemical applications. This work relates to the preparation and the characterization of porous materials starting from natural quartz comes from Kaf Besmine (Oum El Bouaghi). In this study, we prepared porous materials by two different methods, sol-gel process and sintering. The adsorption of the methylene blue on natural quartz is well checked by the isotherm of Dubinin-Radushkovich. The quantity of dye adsorbed by silica gels is higher than that of natural quartz; this can be explained by the fact that these materials have a porous structure. The quantities of the dye adsorbed decrease gradually with the rise in pH with which this gel was prepared. The addition of organic polymers influences considerably dimensions of the pores of prepared porous ceramics. Natural quartz and the porous materials obtained are characterized by the Infrared spectroscopy (FTIR) and optical microscopy (MO).

Keywords: Porous materials; natural quartz; sol-gel process; sintering; adsorption; FTIR; MO.

ملخص

المواد المسامية كثيرة الاستعمال في المجال الصناعي كالمرشحات, مساندات المحفزات و تطبيقات كيميائية حيوية. يتعلق هذا العمل بتحضير وتوصيف مواد مسامية من الكوارتز الطبيعي الوارد من كاف بسمين (أم البواقي). في هذا العمل, قمنا بتحضير المواد المسامية بطريقتين مختلفتين سائل-هلام و التليد. تم التحقق من امتزاز أزرق الميثيلين على الكوارتز الطبيعي من قبل متساوي درجة حرارة دوبينارادوشكفيتش. إن كمية الصبغ التي تم امتزازها من قبل هلام السيليكا أكبر من الكوارتز الطبيعي, و هذا ما يوضح في الحقيقة بأن هذه المواد تملك تركيبة مسامية. كميات الصبغ الممتازة تتناقص تدريجيا مع ارتفاع pH الذي به هيا هذا الهلام. إن إضافة البوليميرات العضوية تؤثر كثيرا على أبعاد مسامات السيراميك المسامي المحضر. تم توصيف الكوارتز الطبيعي و المواد المسامية المكتسبة بمطيافية الاهتزاز في مجال الأشعة تحت الحمراء FTIR و المجهر البصري MO.

الكلمات المفتاحية: المواد المسامية, الكوارتز الطبيعي, سائل-هلام, التليد, الامتزاز, FTIR, MO.