

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 SCIENCES DE LA NATURE ET DE
LA VIE

DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE

THESE

Présentée en vue de l'obtention
DU DOCTORAT SCIENCES
EN CHIMIE DES MATERIAUX

Présentée par
MECHERI GHANIA

Titre de la thèse

Préparation et caractérisation des
matériaux poreux à partir d'un sable
siliceux de la région d'El -Oued «Algérie»

Devant le jury

Mr. Gherraf Noureddine	Professeur, Université O.E.B	Président
Mr. Hafsi Saïd	Professeur, Université O.E.B	Directeur de Thèse
Mr. Ouahrani Mohammed Rida	Professeur, Université El Oued	Examineur
Mr.Hazourli Abdelkrim	MCA, Université O.E.B	Examineur
Mr.Laouini Salah Eddine	MCA, Université El Oued	Examineur
Mr.Abidi Abdenabi	MCA, Université Annaba	Examineur

Année Universitaire : 2019-2020

Je tien à dédier mon travail à ;

A la mémoire de :

Mon père...

Mon frère..., qui ont été toujours dans mon esprit et dans mon cœur, que «DIEU» le miséricordieux ;

A ma très chère mère ... qui ma soutenu tout au long de mes études, Merci d'être toujours à coté de moi par ta présence, par ton amour et ta tendresse ;

Ainsi que ;

Mes frères...

Mes sœurs...

A toute ma famille...

Et à toi qui lit ce manuscrit...



Ghania

MECHERI



Remerciements

En premier lieu, je remercie le «DIEU» pour m'avoir donné la force et la patience nécessaires pour accomplir ce travail.

*L'ensemble des travaux présentés dans ce manuscrit a été effectuée au laboratoire de Chimie Appliquée et Technologie des Matériaux **LCATM** associé à l'Université Larbi Ben M'Hidi, Oum El Bouaghi.*

*Je tien, tout d'abord, à remercier mon directeur de thèse, **Monsieur Said HAFSI**, Professeur à l'Université Larbi Ben M'Hidi Oum El Bouaghi, qui m'a encadrée et permise d'accomplir ce travail. Je le remercie de ses compétences scientifiques qui ont permis d'orienter et de diriger ce travail avec beaucoup d'intérêt et de patience, de ses précieuses remarques et de ses encouragements durant ces années.*

*J'adresse un remerciement tout particulier à **Monsieur Nourredine GHERRAF**, Professeur à l'Université Larbi Ben M'Hidi Oum El Bouaghi, pour m'avoir fait le plaisir de présider la soutenance, ainsi que pour son aide précieuse il a toujours me soutenir dans les moments les plus difficiles.*

*Je veux exprimer ma gratitude aux enseignants ; **Monsieur Mohammed Rida OUAHRANI** Professeur à l'Université d'El Oued, les Maitres de conférences : **Monsieur Salah Eddine LAOUINI** à l'Université d'El Oued, **Monsieur Abdenabi ABIDI** à l'Université Annaba, pour avoir acceptés de participer au jury de thèse, je les remercie pour le temps qu'ils ont passé à la lecture de mon manuscrit et pour l'évaluation qu'ils en ont faite.*

*Je remercie également **Monsieur Abdelkrim HAZOURLI** Maitre de conférence à l'Université d'Oum El Bouaghi pour avoir accepté d'être examinateur de ce travail et de le juger, je lui témoigne toute ma gratitude pour sa gentillesse et ses conseils lors de la réalisation de ce travail.*

*J'exprime mes plus sincères remerciements aux ingénieures, M^{eme} Safia laboratoire de chimie appliquée et technologie des matériaux **LCATM** et M^{eme} Nadia **GHERRAF** laboratoire des composants actifs et matériaux **LCAM** à l'Université d'Oum El Bouaghi pour l'aide qu'elles m'apportées au cours des expériences et de caractérisation.*

Je n'oublie pas de présenter mes remerciements à tous ce qui a contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Merci à tous

SOMMAIRE

Liste des figures	I
Liste des tableaux.....	VI
Introduction générale	2

CHAPITRE I

LES MATERIAUX POREUX

I.1. Introduction	5
I.2. Définition.....	5
I.3. Paramètres géométriques caractérisant un poreux	6
1. Les différents types d'isothermes selon IUPAC	7
I.4. Les principaux types des matériaux poreux	8
I.4.1. Les charbons actifs	8
1.4.1.1. Le charbon actif et l'adsorption	9
1.4.1.2. Préparation d'un charbon actif.....	10
1.4.1.2.1. La carbonisation.....	11
1.4.1.2.2. L'activation	11
I.4.2. Les zéolithes	14
I.4.2.1. Structure des zéolithes	15
I.4.2.2. Méthode de Synthèse.....	16
I.4.2.3. Propriétés et applications des zéolithes	17
I.4.3. Les argiles activées.....	18
I.4.3.1. Définition.....	18
I.4.3.2. Les principaux adsorbants argileux	20
I.4.3.3. Propriétés et rôle des minéraux argileux	21
I.4.4. Les gels de silice.....	22
I.4.4.1. Définitions	22
I.4.4.2. Classification générale des gels.....	22
I.4.4.3. Elaboration des gels de silice par la méthode Sol-gel	23

I.4.4.4. Les tensioactifs	27
1. Mécanisme Coopératif d'Auto-assemblage (CTM)	29
I.4.5. Autres matériaux poreux	30
I.4.6. Les principales applications des matériaux poreux	31
I.4.7. Le bois	31

CHAPITRE II

TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX

II.1. Introduction	34
II.2. Caractérisation structurale et texturales	34
II.2.1. Analyse par le microscope électronique à balayage (MEB- EDX).....	34
1. Principe de fonctionnement	34
II.2.2. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET	36
II.2.2.1. Principe	36
II.2.2.2. Classement des pores	37
II.2.2.3. Calcul de la surface spécifique.....	37
II.2.2.4. Méthode t–plot	41
II.2.2.5. Méthode Dubinin-Raduskevich (D-R).....	43
II.2.2.6. Analyse de la distribution de la taille des pores	43
II.2.3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (IRTF).....	45
II.2.3.1. Principe	45
II.2.3.2. Spectre infrarouge	46
II.2.4. La diffraction des rayons X (DRX).....	47
1. Principe	47
II.2.5. Analyse élémentaire par la fluorescence X (FRX)	48
II.2.5.1. Principe de la fluorescence X.....	49
II.2.6. Analyse thermique ATG-ATD-DSC.....	50
II.2.6.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)	50
II.2.6.1.1. Instrument de l'ATG	52
II.2.6.1.2. Familles de courbes TG	53

II.2.6.2. Analyse thermique différentielle ATD.....	54
II.2.6.3. Analyse calorimétrique différentielle DSC.....	55

CHAPITRE III

PREPARATION ET CARACTERISATIONS DES MATERIAUX

III.1. Introduction.....	58
III.2. Produits utilisées	58
III.2.1. Tensioactif	58
III.2.2. Sable.....	58
III.2.2.1. Analyse par MEB.....	59
III.2.2.2. Analyse par DRX.....	60
III.2.2.3. Analyse par FRX	61
III.2.3. Le bois.....	62
III.2.4. Autres produits utilisés	62
III.3. Elaboration des matériaux poreux	63
III.3.1. Traitement du sable brut	63
III.3.2. Préparation du gel de silice.....	63
III.3.3. SCST (sable+ carbonate de sodium+ tensioactif).....	66
III.3.4. SCCE (sable +carbonate de calcium+ Eucalyptus Globulus).....	69
III.3.4.1. Méthode par procédé thermique	69
III.4. Caractérisation des matériaux préparés	72
III.4.1. Analyse par la spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)	72
III.4.2. Observation des matériaux au MEB-EDX.....	76
III.4.3. Etude texturale des matériaux.....	81
III.4.3.1. Détermination de la surface spécifique selon la méthode BET	81
III.4.3.2. Détermination de la surface externe par la méthode t- plot.....	86
III.4.3.3. Détermination du volume microporeux par la méthode Dubinin-Raduskevich (D-R)	89
III.4.3.4. Méthode Barrett, Joyner et Halenda (BJH)	91
III.4.4. Analyse thermique	94

Conclusion générale.....	103
Références bibliographiques.....	106
Résumé	
Abstract	
الملخص	

LISTE DES FIGURES**CHAPITRE I****LES MATERIAUX POREUX**

Figure I.1 : Représentation générale de la texture poreuse des matériaux poreux	7
Figure I.2: Différents types d'isothermes d'adsorption classés selon l'IUPAC.....	8
Figure I.3 : Etapes de transfert de masse pour l'adsorption sur charbon actif.....	10
Figure I.4 : Observation d'un charbon étudié par microscopie électronique à balayage ...	11
Figure I.5 : Diagramme schématique de processus de la production du charbon actif.....	12
Figure I.6 : Grains de charbon actif (GCA).....	13
Figure I.7 : Tissu de charbon activé (TCA).....	14
Figure I.8: Quelques types des zéolithes	14
Figure I.9 : Structure générale d'une zéolithe	15
Figure I.10 : Différents formes de zéolithes.....	15
Figure I.11: Méthode de synthèse des zéolithes.....	10
Figure I.12: Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans la montmorillonite	11
Figure I. 13: Schéma de la structure d'un gel irréversible	23
Figure I. 14: Schéma de la structure d'un gel réversible.....	23
Figure I. 15: Principales évolutions du système sol-gel	15
Figure I. 16: Représentation schématique de la structure des gels.....	25
Figure I. 17: Méthodes de séchage d'un gel : (a) aérogel, (b) xérogel et (c) cryogel	26
Figure I. 18: La micrographie MEB d'un xérogel.....	26
Figure I. 19 : La micrographie MEB d'un aérogel à partir d'un précurseur de TEOS.....	27
Figure I. 20: Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM.....	20

CHAPITRE II

TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX

Figure II.1 : Schéma d'un microscope électronique MEB à balayage couplé à un système d'analyse par spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX)	36
Figure II.2 : Classement des pores selon IUPAC	37
Figure II. 3: Isotherme de BET	39
Figure II.4: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.	41
Figure II.5 : Adsorption sur un matériau non microporeux	42
Figure II.6 : Adsorption sur un solide microporeux.....	42
Figure II.7: Représentation schématique de la relation entre le rayon de Kelvin	44
Figure II.8: Pore de forme cylindrique.....	45
Figure II. 9 : Schéma de l'interféromètre de Michelson	46
Figure II.10 : Exemple d'un résultat d'une expérience de ATG dans de l'oxalate de calcium monohydraté, A) courbe de TG, B) courbe de DTG.....	52
Figure II.11: Représentation schématique d'une ATG (type Setaram TG-DTA92B)	52
Figure II.12 : Différents formes de courbes ATG.....	53
Figure II.13 : Courbe ATD, I : transition de deuxième ordre (ex : transition vitreuse), II et III (pics endothermiques (ex : fusion ou décomposition).....	54
Figure II.14 : Schéma de principe de l'ATD	55
Figure II. 15: Exemple d'un thermogramme DSC d'un échantillon de l'acide Poly Lactique PLA. Les pics orientés vers le bas représentent des phénomènes endothermiques et vers le haut ceux exothermiques	56
Figure II.16 : Schéma de principe de la DSC.....	56

CHAPITRE III

PREPARATION ET CARACTERISATIONS DES MATERIAUX

Figure III.1 : Schéma de la molécule de CTAB.....	58
Figure III.2 : Sable brut.....	58
Figure III. 3 : Micrographie MEB du sable siliceux brut avec différents agrandissements	60
Figure III. 4 : Analyse EDX du sable brut	60
Figure III. 5 : Analyse par DRX du sable brut.....	61
Figure III. 6 : Photographie de l'échantillon de silicate de sodium Na_2SiO_3 préparé.....	63
Figure III.7 : Matériau Après lavage et centrifugation	65
Figure III.8 : Matériau final après le séchage	65
Figure III.9 : Schémas de formation de la structure superficielle de la silice (groupes Si-OH de silanol) au cours de (a) polymérisation par condensation (b) réhydroxylation.....	65
Figure III. 10 : Dépendance du temps de gélification en fonction du pH de départ de la solution.....	66
Figure III. 11 : Matériau après le lavage et la centrifugation.....	67
Figure III.12 : Matériau final après la calcination	67
Figure III. 13 : L'effet du rapport molaire du CTAB/ Na_2SiO_3 sur le rendement des échantillons	68
Figure III.14 : Proposition d'un mécanisme de formation d'un matériau mésostructuré en présence d'un tensioactif CTAB.....	69
Figure III. 15 : Photographie des échantillons préparés avec des pourcentages différents de sciure d'Eucalyptus Globulus et du sable brut.....	69
Figure III.16 : Diagramme de phase du système binaire CaO-SiO_2	71
Figure III.17 : L'effet du pourcentage de la sciure de bois d'Eucalyptus Globulus sur le rendement.....	72
Figure III. 18 : Spectres IR (sable brut, gel de silice, SCST, Na_2CO_3).....	73

Figure III. 19: Spectres IR (sable brut, SCCE, CaCO ₃).....	75
Figure III. 20 : Micrographie MEB de gel de silice (pH= 7) avec différents agrandissements	77
Figure III. 21: Analyse EDX de gel de silice (pH=7) dans une zone ciblée.....	78
Figure III. 22: Micrographie MEB du matériau SCST avec différents agrandissements .	78
Figure III. 23: Analyse EDX du matériau SCST	79
Figure III. 24: Micrographie du matériau SCCE (64% sable brut, 6% CaCO ₃ et 30% sciure de bois d'Eucalyptus Globulus) avec différents agrandissements	80
Figure III. 25: Image MEB et analyse EDX du matériau SCCE (64% sable brut, 6% CaCO ₃ et 30% sciure de bois d'Eucalyptus Globulus).....	80
Figure III. 26: Isotherme d'adsorption de N ₂ à 77K sur le sable brut.....	82
Figure III. 27 : Isotherme d'adsorption de N ₂ à 77K sur le gel de silice (pH=7).....	82
Figure III. 28: Isotherme d'adsorption de N ₂ à 77K sur le matériau SCST	83
Figure III. 29: Isotherme d'adsorption de N ₂ à 77K sur le matériau SCCE	83
Figure III. 30: Forme linéaire selon le modèle BET du sable brut	84
Figure III. 31: Forme linéaire selon le modèle BET de gel de silice (pH= 7)	84
Figure III.32 : Forme linéaire selon le modèle BET du SCST	85
Figure III. 33: Forme linéaire selon le modèle BET du SCCE	85
Figure III. 34: Méthode t-plot pour le sable brut	87
Figure III. 35: Méthode t-plot pour le gel de silice.....	87
Figure III. 36: Méthode t-plot pour le matériau SCST	88
Figure III. 37: Méthode t-plot pour le matériau SCCE	88
Figure III. 38: Méthode Dubinin-Raduskevich (D-R) pour le sable brut	89
Figure III. 39: Méthode Dubinin-Raduskevich (D-R) pour le gel de silice (pH=7)	90
Figure III. 40: Méthode Dubinin-Raduskevich (D-R) pour le matériau SCST	90
Figure III. 41: Méthode Dubinin-Raduskevich (D-R) pour le matériau SCCE	91
Figure III.42 : Méthode BJH pour le sable brut.....	92
Figure III.43 : Méthode BJH pour le gel de silice (pH=7).....	92
Figure III.44 : Méthode BJH pour le matériau SCST	93

Figure III.45 : Méthode BJH pour le matériau SCCE.....	93
Figure III. 46: Analyse thermique (ATG-DTG) sous azote N ₂ du sable brut.....	95
Figure III. 47: Analyse thermique (ATG-DTG) sous azote N ₂ de gel de silice.....	96
Figure III. 48: Analyse thermique (ATG-DTG) sous azote N ₂ du matériau SCST	96
Figure III. 49: Analyse thermique (ATG-DTG) sous azote N ₂ du matériau SCCE.....	97
Figure III. 50: Analyse thermique (ATG-DTA) sous azote N ₂ du sable brut.....	97
Figure III. 51: Analyse thermique (ATG-DTA) sous azote N ₂ de gel de silice.....	98
Figure III. 52: Analyse thermique (ATG-DTA) sous azote N ₂ du matériau SCST	98
Figure III. 53: Analyse thermique (ATG-DTA) sous azote N ₂ du matériau SCCE.....	99
Figure III.54: Analyse calorimétrique différentielle du sable brut	99
Figure III.55: Analyse calorimétrique différentielle de gel de silice	100
Figure III.56: Analyse calorimétrique différentielle du matériau SCST	100
Figure III.57 : Analyse calorimétrique différentielle du matériau SCCE	101

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

LES MATERIAUX POREUX

Tableau I.1: Contenu en carbone pour les matériaux précurseurs du charbon actif	9
Tableau I.2 : Concentration micellaire de certains tensioactifs	28

CHAPITRE II

TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX

Tableau II. 1: Valeurs des énergies des rayons X caractéristiques	49
Tableau II. 2 : Principales méthodes thermiques	50

CHAPITRE III

PREPARATION ET CARACTERISATIONS DES MATERIAUX

Tableau III.1 : Composition chimique du sable brut	61
Tableau III.2 : Caractéristiques des produits utilisés	62
Tableau III. 3 : Valeurs des rapports CTAB/ Na_2OSiO_2 utilisées dans la préparation du matériau	67
Tableau III. 4 : L'effet du rapport molaire CTAB/ Na_2OSiO_2 sur le rendement.....	68
Tableau III.5 : Valeurs des pourcentages utilisés	70
Tableau III.6 : Fréquences caractéristiques des matériaux analysés	73
Tableau III.7 : Fréquences caractéristiques des matériaux analysés	76
Tableau III. 8: Les paramètres de l'isotherme de BET.....	86

Tableau III. 9: Valeurs de surface externe	87
Tableau III. 10: Résultats de calcul obtenus par la méthode Dubinin-Raduskevich (D-R)	91
Tableau III.11 : Valeurs des dimensions des pores	93
Tableau III.12 : Résumé des résultats de l'analyse thermique ATG-ATD-DSC.....	94

***INTRODUCTION
GENERALE***

Introduction générale

Depuis quelques années, on constate un intérêt croissant pour l'utilisation des matériaux poreux dans de nombreuses applications telles que les procédés d'adsorption pour le piégeage de molécules, la séparation où ils agissent comme des tamis moléculaires dans la dépollution des eaux et la séparation des gaz dans les gisements, la purification des gaz ou encore la chromatographie. La découverte de nouveaux matériaux poreux au moyen du contrôle de leurs propriétés et de l'élaboration des techniques permettant leur caractérisation, n'a fait qu'accroître leurs applications dans des domaines variés [1-3].

Les matériaux poreux sont caractérisés par la présence de pores. L'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) a classé les milieux poreux selon leur taille de pore (de diamètre D) comme suit [4] :

- Micropore : $D < 2\text{nm}$
- Mésopore : $2\text{nm} \leq D \leq 50\text{nm}$
- Macropore : $D > 50\text{nm}$

Les matériaux poreux possèdent un pouvoir adsorbant très élevé et par conséquent, ils peuvent piéger une grande quantité de molécules de fluide sous forme adsorbée grâce à leur grande surface par unité de masse de solide [5].

L'objectif de cette étude est la valorisation d'un sable de dunes de la région d'El-Oued, pour la préparation des matériaux poreux. L'utilisation de ce type de sable est liée à sa très forte teneur en silice d'une part, et de son abondance d'autre part.

Ce travail de recherche comporte trois chapitres :

Le premier chapitre traite d'une façon générale les matériaux poreux : leurs définitions, les types de ces matériaux et les différents domaines d'applications.

Le deuxième chapitre concerne les différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation d'un matériau poreux. Chaque technique nous permet d'avoir les informations sur la structure et la texture des matériaux obtenus et donc de situer notre travail par rapport aux derniers développements des matériaux poreux.

Le chapitre III est consacré à l'élaboration et la caractérisation des matériaux poreux à base d'un sable siliceux de la région d'El-Oued. La technique sol-gel a été introduite dans cette préparation. Lors de cette préparation, un tensioactif organique et un précurseur silicaté (Na_2SiO_3) qui représente la matrice inorganique sont placés simultanément en solution.

Ces précurseurs conduisent par voie sol-gel à la formation d'un réseau polymérique. La sciure de bois d'Eucalyptus Globulus a été utilisée aussi comme additive pour préparer un autre matériau poreux, et ceci en la mélangeant avec du sable siliceux et du carbonate de calcium, puis en calcinant le tout à haute température.

Les matériaux obtenus ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse telles que la spectroscopie infrarouge IRTF, la diffraction des rayons X, l'analyse par fluorescence rayon X, microscope électronique à balayage MEB-EDX, mesure de la surface spécifique par la méthode BET et analyse thermique ATG-ATD-DSC.

CHAPITRE I

LES MATERIAUX POREUX

I.1. Introduction

Un matériau poreux est un composé de petits espaces, de vide ou de cavités appelés pores, séparés par une matrice solide. Ces pores peuvent être connectés ou non. Ces solides poreux peuvent être aussi définis à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert est un pore dont l'accès se situe à la surface du grain, il est donc accessible au fluide. Ce volume poreux, en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte [6]. Le domaine des matériaux poreux, ou alvéolaires est déjà très connue et très vaste. La synthèse de nouveaux matériaux poreux constitue toujours des sujets de recherche d'actualité en particulier dans des domaines de taille méso et nanométriques.

Le point essentiel de leur préparation est de réussir à contrôler les pores, en termes de taille, de distribution de taille et de géométrie de pores [7].

I.2. Définition

Les matériaux poreux sont des matériaux caractérisés par la présence de canaux et/ou cavités qui communiquent avec l'extérieur [8]. Ces matériaux sont utilisés dans plusieurs domaines, tels que, la séparation, la purification et les processus catalytiques [9]. Les matériaux adsorbants sont des solides développant des surfaces spécifiques qui peuvent aller jusqu'à $2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. C'est sur cette surface que certains composés et polluants présents dans un fluide vont se transférer [10]. Seuls les matériaux poreux ayant une surface spécifique suffisante peuvent avoir un intérêt pratique [11].

En générale, les matériaux poreux sont caractérisés par leur porosité et leur surface spécifique volumique [12].

- Pour la porosité, elle est définie comme le rapport du volume des pores V_p sur le volume total V_t de l'échantillon. Autrement dit, c'est la fraction volumique du matériau occupée par les pores (percolant ou pas). Elle s'écrit comme suit:

$$\phi = \frac{V_p}{V_t} = \frac{V_p}{V_s + V_p}$$

où V_s est le volume du solide. Φ varie entre 0 (solide plein) et 1 (volume quasiment vide comme les aérogels), exemples : pour le sable et le gravier $25 \leq \Phi \leq 40\%$, pour les argiles $40 \leq \Phi \leq 50\%$, pour la craie $10 \leq \Phi \leq 40\%$ [13].

- La surface spécifique volumique s est définie comme l'aire d'interface S par unité de volume du matériau V_t :

$$s = \frac{S}{V_t}$$

L'interface est en général le lieu où s'expriment les propriétés physico-chimiques du matériau (mouillage, propriétés catalytiques, ...). La surface spécifique est une mesure de la quantité de sites qui sont accessibles à des molécules traversant les pores [14].

I.3. Paramètres géométriques caractérisant un poreux

Comme les propriétés de transport macroscopiques dans des matériaux poreux sont gouvernées par le nombre, la distribution de la taille et la forme des pores ainsi que par leurs connectivités. La classification IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) propose la nomenclature ou une classification des pores en fonction de leur taille : les solides mésoporeux, dont la taille des pores varie entre 2 et 50 nm, constituent la catégorie intermédiaire entre les solides microporeux ($\Phi < 2\text{nm}$) et les solides macroporeux ($\Phi > 50\text{ nm}$) [15, 16]. La figure I.1 montre une représentation générale de la texture d'un matériau poreux [17].

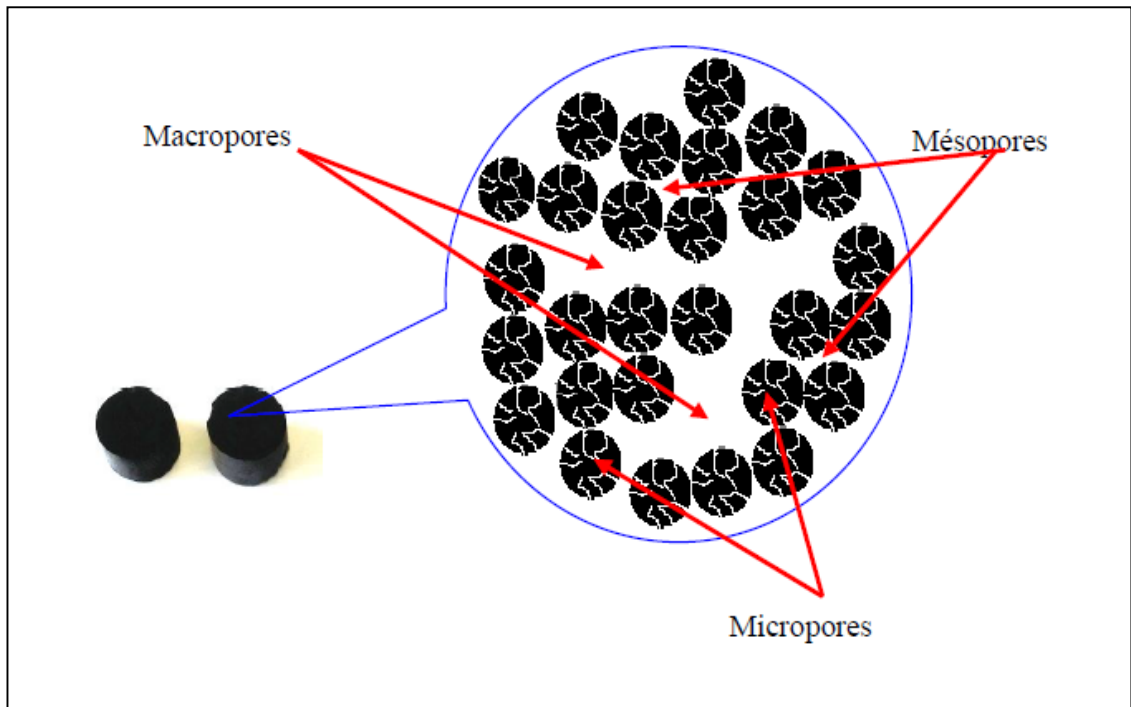


Figure I.1 : Représentation générale de la texture poreuse des matériaux poreux [17]

1. Les différents types d'isothermes selon IUPAC

A une pression et une température données, une certaine quantité de fluide adsorbée est en équilibre avec la phase gazeuse et la paroi du matériau. La courbe représentant la quantité adsorbée en fonction de la pression à l'équilibre pour une température constante est définie comme l'isotherme d'adsorption. Suivant le type de matériau étudié, l'isotherme d'adsorption est différente : l'isotherme d'adsorption peut donc aider à caractériser le milieu poreux [18]. D'après les recommandations IUPAC, six types d'isothermes permettent de caractériser la porosité du matériau étudié (Figure I.2) [19] :

- *Type I* : est caractéristique d'un matériau microporeux où les micropores se remplissent pour les faibles pressions relatives.
- *Type II* : est obtenu pour un échantillon non-poreux ou macroporeux, ce type d'adsorption est caractéristique d'une adsorption multi-moléculaire.
- *Type IV* : possède la même allure que le type II pour les faibles pressions relatives. Cependant, la différence entre ces deux types est la présence d'une hystérésis de l'isotherme de désorption par rapport à l'adsorption aux hautes pressions relatives. Cette hystérésis est due à la condensation de l'adsorbât par effet de capillarité dans les mésopores. La condensation dans les mésopores n'est pas réversible.
- *Type V* : est obtenue pour un matériau possédant des mésopores. Les isothermes du type III et V sont obtenues lorsque les interactions entre le fluide et le solide sont

faibles, par exemple dans le cas de l'adsorption de l'eau sur une surface hydrophobe.

- *Type VI* : appelée isotherme d'adsorption à marches, caractérise un matériau dont la surface est énergétiquement homogènes. Dans ce cas de figure, les couches adsorbées se forment l'une après l'autre.

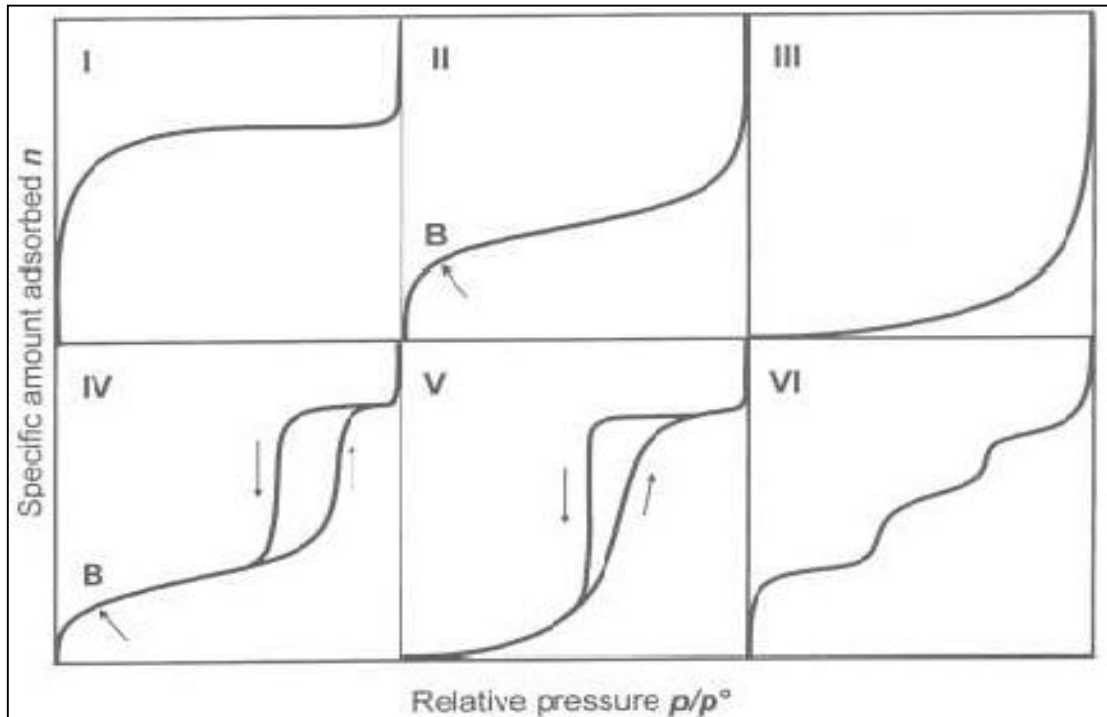


Figure I.2: Différents types d'isothermes d'adsorption classés selon l'IUPAC [18].

I.4. Les principaux types des matériaux poreux

On distingue plusieurs types des matériaux poreux, comme les charbons actifs, les zéolithes naturelles ou artificielles, les argiles activées, les gels de silice et d'autres matériaux poreux comme les alumines... [20]. Ces matériaux sont souvent utilisés comme des adsorbants. La production des matériaux avec une grande porosité se fait à l'aide des méthodes bien reconnues et dans de bonnes conditions opératoires [21].

I.4.1. Les charbons actifs

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés dans de nombreuses applications domestiques et industrielles [22, 23]. Les charbons actifs peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux précurseurs riches en élément carbone (tels que le bois, l'antracite, la noix de coco, des résidus bitumineux, ...) [24-28], par des processus de carbonisation suivis de processus d'activation dûment contrôlés

[27]. Quelques valeurs du contenu en carbone pour certains matériaux sont listées sur le tableau I.1 [10]:

Tableau I.1: Contenu en carbone pour les matériaux précurseurs du charbon actif [10].

Matériau	Contenu en carbone (%)
Bois doux	40
Bois dure	40
Noix de coco	40
Lignite	60
Charbon bitumineux	75
Anthracite	90

1.4.1.1. Le charbon actif et l'adsorption

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif. Les mesopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif, ils représentent presque la totalité de la surface offerte à l'adsorption [29]. La figure I.3 représente les étapes de transfert de l'adsorbât sur un charbon actif.

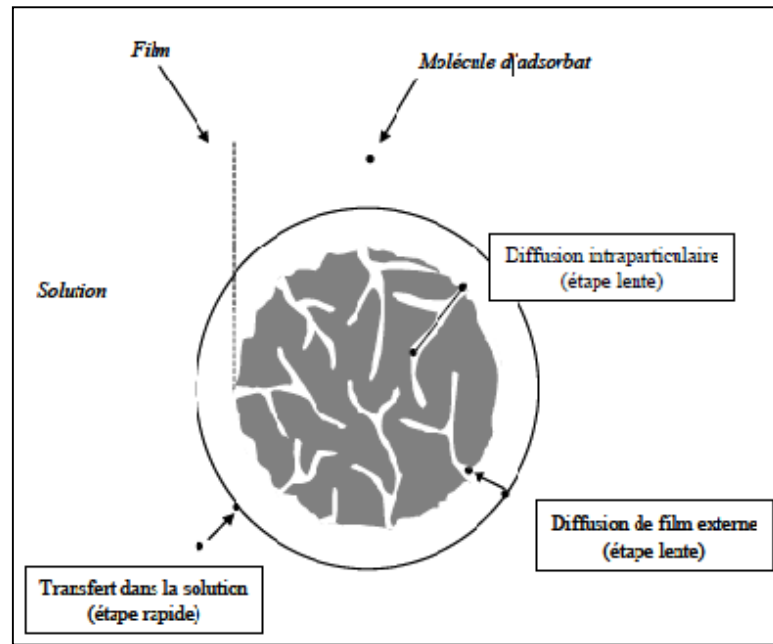


Figure I.3 : Etapes de transfert de masse pour l'adsorption sur charbon actif [30].

Les propriétés d'adsorption des charbons actifs, comme tous les matériaux poreux, sont gouvernées par la porosité et la chimie de surface [31]. Le choix de l'adsorbant adéquat pour effectuer une séparation des polluants en milieu aqueux dépend notamment de sa surface spécifique, de sa porosité et de sa composition chimique à sa surface [32].

1.4.1.2. Préparation d'un charbon actif

Les caractéristiques des charbons actifs varient en fonction du précurseur (matériau de départ), méthode de préparation et les conditions de traitement comme la température de carbonisation et le temps d'activation [33]. La figure I.4 montre une texture microscopique d'un charbon actif.

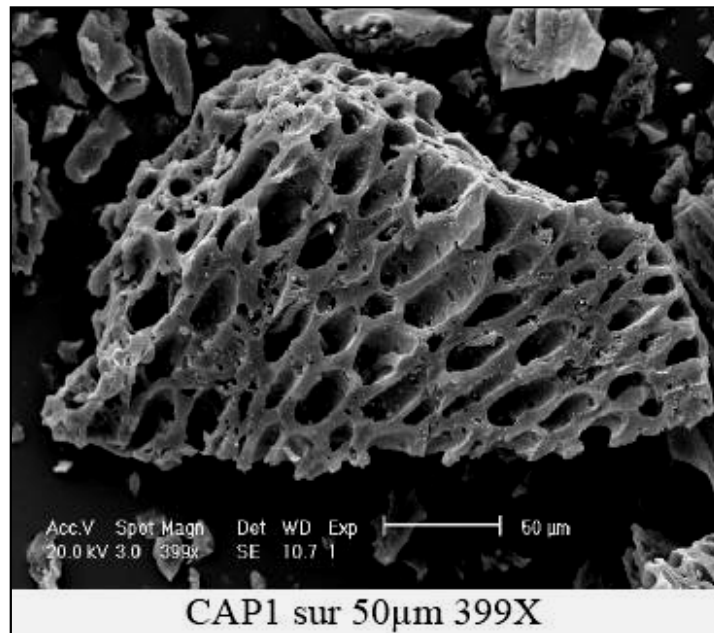


Figure I.4 : Observation d'un charbon étudié par microscopie électronique à balayage [34].

Le processus de fabrication de ce type d'adsorbant comporte deux grandes étapes : la carbonisation ou pyrolyse et l'activation. Pour l'étape d'activation, il existe deux procédés qui sont l'activation physique et l'activation chimique. Cette dernière permet d'obtenir un meilleur rendement, une plus grande surface spécifique et un meilleur développement de la structure poreuse du charbon [22].

1.4.1.2.1. La carbonisation

C'est la dégradation sous l'effet de la température des matières carbonées. Cette étape s'effectue à des températures inférieures à 700°C et sous un courant continu d'un gaz inerte. Pendant l'étape de carbonisation, la teneur en carbone du précurseur croît, l'oxygène et l'hydrogène étant éliminés sous l'effet de la chaleur [35].

1.4.1.2.2. L'activation

L'activation a pour but de développer une structure poreuse du charbon. Il existe deux types de procédé d'activation : activation physique et activation chimique [36].

➤ Activation physique

Elle est réalisée à l'aide d'agents oxydants. Le procédé d'activation utilise généralement, la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. Elle consiste en une gazéification du matériau carbonisé au moyen du dioxyde de carbone, de la vapeur d'eau. En générale

l'activation physique s'opère à une température élevée et à un temps d'activation très long [36].

➤ **Activation chimique**

Dans cette étape, les conditions d'activation : la température, le temps et l'agent d'activation peuvent influencés la structure du produit final. Dans ce cas, l'activation chimique et la carbonisation sont réalisées simultanément à des températures plus basses, entre 400°C et 600°C [37]. Le choix de l'activation chimique vient de fait que la préparation du charbon actif se fait à basse température et un coût d'activation moindre. En plus, ce procédé permet d'atteindre des charbons actifs de bonne qualité avec une structure poreuse très importante et de grande surface spécifique [38, 39]. Figure I.5 présente le diagramme de processus de préparation d'un charbon actif.

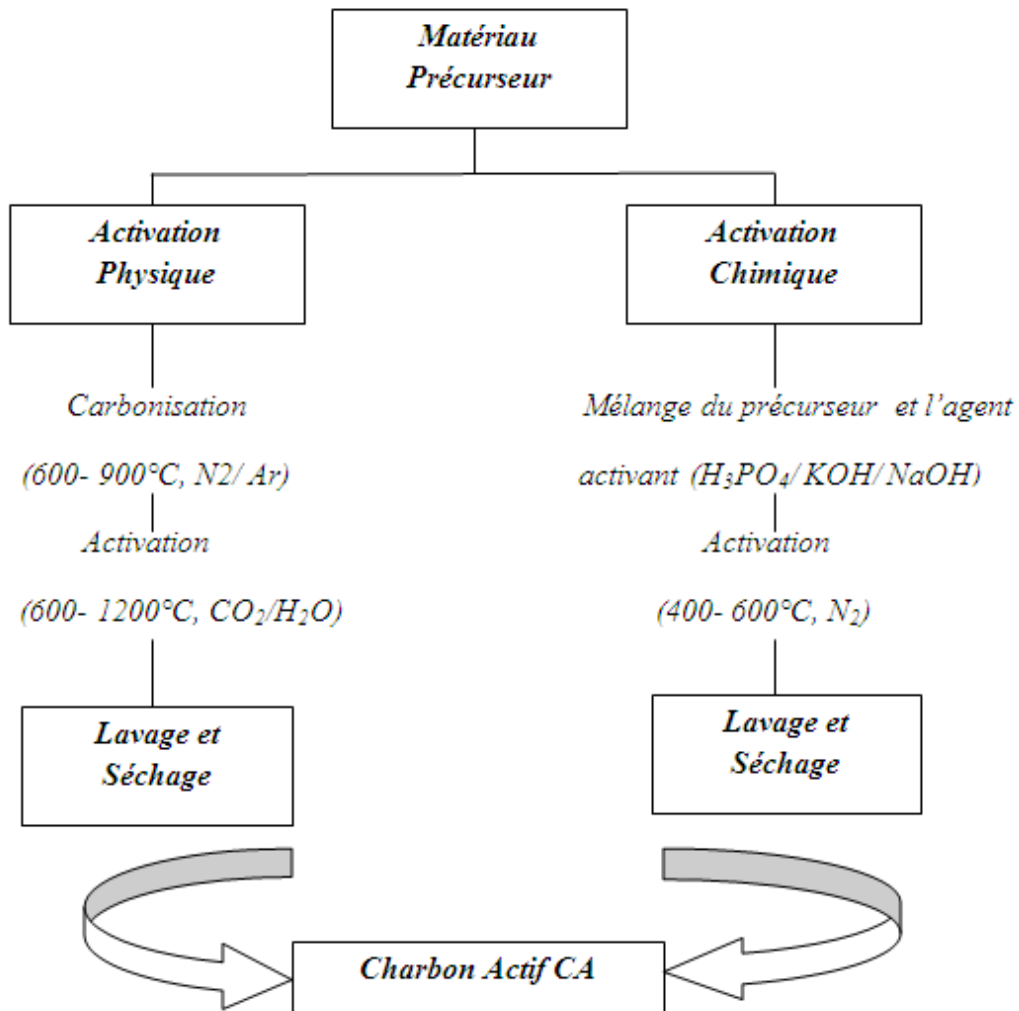


Figure I.5 : Diagramme schématisé de processus de la production du charbon actif [36].

D'un point de vue macroscopique, il existe trois formes de charbon actif :

- la forme granulaire comme, avec des granulométries allant typiquement de 0.25 à 3 mm. Ce type de charbon est utilisé pour des applications en phase liquide et gazeuse. La figure I.6 montre un charbon actif en grains.



Figure I.6 : Grains de charbon actif (GCA).

- la forme poudre, pulvérisée avec une taille de moins de 100 μm . Ce charbon est principalement employé dans des applications en phase liquide et pour le traitement des flux gazeux [40].
- la forme fibreuse : leur aspect est celui d'un textile classique dont la taille est d'environ 10 μm de diamètre. Un tissu de carbone activé se caractérise à l'échelle macroscopique notamment par le mode d'entrecroisement des fils (armure). Les toiles sont obtenues par l'entrelacement de fils tendus parallèles aux lisières, dits fils de chaîne, et de fils disposés perpendiculairement aux premiers appelés fils de trame (figure I.7) [9].

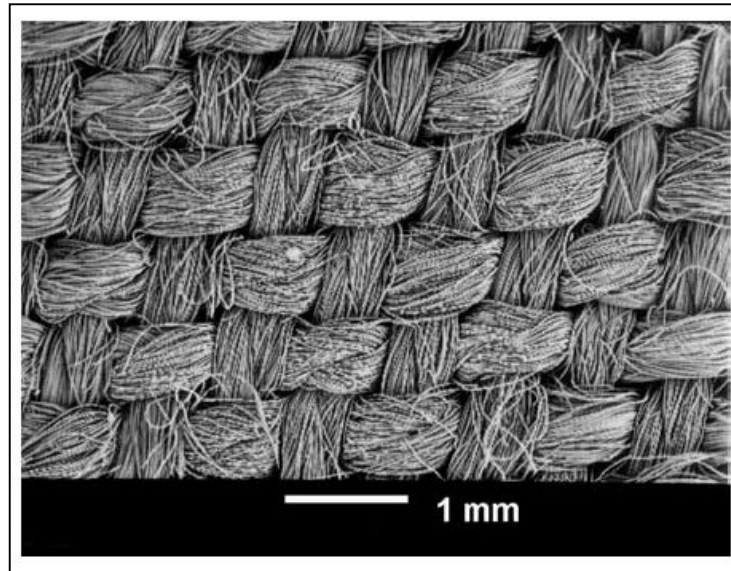


Figure I.7 : Tissu de charbon activé (TCA).

L'utilisation du charbon a évolué au cours du temps. De 1930 à 1975, les applications chronologiques ont été la déchloration, la lutte contre les mauvais goûts puis la réduction des matières organiques dissoutes et des pesticides, et enfin la filtration biologique pour éliminer le carbone organique dissouts [41].

I.4.2. Les zéolithes

L'origine du terme zéolithe remonte au milieu du XVIII^{ème} siècle (1756), époque à laquelle le minéralogiste suédois A. F. Cronstedt remarqua que certains minéraux semblaient fondre et bouillir lorsqu'ils étaient fortement chauffés. Il désigna ces minéraux sous le nom de zéolithes dérivé des mots grecs : zéo (bouillir) et lithos (pierre). Le nom de zéolithes est lui-même dérivé de la capacité de conserver les molécules d'eau bien au-delà de la température d'ébullition : quand les molécules d'eau sont libérées de cages de zéolithes, leur température est largement supérieure à 100°C, ainsi, le cristal semble bouillir [42]. La figure I.8 illustre quelques types de zéolithes naturelles.



Eulendite

Natrolite

Prehnite

Figure I.8: Quelques types des zéolithes [43].

I.4.2.1. Structure des zéolithes

Structurellement, les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins microporeuses résultant d'un enchaînement tridimensionnel de tétraèdres TO_4 (SiO_4^{4-} ou AlO_4^{5-}) reliés par des atomes d'oxygènes [44]. La figure I.9 montre la structure générale d'une zéolithe.

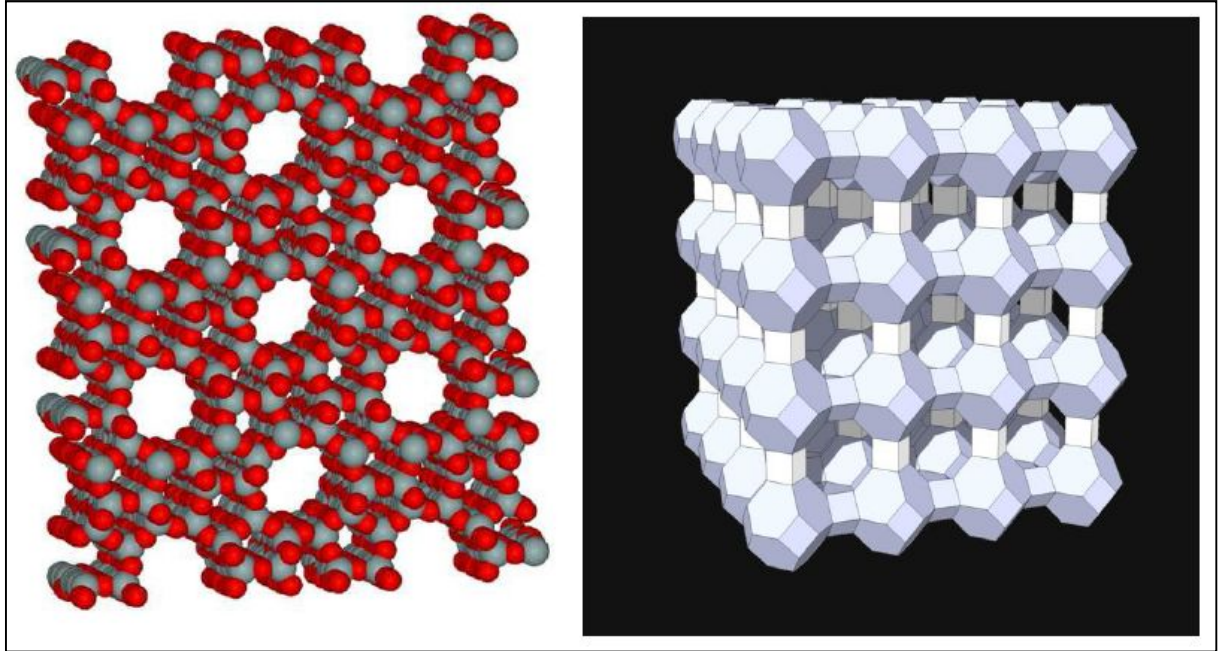
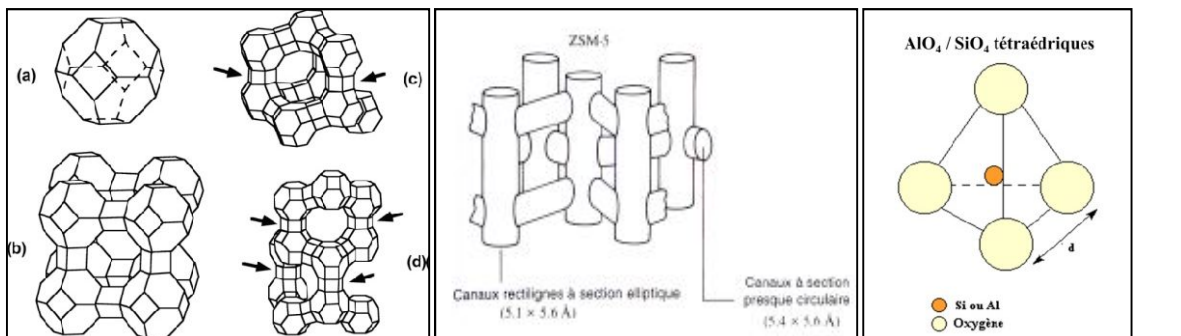


Figure I.9 : Structure générale d'une zéolithe [45]

Les tétraèdres $[SiO_4]^{4-}$ sont à la base du système et forment le réseau cristallin en s'enchaînant par leurs sommets: l'angle entre ces unités, ou liaison Si-O-Si, varie de 120° à 180° et entraîne une grande diversité de géométries. Les Si^{4+} peuvent être remplacés par des Al^{3+} (rapport Al/Si maximal de 1/1). Les charges négatives apportées par les groupements AlO_4^{5-} sont alors neutralisées par des cations échangeables, apportant ainsi une des propriétés principales des zéolithes. Les différentes formes de zéolithes sont reportées sur la figure I.10 [43].



Sodalite, unité tridimensionnelle

Vision des canaux d'une zéolithe

Unité de base des zéolithes

Figure I.10 : Différents formes de zéolithes.

Chaque type de zéolithe présente une distribution de taille de pores étroite et spécifique qui leur confère des propriétés de tamis moléculaires très utilisées en adsorption [46]. Les différents types de zéolithes, naturelles et synthétiques, offrent une large gamme de rapports Si/Al, de tailles de pores, de surfaces spécifiques. Plus de 170 types de structures (naturelles et synthétiques) ont déjà été identifiés. De nouvelles zéolithes naturelles sont encore découvertes et de nouvelles zéolithes synthétiques sont développées. Les matériaux commercialisés les plus courants sont à base de zéolithes A, Béta, Mordénite, ZSM-5, X et Y [46].

I.4.2.2. Méthode de Synthèse

La méthode de synthèse des zéolithes, résulte d'une cristallisation hydrothermique de gels aluminosilicates en milieu basique. Ces gels sont formés en mélangeant de la silice avec une solution d'aluminate en présence de bases organiques. La cristallisation est développée dans un système hydrothermique fermé à une température, généralement comprise entre 100°C et 200°C. La pression est voisine de la pression de vapeur saturante de l'eau à ces températures. La durée de cristallisation varie entre quelques heures et plusieurs jours. La méthode de préparation des zéolithes est reportée sur la figure I.11 [41].

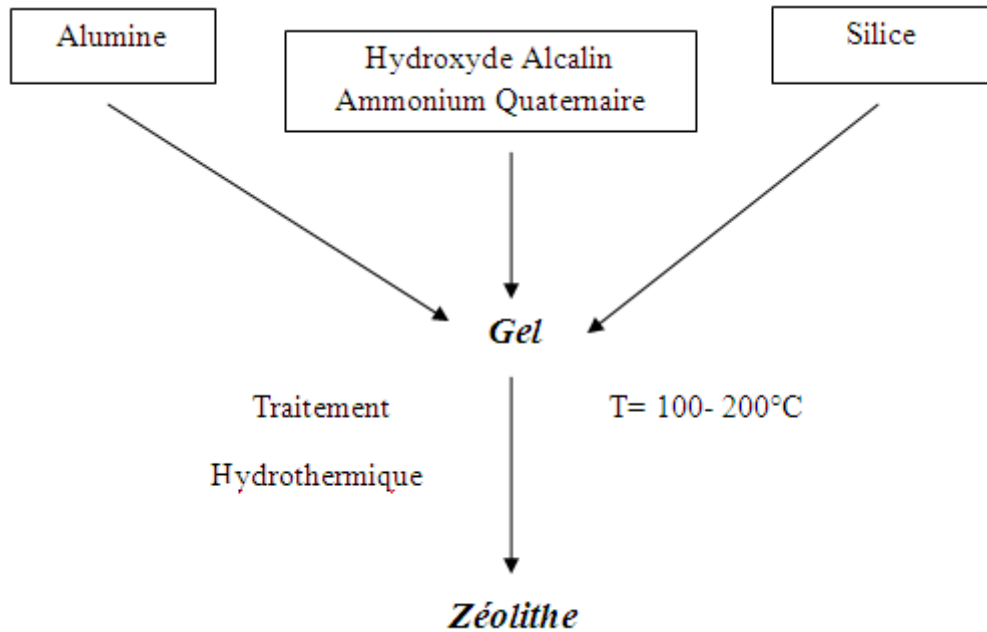


Figure I.11: Méthode de synthèse des zéolithes.

I.4.2.3. Propriétés et applications des zéolithes

Il existe trois grandes propriétés qui rendent les zéolithes importantes du point de vue technologique : leur sélectivité, leurs performances, leurs propriétés échangeuses d'ions et leurs caractéristiques catalytiques actives. Les plus importantes, du point de vue commercial, sont les zéolithes A, X, Y et ZSM-5. Elles possèdent un nombre de propriétés caractéristiques important :

- ✓ un haut degré d'hydratation et une facilité à se déshydrater ;
- ✓ des chaînes de taille moléculaire uniforme dans les cristaux déshydratés ;
- ✓ une capacité d'adsorption de composés gazeux.

Depuis leur développement et leur introduction dans l'industrie, les zéolithes ont été utilisées aussi bien pour le séchage que pour la purification de liquides et de gaz. La recherche est focalisée sur le rôle catalytique des zéolithes et comme elles peuvent intervenir de façon très spécifique dans certaines réactions, elles sont maintenant très utilisées dans l'industrie [47]. Dans l'industrie pétrochimique, elles sont notamment utilisées pour capter des composés organiques volatiles (COV) dans des fumées, séparer des isomères ou des mélanges de gaz ou pour catalyser des réactions d'oligomérisation, d'alkylation et d'hydrogénation [46].

I.4.3. Les argiles activées

I.4.3.1. Définition

Les argiles occupent une place prépondérante dans l'ensemble des roches sédimentaires. Les roches argileuses sont formées de mélanges de minéraux argileux, auxquels viennent s'associer des minéraux allogènes (Quartz, feldspaths, micas, minéraux lourds) [48]. Les argiles jouent alors divers rôles par leurs propriétés physico-chimiques particulières. Leurs charges négatives de surface permettent de fixer les cations sous la forme échangeable. Leur structure en feuillets permet la circulation de l'eau et de l'air (Argiles gonflantes). Toutes ces propriétés font de l'argile un matériau d'une qualité exceptionnelle [48].

Plusieurs travaux antérieurs ont montré que des minéraux argileux de smectite, de montmorillonite, de bentonite, d'Illite, de vermiculite, de Kaolinite ou encore de sépiolite ont des capacités d'adsorption des métaux lourds dans les effluents et les eaux contaminées. Récemment, des études conduites sur des mélanges d'argiles naturelles ont montré leur efficacité pour l'élimination de certains ions dans des solutions aqueuses. Le paramètre le plus important, contrôlant l'adsorption des métaux lourds relevé dans la littérature est le pH [48].

Une argile peut être définie en fonction de critères minéralogiques et granulométriques suivants:

✓ Du point de vue minéralogique, les argiles sont des roches sédimentaires, silicoalumineuses, constituées de variétés de minéraux très fins. Les constituants fondamentaux de ces roches sont les phyllosilicates en plus de divers autres composés tels que le quartz, les carbonates, les oxydes, ... [49].

Les liaisons Si-O des argiles se disposent selon une géométrie hexagonale typique qui donne lieu à une séquence appelée tétraédrique (Te). Dans cette séquence, chaque tétraèdre partage trois de ses sommets avec trois autres tétraèdres. De la même manière, les liaisons Al-O forment d'autres séquences qui se disposent en forme de petits feuillets octaédriques (Oc), la représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans la montmorillonite est donnée par la figure I.12.

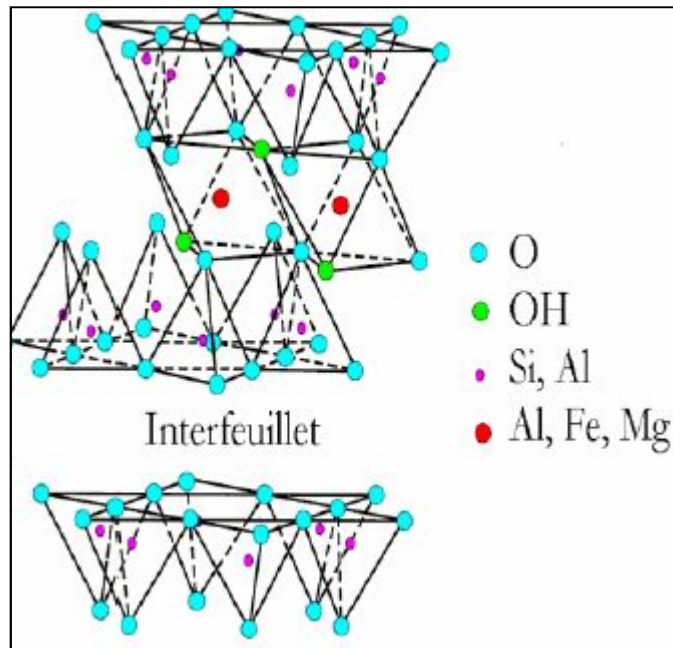


Figure I.12: Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans la montmorillonite [50].

✓ Du point de vue granulométrique, en pédologie et mécanique des sols, une argile (ou fraction argileuse d'un sol) est définie comme étant la fraction inférieure à 2 microns. Cependant, dans tout matériau argileux, les fractions granulométriques supérieures (de 2 à 20 microns) contiennent également des minéraux argileux (phyllosilicates : mica, chlorite, vermiculite). Dans un minéral argileux, deux feuillets successifs sont séparés les uns des autres par un espace interfoliaire. Cet espace peut être vide, cas du talc et la pyrophyllite) où être occupé par des cations, cas des micas, par des cations plus ou moins hydratés, cas des vermiculites et smectites ou par une couche complémentaire, cas du chlorite.

L'ensemble, feuillet et espace interfoliaire, constitue l'unité structurale dont l'épaisseur est mesurée en Angstrom, cette distance fondamentale est comprise entre 7Å et 17Å dans le cas des minéraux argileux simples.

Les liaisons existantes entre les feuillets sont considérées de type ionique et sont par conséquent très fortes, contrairement aux liaisons qui agissent entre les couches et qui sont assimilées à des liaisons hydrogénées ou de Van Der Waals [49].

On distingue deux classes d'argiles en fonction de leur capacité d'adsorption [51] :

✓ Les argiles gonflables : cette classe se scinde en deux groupes, les smectites (montmorillonite, saponite, hectorite et beidillite) et la vermiculite.

✓ Les non gonflables : dans cette classe, on distingue trois types d'argiles qui sont l'illite, le chlorite et la kaolinite.

Les argiles gonflables présentent un grand pouvoir adsorbant, et accueillent un volume d'eau beaucoup plus important lors de leur hydratation par comparaison aux argiles non gonflables [52].

I.4.3.2. Les principaux adsorbants argileux

Les argiles les plus fréquemment étudiés en tant qu'adsorbant sont la montmorillonite, la kaolinite, l'illite et la bentonite [50].

➤ **La montmorillonite** : leur structure est $(M (Al_{1,67}Mg_{0,33}OH_2) Si_4O_{10})$ avec $M = Na, K$ ou Ca , elle se caractérise par d'importants phénomènes de dilatations et de substitutions isomorphes et est très répandue dans les sols [52]. La montmorillonite est une smectite dioctaédrique où l'ion Na^+ joue le rôle de cation neutralisant de la charge induite par les phénomènes de substitution partielle soit de Al^{3+} octaédrique par Mg^{2+} ou Fe^{2+} soit du Si^{4+} tétraédrique par Al^{3+} [52].

Les propriétés particulières de ce type d'argile sont les suivantes [52] :

- Les cohésions entre les feuillets sont faibles. Le clivage est aisé et spontané dans l'eau et par conséquent, il se produit une grande dispersion.
- Quand il n'y a pas de clivage, l'eau et ses électrolytes se placent entre les feuillets et les éloignent les uns des autres en causant le gonflement des argiles.
- La surface spécifique de la montmorillonite peut aller jusqu'à $800 \text{ m}^2/\text{g}$, ce qui explique sa tendance à fixer des cations échangeables.
- La surface de la montmorillonite présente une grande dispersion et une importante réactivité, notamment vis-à-vis de l'ion OH^- .

➤ **La kaolinite** : possède la structure $(Al_2Si_2O_5)$. Le feuillet de kaolinite résulte de la liaison d'une couche tétraédrique avec une couche octaédrique, la liaison se faisant par les atomes d'oxygène. La particule de kaolinite est formée d'un empilement de ces feuillets, de l'ordre d'une centaine. Les feuillets sont liés les uns aux autres par des liaisons hydrogène relativement fortes qui empêchent le phénomène de dilatation et font de sorte que la distance de base ait une valeur faible de l'ordre de $7,2 \text{ \AA}$. Cette argile est particulièrement répandue dans les sols provenant de régions à climat chaud et humide [52,53].

➤ **L'illite** : cette argile est une phyllosilicates. C'est un matériau de transition entre les micas muscovitiques et la montmorillonite. L'illite est une argile très répandue dans les sols et est un précurseur des minéraux tel que la vermiculite et les smectites. Elle se transforme dans la couche intermédiaire par substitution des cations non échangeables avec des cations hydratés échangeables [52, 54].

➤ **La bentonite** : c'est une argile en partie amorphe avec une composition variable. Elle contient plus de 75 % de montmorillonite, mais d'autres minerais d'argile telles que l'illite et la kaolinite peuvent être présents, aussi bien qu'une quantité variable de minerais détritiques non-argileux. Bien que certaines bentonites semblent relativement pures, la teneur des minerais non argileux est très rarement en dessous de dix pour cent. La cristobalite est fréquemment présente en bentonite. En conséquence, les caractéristiques de la bentonite peuvent changer d'un produit à l'autre [52].

Les bentonites comme l'argile ont la propriété d'adsorber certains cations et anions à leurs surfaces et de la maintenir à un état échangeable [55, 56].

Avant leurs applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). Ainsi, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques les plus fréquentes, sont transformées par traitement avec de la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée.

L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption [57].

I.4.3.3. Propriétés et rôle des minéraux argileux

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

Ce phénomène est réversible : les particules retrouvent l'état dispersé lorsque les ions sont éliminés par rinçage. Les argiles fixent l'eau par adsorption à leur surface et augmentent de volume par gonflement. Elles constituent ainsi une réserve d'eau. L'argile sèche développe une tension de succion importante pour l'eau qui peut s'opposer à celle des racines des plantes. Avec adjonction croissante d'eau, la tension de succion diminue, l'ensemble eau-argile devient plastique, puis visqueux et finalement les particules d'argiles se dispersent dans l'eau en formant une solution colloïdale. L'argile imprégnée d'eau qui se dessèche se rétracte et se casse par des fentes de retrait [58].

Généralement, les matériaux argileux dans l'industrie sont souvent utilisés comme terres décolorantes, catalyseurs ou support de catalyseurs, agents de suspension dans les enduits, inhibiteurs de corrosion, lubrifiants... [59, 60].

I.4.4. Les gels de silice

I.4.4.1. Définitions

Un gel de silice est une forme colloïdale de silice, il possède un pouvoir d'adsorption élevé du à présence de nombreux pores minuscules [61]. En conséquence, il est employé comme déshydratant, comme catalyseur ou porteur de catalyseur, et en épurant de diverses substances [62,63]. Le gel est un état de la matière, il s'agit généralement d'une solution ou une suspension colloïdale qui subit une transformation physique ou chimique conduisant à un état semi-solide tout en conservant une grande partie du solvant à l'intérieur de sa structure [64]. Un gel est une matrice polymère gonflée par une grande quantité de solvant. Les chaînes polymères sont assemblées entre elles, formant ainsi un réseau qui sert à retenir le liquide, ce qui donne au gel sa rigidité [65].

I.4.4.2. Classification générale des gels

Les gels sont des réseaux tridimensionnels constitués par une faible quantité (0,1 à 10 %) d'une substance dans lesquels l'eau ou un autre solvant est retenue. Ils peuvent ainsi être obtenus à l'aide de tensioactifs, d'émulsions, de suspensions ou de polymères [66]. Plusieurs classifications des gels sont mentionnées dans la littérature: soit selon la matière contenue dans la matrice polymère (les hydrogels, les aérogels ou les organo-gels), ou bien selon le type de liaison de la matrice polymère (les gels chimiques ou physiques). Dans le deuxième type de classification, la connexion entre les chaînes de polymères peut être de deux sortes [66, 67]:

1. Les gels permanents ou irréversibles : sont produits par liaisons covalentes, dont l'énergie de liaison est comprise entre 150 kJ.mol^{-1} et 900 kJ.mol^{-1} . Ces liaisons sont formées entre chaînes linéaires préexistantes ou entre des unités de monomères dont certaines au moins ont une fonctionnalité supérieure à deux (polycondensation) ou encore par polymérisation en chaîne de monomères dont les groupes de réactifs sont des doubles liaisons (figure I.13).
2. Les gels non-permanents ou réversibles : dans ce cas, les nœuds de réticulation sont des associations intermoléculaires dues à des liaisons faibles réversibles dont l'énergie de liaisons est comprise entre 1 kJ.mol^{-1} et 40 kJ.mol^{-1} (ponts d'hydrogène (ex : $\text{H-O}\cdots\text{H}$), interactions électrostatiques de type Van der Waals, ponts ioniques (ex : $\text{COO}\cdots\text{Na}\cdots\text{OOC}$)). Ces liaisons conduisent à la formation de zones de jonction ayant une structure plus ou moins ordonnée (figure I. 14). Le nombre et la force des nœuds de réticulation

dépendent directement des états thermodynamiques et mécaniques du gel, et induit par ailleurs une réversibilité de la gélification, les associations se cassent et se reforment continuellement [68].

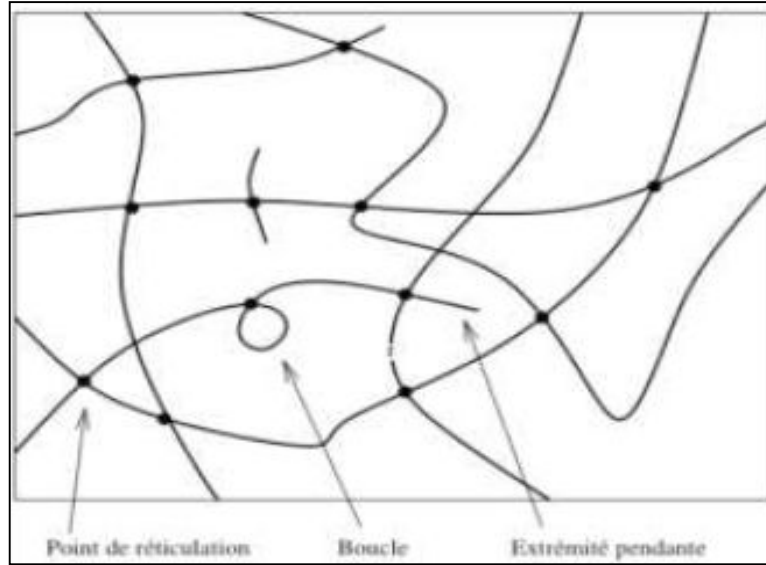


Figure I. 13: Schéma de la structure d'un gel irréversible [69].

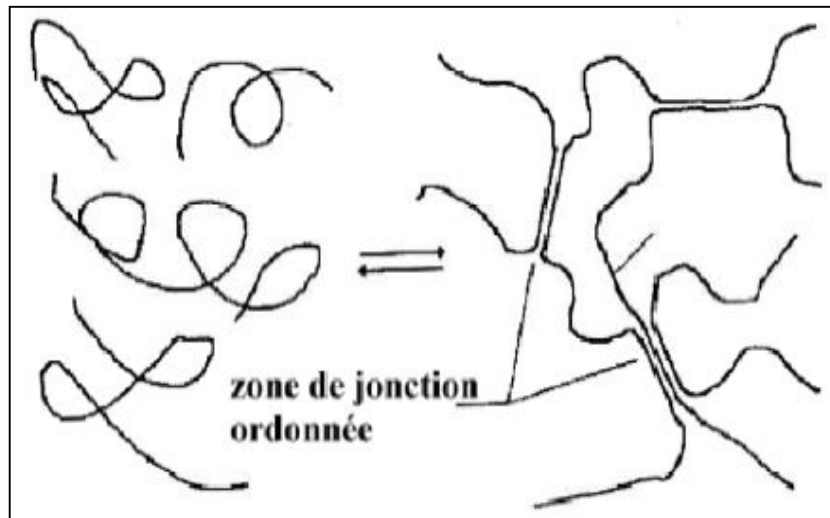


Figure I. 14: Schéma de la structure d'un gel réversible [69].

I.4.4.3 Elaboration des gels de silice par la méthode Sol-gel

Il existe plusieurs méthodes de préparation des matériaux poreux à partir d'un mélange aqueux, nous rappelons les grandes lignes des procédés de ces préparations: synthèse sol-gel, méthode thermique, la méthode de précipitation et la méthode de cristallisation [70].

Les précurseurs utilisés pour la préparation du gel de silice sont les métasilicates. Ces derniers sont eux-mêmes synthétisés à partir du dioxyde de silicium [71].

Le dioxyde de silicium est un matériau largement répandu dans la nature sous diverses formes (quartz, sable, silicates, etc.). Le dioxyde de silicium est utilisé aussi dans d'autres domaines, tel que, matériaux électroniques, verres et céramiques, etc.... [72, 73].

La préparation d'un gel de silice par la méthode sol-gel est l'un des objets pour plusieurs travaux de recherche [74]. Cette préparation dépend de plusieurs paramètres parmi lesquelles : la concentration de silicate de sodium, le pH de la solution et les additifs (comme le méthanol et l'éthanol) [63].

La méthode sol-gel a été utilisée pour la synthèse des types de verres et céramiques homogènes à des températures basses [75]. La préparation d'un gel de silice se déroule selon les étapes suivantes:

- préparation d'un silicate de sodium soit par voie thermique qui consiste la fusion d'un sable siliceux en présence du carbonate de sodium ou par voie hydrothermal.
- acidification de la solution de silicate de sodium obtenue dans la première étape par un acide minéral (en général, l'acide chlorhydrique).
- Vieillessement : c'est la dernière phase pour obtenir le matériau final. Dans cette phase malgré l'aspect visuel figé du système, les réactions chimiques ne sont pas terminées et le réseau continu à évoluer car le gel contient encore une fraction non négligeable de groupements réactifs. La réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au point de gel, elle se poursuit. L'ensemble de ce processus d'évolution du gel au cours du temps est appelé vieillessement [76], les molécules et surtout les macromolécules diffusent beaucoup plus difficilement [77]. Les principales étapes d'évolution d'un système sol-gel sont schématisées sur la figure I.15.
- calcination à une température bien déterminée, car la structure poreuse du matériau final en dépend.
- mise en forme des particules de xérogel [61].

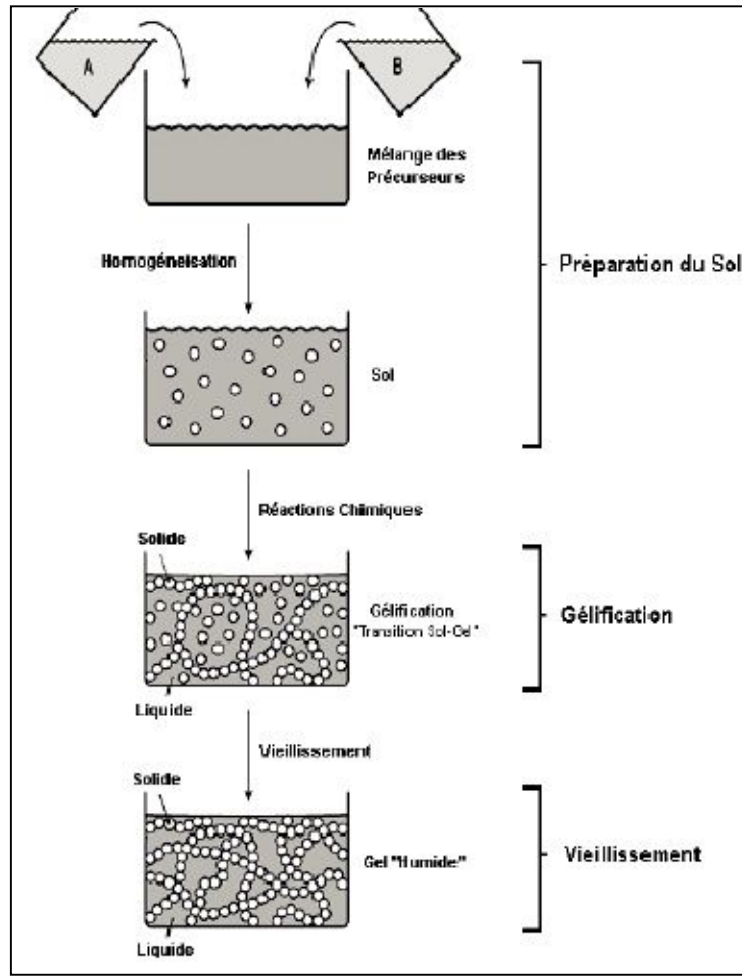


Figure I. 15: Principales évolutions du système sol-gel [78].

La figure I.16 montre une représentation schématique de la structure de ces gels. La transition sol-gel dépend de plusieurs paramètres : l'influence de pH, l'évolution du gel au cours du temps (vieillessement des gels) et la température du séchage du gel obtenue [79].

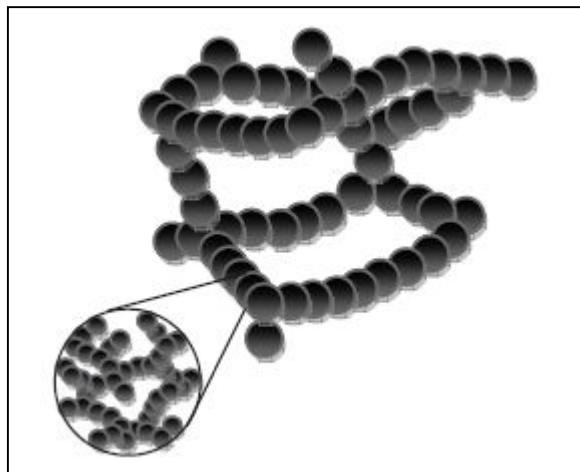


Figure I. 16: Représentation schématique de la structure des gels [80].

Selon le procédé de séchage c'est-à-dire d'évacuer le solvant présent dans les pores qui permettant d'obtenir des types de matériaux différents (figure I.17):

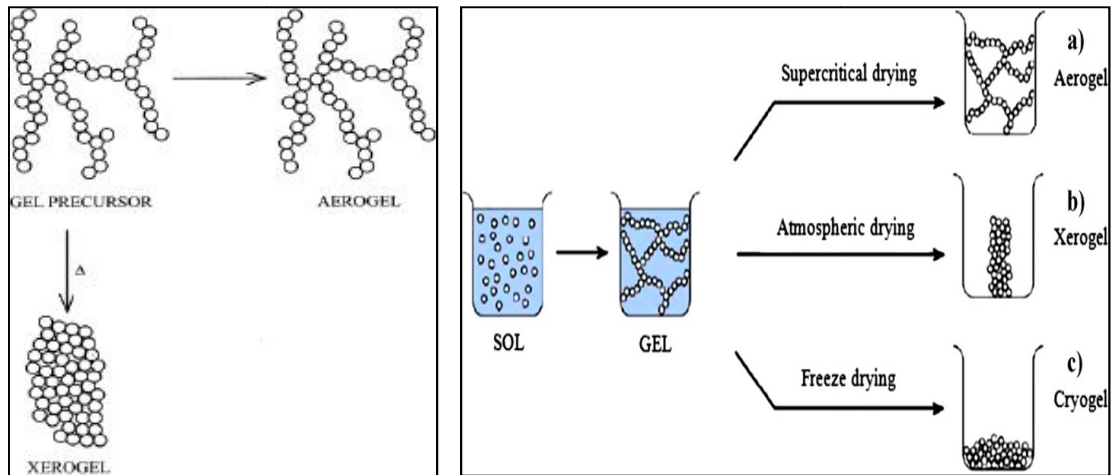


Figure I. 17: Méthodes de séchage d'un gel : (a) aérogel, (b) xérogel et (c) cryogel [81, 82].

➤ xérogel : les xérogels sont généralement plus dense. Lorsque le séchage a lieu en conditions atmosphériques (séchage classique), l'évaporation du solvant permet la formation d'un xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau [83]. Le séchage du gel constitue une étape délicate. Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel. La réalisation d'un matériau solide est donc difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau [84]. La figure I.18 représente une micrographie obtenue pour un xérogel.

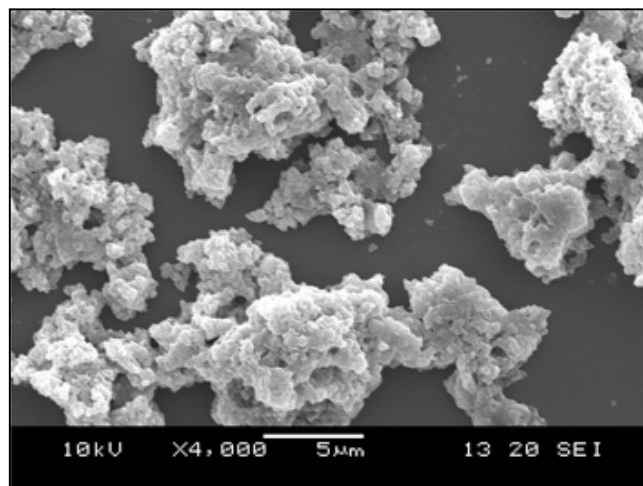


Figure I. 18: La micrographie MEB d'un xérogel [85].

➤ aérogel : est le nom donné au gel séché dans des conditions supercritiques (dans un autoclave sous une pression élevée). C'est un solide de très faible densité (figure I.19),

dont la porosité peut dépasser 99%. Les aérogels sont généralement moins denses que les xérogels [80].

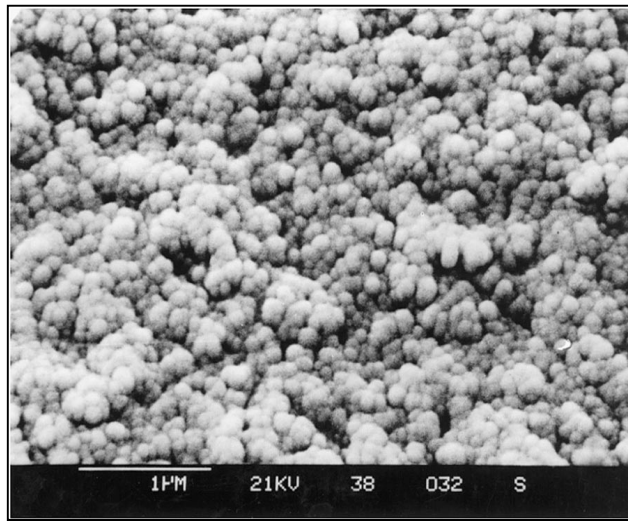


Figure I. 19 : La micrographie MEB d'un aérogel à partir d'un précurseur de TEOS [86].

I.4.4.4. Les tensioactifs

Le tensioactif ou le mot surfactant (surface active agent) ou agent structurant, est une molécule amphiphile présentant une double affinité avec une partie hydrophobe peu polaire et donc insoluble dans l'eau et une partie hydrophile ionique ou polaire et donc soluble en milieu aqueux reliées entre elles par une liaison covalente [87, 88]. La chaîne hydrophobe de la molécule amphiphile est une longue chaîne hydrocarbonée linéaire ou branchée qui peut contenir des hétéroatomes comme l'oxygène, l'azote, le soufre ou le fluor alors que la tête polaire comporte toujours un groupement hydrophile chargé ou de nature polaire [89]. Les zones hydrophobes des tensioactifs ont tendance à s'assembler en solution aqueuse entraînant la formation de micelles. L'association entre les domaines hydrophiles d'une part, et les domaines hydrophobes d'autre part, conduit ces molécules à s'auto organiser selon différentes géométries. Leur assemblage dépend de la nature et de la forme des constituants [90]. L'augmentation de la concentration en tensioactif conduit à une auto-organisation des molécules sous forme de systèmes moléculaires organisés (SMO) dont l'exemple le plus simple décrit précédemment est la formation de micelles sphériques. En fonction de leur concentration en solution, les molécules tensioactives ont la particularité de s'auto-organiser. Lorsque leur proportion augmente, les tensioactifs ont tendance à s'adsorber à l'interface jusqu'à la saturer et les molécules en excès se solubilisent dans le volume à l'état de monomère. Si la concentration augmente encore jusqu'à atteindre la concentration micellaire critique (CMC), les molécules s'assemblent

alors sous la forme de petits agrégats appelés micelles (figure I.20). Les nombreuses applications des tensioactifs reposent en partie sur leur capacité de former des micelles. La concentration à partir de laquelle un composé tensioactif s'auto-associe sous forme micellaire en solution aqueuse est dénommée concentration micellaire critique CMC, le tableau I.2 rassemble les valeurs de la concentration micellaire critique pour quelques tensioactifs. En phase aqueuse, ce sont les parties hydrophobes qui se regroupent (micelles directes), limitant ainsi le contact avec l'eau [91].

Tableau I.2 : Concentration micellaire de certains tensioactifs [92,93].

Classe des tensioactifs	Tensioactifs	CMC (mole/l) à 25°C
Anioniques	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}^-\text{Na}^+$	$2,4 \cdot 10^{-2}$
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{COO}^-\text{Na}^+$	$2 \cdot 10^{-2}$
Cationiques	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+\text{H}_3\text{Cl}^-$	$1,6 \cdot 10^{-2}$
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$	$9,2 \cdot 10^{-4}$
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$	$9,6 \cdot 10^{-4}$
Non ioniques	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_6\text{OH}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_9\text{OH}$	$9,0 \cdot 10^{-5}$
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{15}\text{OH}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$

Les propriétés essentielles des agents tensioactifs qui permettent de comprendre les phénomènes observés et qui déterminent leurs domaines d'application sont [94]:

- L'adsorption aux interfaces qui provoque une diminution des tensions interfaciales. Cette propriété est responsable des phénomènes de mouillage, de dispersion, de détergence et d'émulsification.
- L'auto-association en solution (micellation) qui gouverne les propriétés de solubilisation et de microémulsification.

Les conditions expérimentales jouent un rôle déterminant sur la forme que prennent les micelles. En particulier, la charge de la tête des molécules de tensioactif a une influence sur le type de structuration adoptée. Selon la nature de leur tête polaire, il est possible de classer ces tensioactifs en quatre grandes familles : les anioniques (tête chargée négativement), les cationiques (tête chargée positivement), les non ioniques ou neutres (non chargée) et les amphotères (Zwitterioniques) [95].

- **Tensioactifs non ioniques ou neutre**

Constituent une classe particulière de la grande famille des molécules amphiphiles. Ces surfactifs sont constitués de substances qui ne s'ionisent pas en solution aqueuse leur charge est donc a priori nulle. Un exemple de ce type des tensioactifs, les amines à longue chaîne (R-NH₂) ou les tensioactifs à base de chaînes de type polyoxyde d'éthylène [R(OCH₂CH₂)_n OH], [R = chaîne alkyle] [96]. Les tensioactifs non ioniques possèdent une tête constituée de longues chaînes polaires capables de former des liaisons hydrogènes avec celles de l'eau [97].

- **Les tensioactifs cationiques**

Sont généralement des sels d'ammonium quaternaire de type RNR'³⁺X⁻ [R = chaîne alkyle, R' = C_nH_{2n+1} (n compris entre 0 et 2), X⁻ = contre ion], la tête polaire de ces molécules est chargée positivement [97].

- **Tensioactifs anioniques**

Ce type de molécules présentent des têtes polaires de type sulfate (ROSO₃⁻M⁺), sulfonate (RSO₃⁻M⁺), carboxylate (RCOO⁻M⁺) ou phosphate (ROPO₃²⁻M²⁺), [R = chaîne alkyle, M⁺ = contre ion].

- **Les amphotères (ou zwitterioniques)**

La famille de ce type de tensioactifs comporte à la fois un pôle anionique et un pôle cationique, ou plus exactement se sont des molécules possédant une tête polaire ayant deux groupements fonctionnels chargés différemment et qui présentent suivant le pH un caractère anionique ou cationique, tel que le sulfonate de 3-diméthyl-dodecylamine [C₁₂H₂₅N⁺(Me)₂-CH₂-CH₂-CH₂-SO₃⁻] [98].

1. Mécanisme Coopératif d'Auto-assemblage (CTM)

Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM (Cooperative Templating Mechanism) résultant de la mise en contact d'une phase micellaire de tensioactif dans l'eau et d'un précurseur inorganique silicaté [99, 100]. La première étape de ce mécanisme consiste la polymérisation, c'est l'interaction entre les têtes polaires du tensioactif et le précurseur hydrolysé de type liaison électrostatique ou hydrogène, en fonction de la nature du tensioactif. Lors de cette étape, le précurseur recouvre les têtes polaires des micelles. La seconde étape est la condensation intermicellaire lors de laquelle les micelles recouvertes

de précurseur s'auto-associent pour former progressivement une mésophase hybride organique-inorganique, la figure (I.20) représente le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM [101].

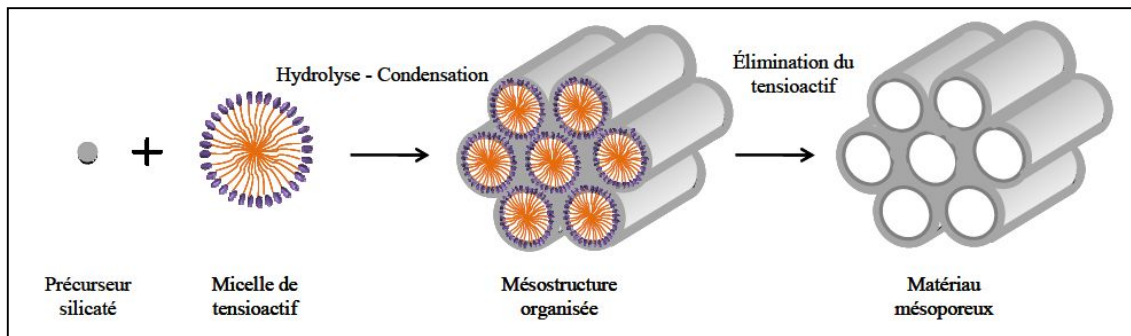


Figure I. 20: Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM [100].

L'agent tensioactif est généralement éliminé par calcination à des températures comprises entre 550°C et 600°C ou par extraction après dissolution par un solvant. Le choix de la méthode d'élimination dépend principalement de la nature du tensioactif utilisé lors de la synthèse ainsi que du type d'application prévue pour le solide [88, 101].

I.4.5. Autres matériaux poreux

En plus des matériaux déjà mentionnés, de nouveaux matériaux sont développés.

✓ Les alumines et oxydes métalliques divers : bien que présentant, pour certains des surfaces spécifiques importantes ($300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) [102]. Ces solides adsorbent plus sélectivement que les charbons. Leur capacité dépend étroitement du pH et de leur porosité. En dessous du point isoélectrique, seules les molécules chargées négativement sont adsorbées sur les sites positifs.

Dans l'état actuel de leur développement, ils ne peuvent être compétitifs vis-à-vis du charbon actif. Cependant, certains de ces solides, comme les alumines ou les oxyhydroxydes ferriques, présentent un réel intérêt pour l'élimination du fluor, des phosphates des nitrates, le séchage des gaz et des liquides etc. [102, 103].

✓ Les matériaux organiques : les résines macromoléculaires possèdent une surface spécifique comprise entre $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $750 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, leurs capacités sont très médiocres par rapport à celles des charbons actifs. Cependant, ces résines ont une meilleure cinétique d'adsorption et sont souvent plus faciles à régénérer (énergie de liaison faible) [103].

I.4.6. Les principales applications des matériaux poreux

Les applications technologiques des matériaux poreux sont très nombreuses (catalyse, séchage, filtration...). Ces diverses applications se retrouvent dans des secteurs tels que l'agro-alimentaire, l'industrie pharmaceutique, le traitement des eaux,..., et le seront encore plus dans l'avenir avec l'augmentation des coûts de l'énergie et la prise de conscience des problèmes environnementaux.

Principalement, l'application des matériaux poreux reste très vaste. Ils sont aussi utilisés dans le domaine de la chromatographie pour la séparation des produits analysés [104].

I.4.7. Le bois

Le bois est, avec la terre, l'un des plus vieux matériaux de construction de l'humanité. Dans l'approvisionnement mondial en matières premières, le bois occupe une place de choix : celle d'un matériau indéfiniment renouvelable dont le profil écologique le place en tête de tous les matériaux de construction. Le bois se positionne aujourd'hui de manière forte dans l'architecture contemporaine [105].

Le bois qui constitue les troncs et les branches des arbres est un ensemble de fibres accumulées par les arbres lors de leur croissance progressive au cours des années successives. D'un point de vue chimique, les trois principaux polymères du composite bois sont essentiellement l'hémicellulose (20-30%), lignine (20-30%) et cellulose (40-50%)

La cellulose est un polysaccharide cristallin linéaire. Le polymère est formé à partir de motifs répétés de cellulobiose. Les hémicelluloses sont des polysaccharides de composition variable contenant cinq atomes de carbone (xylose à inclusion et arabinose) et six atomes de carbone (dont les unités galactique, glucose et mannose). La lignine est un polymère mononucléé d'unités phénylpropane fortement ramifié. Généralement, les propriétés physiques et chimiques du bois dépendent de l'espèce, de l'âge de l'arbre et de la partie de l'arbre considérée, mais tous les bois sont particulièrement similaires dans leur chimie élémentaire (C : 51%, H : 6% et O : 43%) [106].

Ces polymères subissent des modifications physiques et chimiques avec départ de produits volatils ou réarrangements. Ces transformations confèrent au bois de nouvelles propriétés. D'autres conséquences du traitement sont la diminution des propriétés mécaniques du bois et sa forte coloration en fonction de l'intensité du traitement [107].

En plus de son utilisation dans les domaines de la construction, menuiserie...etc., le bois et ses dérivées sont largement employés dans la fabrication des matériaux poreux, ou seulement ajoutés comme additifs dans une matrice puis éliminer après une étape de

calcination à des hautes températures de celle-ci. [108,109]. Chaque procédé est plus ou moins coûteux mais donne des résultats variés notamment du point de vue du type de porosité et de son contrôle plus ou moins facile selon la méthode. En règle générale, la porosité est issue de l'élimination d'un composé introduit au sein d'une matrice [110].

Dans cette étude, nous avons utilisé la sciure de bois d'eucalyptus globulus comme additif dans la préparation des matériaux poreux. L'Eucalyptus est l'un des champions de la biomasse. Genre très diversifié, il se prête particulièrement aux biotechnologies mais répond aussi très efficacement à l'intensification culturale. Largement adopté par les grandes sociétés forestières internationales, le bois d'Eucalyptus est devenu, en peu de temps, l'or vert de l'industrie papetière [111-114]. Les Eucalyptus sont de grands arbres dont certains peuvent dépasser 100 m de hauteur, mais la moyenne des espèces les plus courantes est de 40 à 50 m, d'autres ont des dimensions plus faibles [115].

Une étude thermogravimétrique réalisée sur le bois d'Eucalyptus Globulus sous air, a montré qu'à 800°C, la quantité des cendres est de l'ordre de 10,81% [106].

CHAPITRE II
TECHNIQUES DE
CARACTERISATION DES
MATERIAUX

II.1. Introduction

Ce chapitre présente une description des différentes méthodes de caractérisation physico-chimique structurale et microstructurale que nous avons mise en œuvre dans le but d'identifier le matériau original et ceux préparés. Chacune de ces techniques contribue à la compréhension d'une partie précise du problème. Ces différentes techniques expérimentales qui permettent de caractériser la structure et la texture du matériau, leurs applications peuvent être limitée soit par leur mise en pratique (difficulté de mise en œuvre, préparation de l'échantillon,...), soit par la mesure elle même (résolution, échelle,...).

II.2. Caractérisation structurale et texturales

II.2.1. Analyse par le microscope électronique à balayage (MEB- EDX)

L'analyse de la morphologie est l'un des moyens de contrôle des matériaux à l'échelle microscopique et parfois à l'échelle nanométrique. Les techniques de microscopie les plus usuelles sont : la microscopie optique classique (MO), la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique à transmission (MET) [116].

La caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB) ou SEM (Scanning Electron Microscopy) est une technique qui permet d'étudier l'état de surface des matériaux par observation directe des images, et de déduire la rugosité de la surface. Cette technique est basée sur le principe des interactions électrons- matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface. Ces interactions sont [117]:

- Les électrons secondaires (ES): description de la topographie géométrique.
- Les électrons rétrodiffusés (ER): donne la topographie chimique.
- Les électrons de photon- X (RX): Analyse qualitative et quantitative de l'échantillon.

1. Principe de fonctionnement

Le principe d'un microscope électronique à balayage est basé sur l'interaction forte entre les électrons secondaires émis et rétro diffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet. Les échantillons en petits grains sont collés sur un porte échantillon par le biais du support carbone, ce film de carbone assure l'évacuation des charges électriques lorsque

l'échantillon est soumis au bombardement du faisceau d'électrons. Les portes échantillons sont des pièces en platine permettant de déplacer l'échantillon dans les 3 directions. En outre l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide [118, 119].

En pratique, l'échantillon est bombardé par un canon à électrons, ces derniers sont soumis à une tension accélératrice de 10 à 40 keV, ce faisceau d'électrons viendra à balayer la surface de l'échantillon à analyser. L'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon produit l'émission d'électrons d'énergies différentes, de rayons X et de luminescence. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Suivant les particules détectées, un microscope électronique à balayage peut avoir plusieurs modes d'imageries [120] :

- Les électrons secondaires arrachés à la matière par les électrons incidents ou rétrodiffusés d'énergie plus faible permettent d'imager la topographie de la surface avec des effets d'ombre. C'est la méthode la plus couramment utilisée.

- Les électrons rétrodiffusés d'énergie comparable à celles des électrons incidents permettent d'obtenir des images par contraste de phase idéal pour voir les différents matériaux d'un échantillon.

- Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde (WDS) pour donner une microanalyse élémentaire de l'échantillon (type d'éléments chimiques composant la surface).

L'interaction électron-matière conduit à des effets d'accumulation de charges à la surface. Dans le cas d'un échantillon conducteur, les charges sont évacuées vers la masse, cette accumulation peut déformée le faisceau d'électrons et modifie l'énergie effective et ça peut être remarqué dans le cas d'un isolant, il faut donc faire une métallisation à la surface par la déposition d'une couche mince d'or, palladium ou le carbone et/ou travailler à de faibles épaisseurs. La figure II.1 illustre un schéma d'un microscope électronique MEB à balayage couplé à un système d'analyse par spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX).

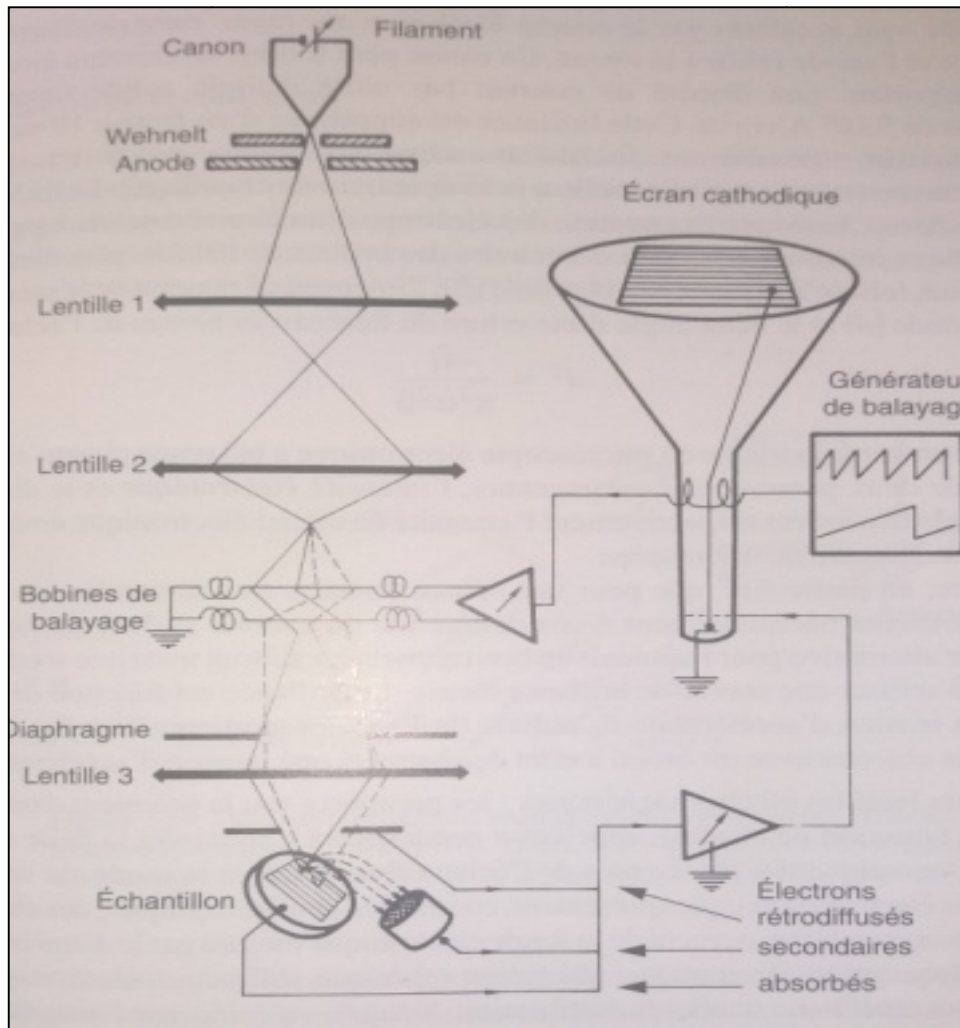


Figure II.1 : Schéma d'un microscope électronique MEB à balayage couplé à un système d'analyse par spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX) [119].

II.2.2. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Le principe physique pour la détermination de l'aire massique, est basé sur l'adsorption de gaz à basse température [121]. L'estimation de cette surface se fait par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) par adsorption physique de l'azote gazeux à une température égale à 77 °k (-196°C) [122-124].

II.2.2.1. Principe

Les analyses par la méthode BET reposent sur l'adsorption d'un gaz à la surface du solide. L'unique donnée expérimentale est l'isotherme d'adsorption et/ou de désorption. Cette dernière est obtenue point par point en laissant pénétrer le gaz dans le tube d'analyse, où se trouve l'échantillon maintenu à température constante et un volume connu de gaz.

Cette technique consiste à mesurer la quantité de molécules adsorbées par un l'échantillon à température constante [125]. La méthode de BET permet aussi de déterminer la distribution de tailles de pores et d'atteindre la porosité fine du matériau (< 200 nm), à partir de l'équation de Kelvin qui contrôle la condensation capillaire. Des tailles de pores allant de quelques Å sont accessibles et différents gaz sont utilisés (N_2 , Ar, CO_2 ...) [126, 127].

II.2.2.2. Classement des pores

Les données qualitatives et quantitatives sur la porosité de l'échantillon sont expliquées par la technique de porosimétrie par adsorption-désorption. La forme de l'isotherme d'adsorption donne une information sur la taille des pores. Les volumes adsorbés par les pores plus petits sont associés à des valeurs faibles de p/p_0 , mais pour les pores qui possèdent des diamètres plus gros peuvent conduire à une adsorption importante et pour des pressions d'équilibre plus élevées [125]. L'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) a procédé à une classification des pores en fonction de leur taille : celle-ci est donnée sur le schéma ci-dessous [13].

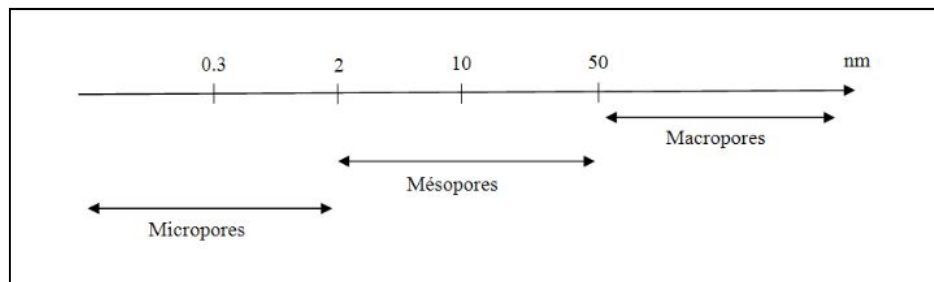


Figure II.2 : Classement des pores selon IUPAC.

Les micropores sont classés en trois types [128, 129]:

1. Supermicropore 0,7 nm-2 nm ;
2. Ultramicropore $<0,7$ nm ;
3. Submicropore $<0,4$ nm.

II.2.2.3. Calcul de la surface spécifique

La surface spécifique d'un matériau représente la surface totale par unité de masse de ce matériau accessible aux atomes et aux molécules. Cette surface peut être déterminée expérimentalement par application de la théorie BET aux résultats de l'isotherme d'adsorption.

Le modèle BET est appliqué pour la détermination de la surface spécifique des solides répondants aux hypothèses suivantes [119, 130]:

- L'adsorption est localisée sur des sites définis ;
- La molécule d'adsorbat est suffisamment petite pour bien recouvrir la surface du solide ;
- Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables ;
- A partir de la deuxième couche, l'énergie d'adsorption est constante et égale à la chaleur de liquéfaction.

L'équation B.E.T n'est valable que dans l'intervalle de pression relative ($Pr=P/P_0$) $0.05 < Pr < 0.35$, car à des pressions relatives inférieures les hétérogénéités de surface du solide affectent la partie basse pression de l'isotherme, tandis qu'aux hautes pressions relatives les interactions latérales entre les molécules d'adsorbat deviennent de plus en plus importantes. On utilise en pratique l'expression linéaire de formation de la monocouche [124]:

$$\frac{Pr}{V_{ads}(1-Pr)} = \frac{C-1}{CV_m} Pr + \frac{1}{CV_m} \dots\dots\dots(II.1)$$

avec :

$$Pr = \frac{P}{P_0}$$

P_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'expérience ;

V_{ads} : volume adsorbé par gramme d'adsorbant à la pression relative Pr ;

V_m : volume correspondant à une monocouche de molécules adsorbées;

C est la constante BET, elle est caractéristique du système gaz-solide, de la température et de la différence entre l'énergie d'adsorption de la première couche et l'énergie ou la chaleur latente de liquéfaction de l'adsorbat à la température considérée. Cette constante est donnée par l'équation suivante :

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{R \times T}\right) \dots\dots\dots(II.2)$$

La figure II.3 représente une isotherme de BET. Le graphe $\frac{Pr}{V_{ads}(1-Pr)}$ en fonction de la pression relative Pr est une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer le volume V_m et la constante C [120]:

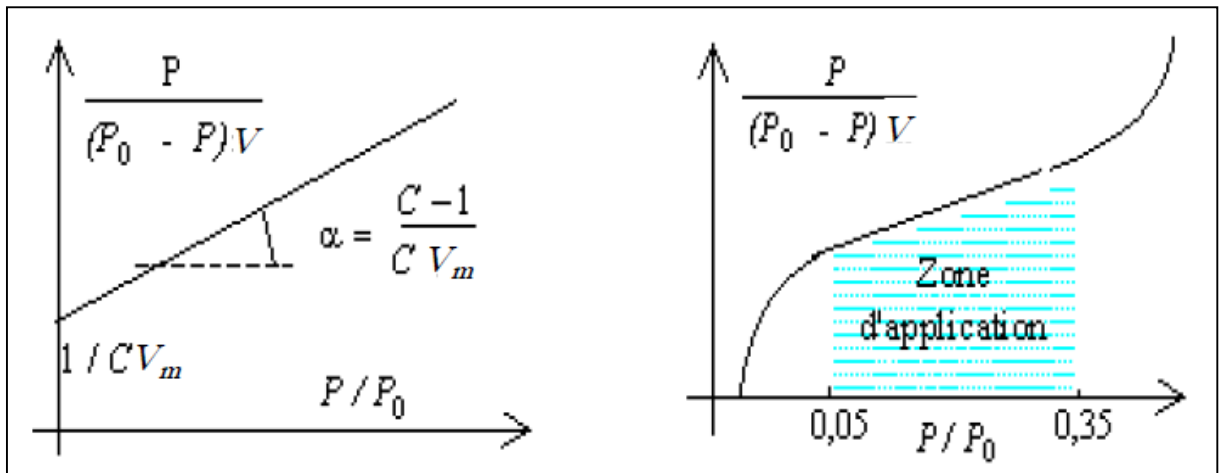


Figure II. 3: Isotherme de BET [120].

La surface spécifique des matériaux élaborés est mesurée par la technique BET multipoint. Cette technique consiste à chauffer sous vide la cellule d'analyse contenant une masse connue de solide à étudier (de l'ordre de 100 à 200 mg) à une température connue pendant un temps bien déterminer. Après ce traitement thermique, un flux de gaz inerte est envoyé dans la cellule qui est alors mis en contact avec l'adsorbant. On peut retrouver la surface S_p en considérant l'aire occupée σ_{N_2} par une molécule d'azote qui constitue une couche monomoléculaire condensée sur la surface des pores [125, 131]:

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A \sigma_{N_2}}{V_M m} \dots\dots\dots(II.3)$$

avec:

S_{BET} : surface spécifique (m^2/g) ;

V_m : volume de gaz nécessaire pour couvrir la monocouche, il est exprimé en cm^3/g d'adsorbant;

V_M : volume molaire ($22414cm^3/mole$; CNTP) ;

N_A : nombre d'Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$ molécules/mole) ;

σ_{N_2} : surface occupée par une molécule de gaz (N_2 ; $16,20 \times 10^{-20} m^2$) ;

m : masse de l'échantillon (g).

Dans le cas de l'azote:

$$S_{BET} (m^2/g) = 4,355 V_m (cm^3 CNTP/g) \dots\dots\dots(II.4)$$

Le volume de gaz adsorbé correspond à un certain nombre de moles [132] :

$$n_{\text{ads}} = \frac{V_{\text{ads}} P}{RT} \dots\dots\dots(\text{II.5})$$

La phase adsorbée est considérée comme une phase liquide. Dans les conditions normales de température et de pression, le volume poreux peut être calculé de la manière suivante [132]:

$$V_P = \frac{m_{N_2}}{\rho_{N_2, \text{liq}}} = \frac{n_{\text{ads}} \cdot M_{N_2}}{\rho_{N_2, \text{liq}}} = \frac{V_{\text{ads}} M_{N_2}}{V_M \rho_{N_2}} \dots\dots\dots(\text{II.6})$$

$$V_p (\text{ml/g}) = 1,5468 \cdot 10^{-3} \cdot V_{\text{ads}} (\text{cm}^3 \text{CNTP/g}) \dots\dots\dots(\text{II.7})$$

avec :

V_{ads} : volume du gaz adsorbé pour P/P_0 donné (cm^3/g);

M : masse molaire de l'azote (28,0134 g/mol) ;

V_M : volume molaire de l'adsorbant dans les C.N.T.P (22414 cm^3/mol) ;

ρ : masse volumique de l'azote (0,808 g/cm^3) ;

Il est nécessaire de distinguer la surface interne de la surface externe d'un adsorbant (figure II.4) [133]. Dans le cas d'un adsorbant non poreux, macroporeux ou mésoporeux, la surface externe est celle qu'on peut atteindre par la méthode BET. Par contre, dans le cas d'un adsorbant contenant des micropores, il est intéressant de comparer la valeur de la surface spécifique calculée par l'application de la loi BET (S_{BET}) et la surface externe (S_{ext}) sur laquelle peut se former une couche multimoléculaire d'épaisseur t (figure II.4) [132 - 134]. La différence des deux valeurs d'aires spécifiques peut s'interpréter par l'existence d'une microporosité.

$$S_{\text{micro}} = S_{\text{BET}} - S_{\text{ext}} \dots\dots\dots(\text{II.8})$$

L'évaluation de la surface externe (S_{ext}) est déterminée par la méthode dite t-plot [134-136].

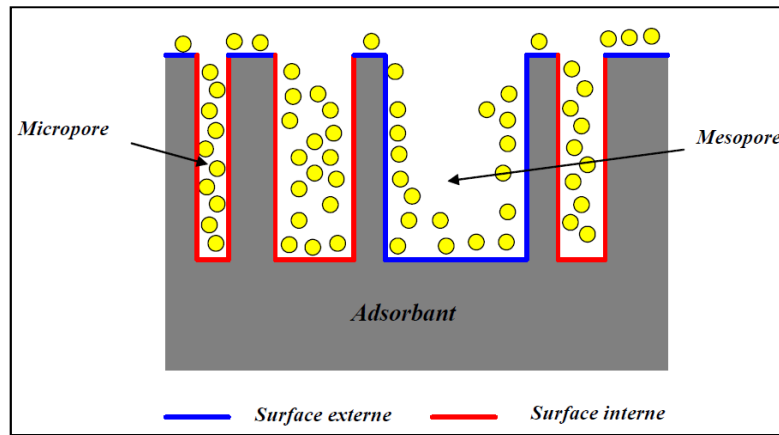


Figure II.4: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant [133].

II.2.2.4. Méthode t-plot

La méthode t-plot est l'une des méthodes les plus couramment utilisées pour déterminer la surface externe et le volume des pores d'un adsorbant. Cette méthode est basée sur l'estimation de l'épaisseur t de la couche d'adsorbant, tel que N_2 , en fonction de la pression relative P/P_0 . Cette épaisseur est généralement appelée épaisseur statistique t . Les valeurs de t sont calculées à l'aide de l'une des deux équations suivantes [119, 132, 134] :

Formule de Harkins-Jura :

$$t(A^\circ) = \left[\frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{0,5} \dots\dots\dots(\text{II.9})$$

Formule de Halsey :

$$t(A^\circ) = 3,5 \left[\frac{5}{\log \frac{P_0}{P}} \right]^{1/3} \dots\dots\dots(\text{II.10})$$

Deux cas se présentent :

1^{er} cas : Adsorption sur un matériau non microporeux (figure II.5)

La partie linéaire de la courbe $V_{ads}=f(t)$, passe par l'origine. Dans ce cas, la pente de la droite est directement proportionnelle à l'aire de l'adsorbant.

$$V_{ads} = k_1 \cdot S_{t-plot} \cdot t \dots\dots\dots(\text{II.11})$$

Dans le cas de l'azote adsorbé à 77 K, la surface externe (appelée $S_{t\text{-plot}}$) est calculée par la relation suivante [132]:

$$S_{t\text{-plot}} \text{ (m}^2\text{g}^{-1}\text{)} = \frac{1}{k_1} \cdot \frac{V_{\text{ads}}}{t} \dots\dots\dots(\text{II.12})$$

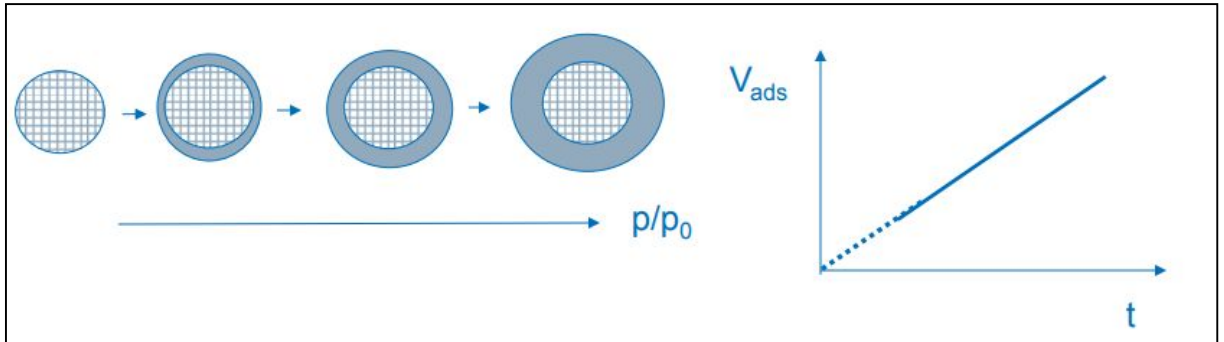


Figure II.5 : Adsorption sur un matériau non microporeux.

2^{ème} cas : Adsorption sur un solide microporeux (figure II.6)

Les micropores sont rapidement remplis puis adsorption sur la surface externe.

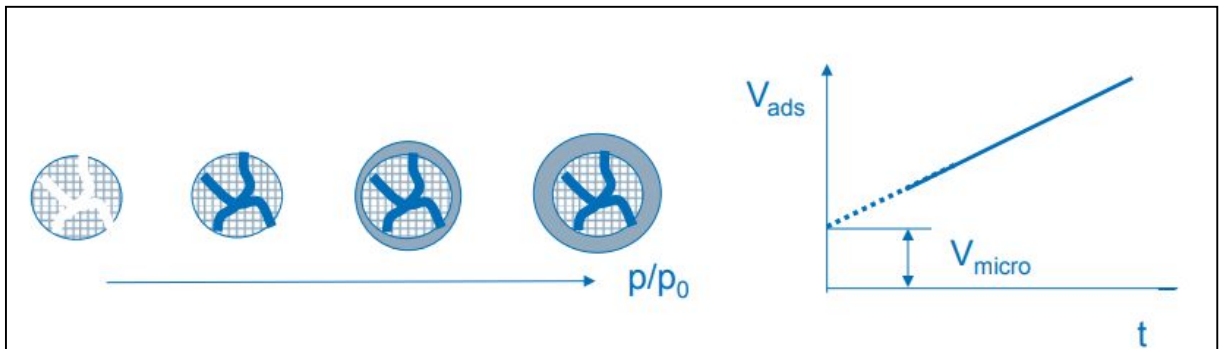


Figure II.6 : Adsorption sur un solide microporeux.

Dans le deuxième cas, l'extrapolation à $t=0$ de la partie linéaire de la courbe $V_{\text{ads}}=f(t)$, nous permet de déterminer le volume microporeux (V_{MP}) et la pente de cette droite permet de calculer la valeur de la surface externe [134-137].

$$V_{\text{ads}} = V_{\text{MP}} + k_1 \cdot S_{\text{ext}} \cdot t \dots\dots\dots(\text{II.13})$$

Dans les deux cas, $k_1 = \frac{1}{1,5468}$

II.2.2.5. Méthode Dubinin-Raduskevich (D-R) [45, 138, 139]

Le volume microporeux peut aussi être calculé par l'équation de Dubinin-Raduskevich :

$$\ln(V_p) = \ln(V_{D-R}) - D \left[\ln\left(\frac{P_0}{P}\right) \right]^2 \dots\dots\dots(\text{II.14})$$

Dans ce cas, il suffit de tracer $\ln(V_p)$ en fonction de $\left[\ln\left(\frac{P_0}{P}\right) \right]^2$. L'extrapolation à

$\left[\ln\left(\frac{P_0}{P}\right) \right]^2 = 0$ permet de calculer le volume microporeux total (V_{D-R}) qui correspond à la somme des volumes microporeux et ultra-microporeux :

Où :

V_{D-R} : volume microporeux en cm^3/g ;

D : facteur dépendant de la température et du système gaz-solide étudié.

II.2.2.6. Analyse de la distribution de la taille des pores

Dans une expérience d'adsorption de N_2 sur un matériau, la condensation capillaire dans les pores se produit après une adsorption multicouche à partir de la vapeur. Les pores sont remplis d'un liquide séparé de la phase gazeuse par un ménisque. Le gaz dans les pores se condense à des pressions inférieures à la pression de vapeur saturante du gaz (P_0). L'étude de condensation capillaire est donnée par l'équation de Kelvin qui relie la pression de condensation P de l'adsorbat au rayon du pore (figure II.7) [119, 140]:

$$RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\gamma V_L}{r_m} \dots\dots\dots(\text{II.15})$$

Où P est la pression de vapeur sur la surface incurvée du ménisque liquide-vapeur avec un rayon de r_m , V_L est le volume molaire du liquide absorbé, γ est la tension superficielle du liquide. P est également la pression de vapeur saturante car elle correspond à la pression de vapeur quand $r_m \rightarrow \infty$, R est la constante de gaz universelle et T est la température. Lowell et Shields [141] ont préconisé que pour $\cos\theta$ ($\theta \leq 20^\circ$) $\geq 0,94$, l'erreur introduite par cette hypothèse des angles de contact nuls ne sera faibles et négligeables, ce qui donne :

$$r_m = r_k \Rightarrow r_p = r_k + t \dots\dots\dots(\text{II.16})$$

d'où :

r_k : rayon de Kelvin ;

r_p : rayon du pore.

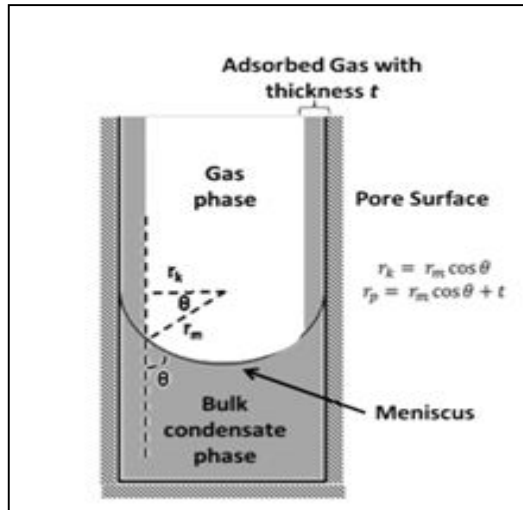


Figure II.7: Représentation schématique de la relation entre le rayon de Kelvin.

Il existe plusieurs méthodes pour exprimer la distribution de la taille des pores. Chaque méthode a une signification physique différente [13, 132,141]. Dans le cas de pores de forme cylindrique, de rayon r et de longueur L (figure II.8), la surface et le volume des pores sont calculés à partir des équations suivantes:

$$V = \pi r^2 L \dots \dots \dots (II.17)$$

$$S = 2\pi r L \dots \dots \dots (II.18)$$

Les expressions différentielles sont comme suit:

$$\frac{dV}{d \log(r)} = \frac{dV/dr}{d \log(r)/dr} = 2\pi r^2 L \dots \dots \dots (II.19) \text{ Distribution du volume}$$

$$\frac{dV}{dr} = 2\pi r L \dots \dots \dots (II.20) \text{ Distribution de la surface}$$

$$\frac{dS}{dr} = 2\pi L \dots \dots \dots (II.21) \text{ Distribution de la longueur}$$

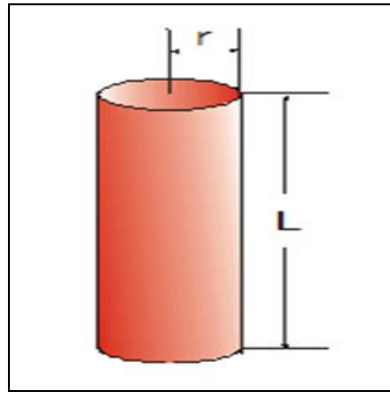


Figure II.8: Pore de forme cylindrique.

II.2.3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est parmi les techniques les plus utilisées pour caractériser et identifier les matériaux synthétisés [142,143].

L'absorption du rayonnement infrarouge (IR) résulte du changement des états vibrationnels et rotationnels d'une molécule [144]. Elle permet de mettre en évidence la présence de groupements atomiques spécifiques dans une phase donnée. C'est donc d'identifier les modifications de structure chimique d'un matériau, notamment à l'information moléculaire ou l'identification de molécules inconnues [145]. Sous l'effet du rayonnement IR, les molécules de l'échantillon analysé subissent des changements d'état vibrationnel, à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire [146].

II.2.3.1. Principe

Cette méthode est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon dans le domaine spectral infrarouge (nombre d'ondes 400 à 4000 cm^{-1}). La détection des vibrations des liaisons chimiques entre deux atomes permet l'analyse des fonctions chimiques. Ainsi, lors de l'analyse, un rayonnement polychromatique est envoyé sur le matériau et l'intensité du faisceau transmis est inférieure à celle du faisceau incident [147]. Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation). Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones [148]:

- proche infrarouge : $\lambda = 0,8$ à $2,5 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1}) ;
- moyen infrarouge : $\lambda = 2,5$ à $25 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}) ;

- lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à $1000 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1}).

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'utilisation d'un interféromètre, généralement l'interféromètre de Michelson. La figure II.9 présente le schéma d'un tel dispositif, il est composé de deux miroirs, l'un fixe, l'autre mobile et d'une lame semi-réfléchissante appelée séparatrice et d'une lame appelée compensatrice [147] :

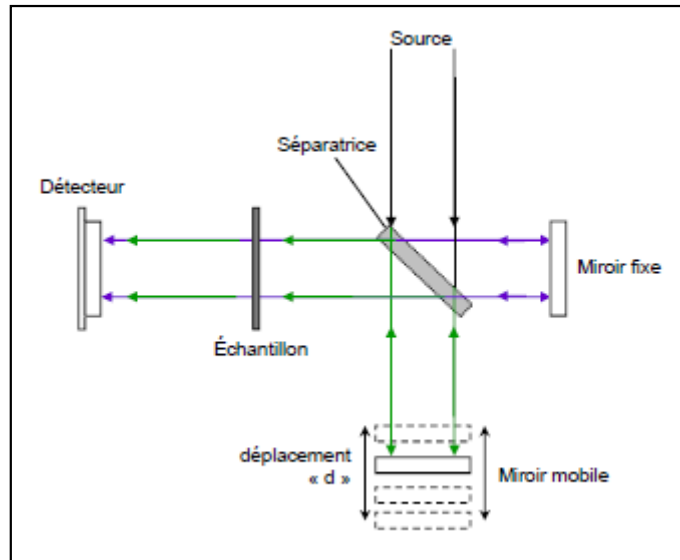


Figure II. 9 : Schéma de l'interféromètre de Michelson.

La source émet un rayonnement en direction de la lame semi-réfléchissante qui sépare le faisceau en deux parties d'intensité égale : une première vers un miroir fixe, et la seconde vers un miroir mobile pouvant se déplacer d'une distance $\langle d \rangle$. Les deux faisceaux sont réfléchis et en émergeant, ils interfèrent : ces interférences sont dites en phase si la distance parcourue par les deux faisceaux est identique. Si le miroir mobile a été déplacé de $\langle d \rangle$, le chemin optique de ce faisceau émergeant est augmenté de $2d$, et les deux faisceaux sont déphasés. Le signal résultant est donc fonction du déplacement d et prend le nom d'interférogramme. Par transformée de Fourier, nous obtenons un spectre dont l'intensité varie en fonction du nombre d'onde. L'échantillon est placé entre l'interféromètre et le détecteur. Ainsi, l'information sur l'absorption des nombres d'onde par le matériau est contenue dans le signal.

II.2.3.2. Spectre infrarouge

L'absorption de l'échantillon, qui varie suivant la longueur d'onde des radiations émises par la source, est présentée sur un document de base obtenu avec le spectromètre, et appelé spectre infrarouge [149]. La mesure de l'intensité de lumière absorbée à chaque

longueur d'onde λ conduit à un spectre caractéristique du produit étudié [150]. L'ordonnée du graphe représente le rapport des intensités transmises, avec et sans échantillon, calculé pour chaque longueur d'onde inscrite en abscisse λ exprimée en μm ou du nombre d'onde $\frac{1}{\lambda}$.

Ce quotient est appelé transmittance T . Sur le graphe il est souvent remplacé par son pourcentage $T(\%)$ ou par l'absorbance, $A = \log\left(\frac{1}{T}\right)$ [149].

La transmission est fréquemment exprimée en pourcentage, elle est donnée par le rapport

$T = \frac{I}{I_0}$, elle est liée à l'absorbance A la densité optique par la relation suivante [150]:

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \varepsilon.l.C.....(II.22)$$

avec:

I_0 : intensité initiale de la radiation incidente ;

I : intensité de la radiation après absorption (absorbée) ;

ε : coefficient d'absorption (coefficient d'extinction molaire) ;

l : longueur du trajet optique au travers du milieu absorbant, exprimé en cm ;

C : la concentration de la substance analysée en mol.dm^{-1} .

II.2.4. La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique qui permet de caractériser les différentes phases cristallines présentes dans un échantillon, c'est-à-dire, la structure d'un matériau. La DRX est une méthode d'analyse non destructrice des solides sous forme de poudre basée sur la loi de Bragg. Elle constitue l'une des techniques les plus utiles et les plus répandues pour l'identification des phases cristallisées et permet même d'évaluer la taille moyenne des cristallites [45,119, 150, 151].

1. Principe

La technique DRX consiste à appliquer un faisceau de rayons X possède une longueur d'onde λ connue sur l'échantillon [45]. Généralement, en utilisant la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, ce rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie d'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations

dans toutes les directions [152]. Le principe de cette méthode repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg [119]:

$$2d_{\text{Bragg}} \cdot \sin \theta = n\lambda \dots \dots \dots \text{(II.23)}$$

avec:

λ : la longueur d'onde du rayonnement incident (Å) ;

d_{Bragg} : distance entre deux plans d'indices de Miller h,k,l (Å) ;

θ : l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant ou l'angle de Bragg (°).

n : ordre de diffraction (nombre entier).

L'identification des différentes phases cristallines se fait par une comparaison de la position des raies de diffractions obtenues ainsi que de leur intensité avec celles fournies par la base de données qui ressemble les spectres d'un grand nombre de substances [148]. L'ensemble des mesures des intensités diffractées lors d'un balayage forme un spectre de diffraction des rayons X [119].

II.2.5. Analyse élémentaire par la fluorescence X (FRX)

La fluorescence X c'est une technique très largement utilisée en analyse chimique. Cette méthode d'analyse est basée sur les émissions de radiations caractéristiques des éléments chimiques présents dans l'échantillon lorsque ces éléments sont soumis à des radiations de rayons- X de haute énergie [153].

L'analyse par fluorescence X possède plusieurs avantages, comme la rapidité et la simplicité de mise en œuvre, ainsi sa capacité de doser plusieurs éléments sur la même préparation.

En analyse par fluorescence X, la source importante de rayons X est le mouvement des électrons à l'intérieur même des atomes. La chute de l'électron d'une couche externe à une couche interne s'accompagne de l'émission d'un rayon X ayant une énergie précise. L'énergie du rayon X émis est caractéristique de la différence d'énergie entre deux couches électroniques.

On utilise une terminologie particulière pour décrire les rayons X émis par les transitions d'une couche électronique à l'autre (ex. K_{α}). La première lettre (K, L, M, N ou O) indique la couche d'arrivée de l'électron et la seconde lettre (α ou β) indique la couche d'où provient l'électron. α représente la couche externe immédiatement supérieure et β c'est la deuxième couche externe.

K- α indique la chute de l'électron sur la couche K depuis la couche L ;

K- β chute de l'électron sur la couche K depuis la couche M ;

L- α chute de l'électron sur la couche L depuis la couche M ;

L- β chute de l'électron sur la couche L depuis la couche N.

Le tableau II. 1 donne un exemple sur les énergies des rayons X caractéristiques émis par des éléments entrant dans la composition d'aciers courants [154]:

Tableau II. 1: Valeurs des énergies des rayons X caractéristiques.

Energie caractéristique d'un rayon X (keV)						
Elément	Symbole	Numéro atomique	K- α	K- β	L- α	L- β
Vanadium	V	23	4,95	5,43	0,51	0,52
Chrome	Cr	24	5,41	5,95	0,57	0,58
Manganèse	Mn	25	5,9	6,49	0,64	0,65
Fer	Fe	26	6,4	7,06	0,70	0,72
Cobalt	Co	27	6,93	7,65	0,78	0,79
Nickel	Ni	28	7,47	8,26	0,85	0,87

1. Principe de la fluorescence X

En pratique, la spectrométrie de fluorescence X utilise deux sources de rayons X:

- Les tubes à rayons X utilisent le bombardement électronique.
- Les éléments radioactifs utilisent le rayonnement gamma émis par les noyaux de ces éléments [155].

L'échantillon est bombardé par des rayons X dans le cas d'une fluorescence X, donc il y a une émission d'électrons de rayons X et de raies caractéristiques de rayons X. Certains rayons X interagissent avec les électrons des couches K et L dans l'échantillon ce qui provoque leur éjection. Les trous créés dans la couche K (ou L) sont immédiatement remplis par les électrons tombant des couches externes L, M ou N.

Chaque transition électronique émet un rayon X caractéristique (photon de fluorescence) dont l'énergie est égale à la différence d'énergie entre deux couches d'un élément particulier.

Puisque pour un même élément, toutes les couches électroniques ont les mêmes niveaux fixes d'énergie, chaque transition électronique identique se traduira par l'émission d'un rayon X ayant la même énergie discrète. Donc, lorsque des électrons sont éjectés d'atomes du même élément, les rayons X émis que l'on pourra détecter seront identiques.

La quantité de rayons X émis par une transition vers la couche K ou la couche L sera proportionnelle au nombre d'atomes ou des éléments présents dans l'échantillon [151, 156].

La méthode utilisée (FRX) va permettre d'analyser des éléments majeurs et des traces du types : Na, Mg, Al, Si, P, K, Ti, V, Cr, Mn, Fe ou les éléments traces : Ni, Zn, Pb, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sn, Cs, Ba, La, Ce, W, Th, U [20].

II.2.6. Analyse thermique ATG-ATD-DSC

Un solide peut subir un changement de son état physico-chimique sous l'effet de la température. Ces réactions s'accompagnent d'un dégagement ou d'une absorption de la chaleur et parfois d'une perte de masse [119, 157].

L'analyse thermique est définie comme un ensemble de méthodes. Chaque méthode thermique par laquelle, les propriétés physiques ou chimiques d'une substance, d'un mélange et /ou réactif sont mesurées comme une fonction de la température ou du temps pendant que l'échantillon est soumis à un programme de température contrôlée [158]. Les techniques d'analyse thermiques les plus fréquemment utilisées sont présentées dans le tableau II.2, ainsi que les noms les plus couramment employés [159].

Tableau II. 2 : Principales méthodes thermiques.

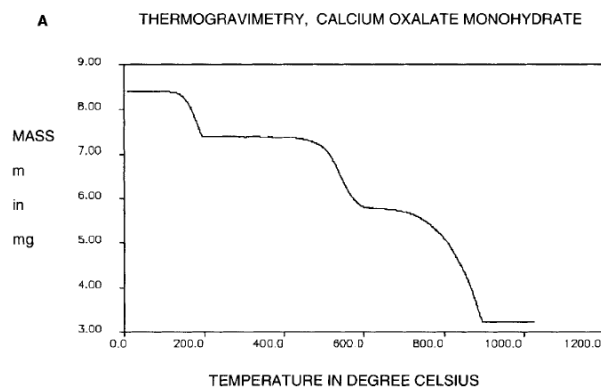
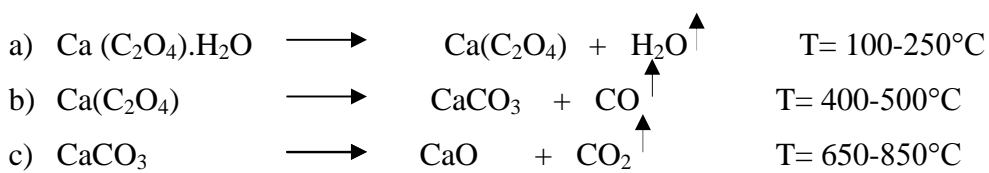
Technique	Abréviation	Propriété
Thermogravimétrie (ou analyse thermogravimétrique)	TG ou ATG	masse
Analyse thermique différentielle	ATD	Différence de température
Analyse calorimétrique différentielle à balayage	DSC (ACD)	Différence de puissance ou flux de chaleur

II.2.6.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermique gravimétrique ATG est une technique expérimentale basée sur la mesure de la variation de la masse en fonction de la température ou du temps, sous atmosphère contrôlée. L'analyse thermogravimétrique est souvent reportée avec sa dérivée DTG [160-162]. Les mesures ATG/DTG fournissent des informations de base sur la stabilité thermique d'un produit, ainsi que sa composition chimique [163]. D'autres effets peuvent être observés :

- Diminution de la masse :
 - Décomposition ;
 - Evaporation ;
 - Réduction (souvent en atmosphère réductrice) ;
 - Désorption ;
 - Sublimation.
- Augmentation de la masse :
 - Oxydation ;
 - Absorption.

La perte de masse n'est visible que si un processus se produit, par exemple, lorsqu'un composant volatil est perdu. Des phénomènes peuvent se produire sans perte de masse, ceux-ci peuvent être détectés par les techniques associées de l'ATD et DSC [159]. L'analyse thermogravimétrique est typiquement effectuée sur des échantillons de taille de l'ordre de milligramme (10-100mg) avec différentes vitesses de chauffage et dans différentes atmosphères inerte ou oxydée [163]. Les températures où interviennent ces pertes de masses constituent des informations complémentaires à celles obtenues par ATD pour l'identification des phénomènes physico-chimiques impliqués. Les deux caractérisations sont souvent effectuées simultanément sur le même appareil (couplage ATG/ATD) [157]. La figure II.10 illustre un exemple de l'analyse ATG-DTG pour un échantillon de l'oxalate de calcium monohydraté $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. L'oxalate de calcium monohydraté présente en effet trois domaines de température de décomposition [159, 164]:



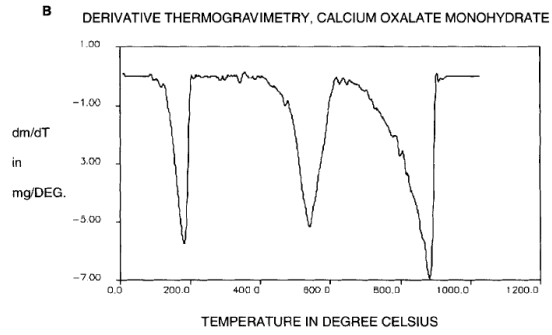


Figure II.10 : Exemple d'un résultat d'une expérience de ATG dans de l'oxalate de calcium monohydraté, A) courbe de TG, B) courbe de DTG [159].

II.2.6.1.1. Instrument de l'ATG

Les éléments essentiels qui entrent dans la conception d'un appareil ATG sont (figure II.11):

1. Une enceinte étanche (permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon) ;
2. Un four permettant de gérer la température ;
3. Un module de pesée (microbalance) ;
4. Un thermocouple (pour mesurer la température).

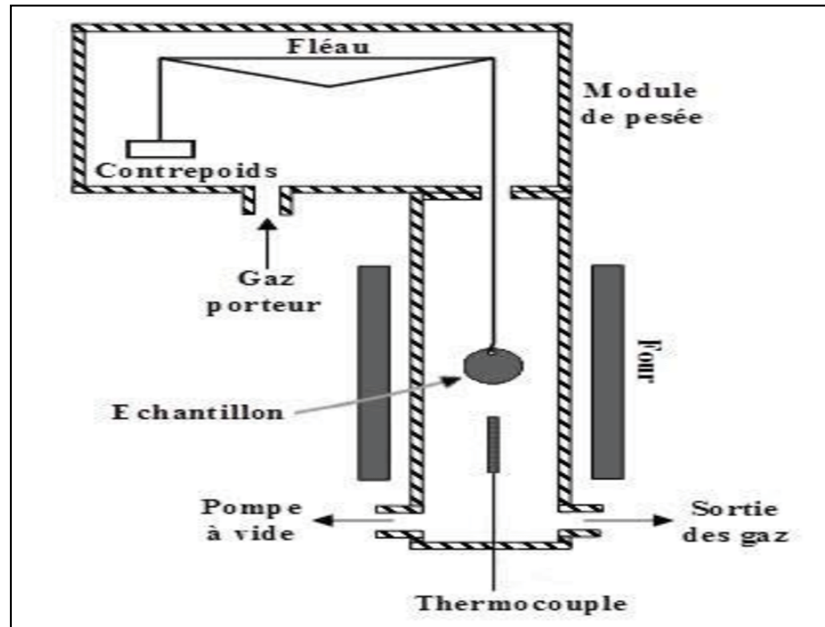


Figure II.11: Représentation schématique d'une ATG (type Setaram TG-DTA92B) [165].

II.2.6.1.2. Familles de courbes TG

La forme des courbes ATG dépend de la nature de la transformation que subit le matériau au cours du chauffage (figure II.12) [166].

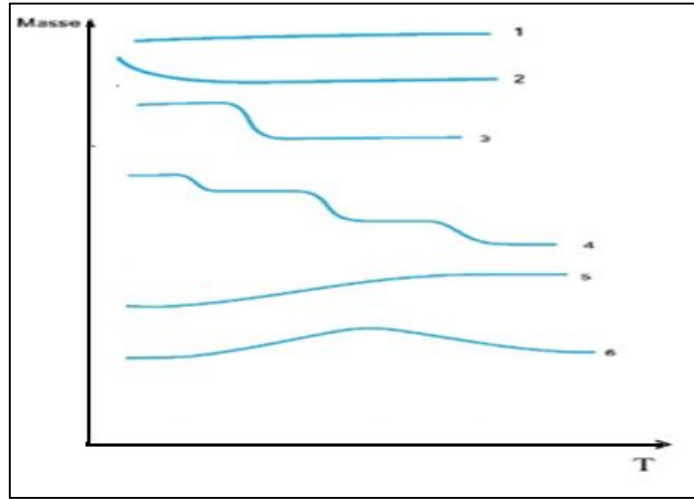


Figure II.12 : Différents formes de courbes ATG.

- **Courbe 1** : pas de décomposition avec perte de masse sur la gamme de température. Une transformation, une fusion, une polymérisation ou une autre réaction a pu avoir lieu, il faut utiliser une autre technique pour en savoir plus (ex : couplage DSC). Aucun produit volatil ne s'est échappé.
- **Courbe 2** : perte de masse rapide, souvent caractéristique d'une évaporation ou d'une déshydratation.
- **Courbe 3** : décomposition de l'échantillon en une seule étape. On peut ainsi définir la limite de stabilité en fonction de la température, et en déduire des paramètres cinétiques tout comme la stoechiométrie de la réaction.
- **Courbe 4** : décomposition en plusieurs étapes. Un ensemble de température de limite de stabilité peut être défini pour chaque étape. Des études stœchiométriques de réaction et/ou cinétique complexes peuvent être réalisées.
- **Courbe 5** : prise de masse liée à la réaction de l'échantillon avec l'atmosphère, exemple typique d'une oxydation d'un métal donnant un composé non volatil.
- **Courbe 6** : ensemble de réaction donnant lieu à une prise puis à une perte de masse (ex : une réaction d'oxydation, l'oxyde se décomposant à plus haute température).

II.2.6.2. Analyse thermique différentielle ATD

L'analyse thermique différentielle ATD, repose sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière par rapport à une référence (matériau inerte thermiquement) pendant les transformations physiques ou chimiques, qu'elle subit. Cette méthode permet de mettre en évidence la décomposition ou la formation de certaines espèces et les phénomènes de cristallisation au cours d'une calcination [119, 157]. L'analyse thermique différentielle (ATD) nous permis aussi de déterminer avec précision les températures de transformations des phases telles que la fusion et la solidification. La courbe d'analyse thermique différentielle donne la courbe de gradient de température en fonction de la température ou de temps $\Delta T=f(T \text{ ou } t)$, cette courbe comportera des pics, à chaque pic correspond une transformation. De plus, à partir de la pente du pic on peut déduire directement la capacité calorifique C_p , et l'aire de ce pic qui donne directement la chaleur de changement d'état ΔH [158]. Un exemple d'une courbe d'ATD est représenté par la figure II.13.

L'appareil d'ATD est constitué d'une enceinte dont la température, relativement homogène, peut être programmée pour croître ou décroître. Cette enceinte contient un échantillon et un corps de référence inerte. Deux thermocouples sont placés respectivement sur l'échantillon et la référence. Toute transformation exothermique ou endothermique de l'échantillon, produite par une variation de température, est détectée et se traduit par l'apparition d'un pic sur le graphe traduisant la variation de la puissance thermique dégagée par l'échantillon en fonction du temps [167]. Le principe de l'ATD est schématisé sur la figure II.14.

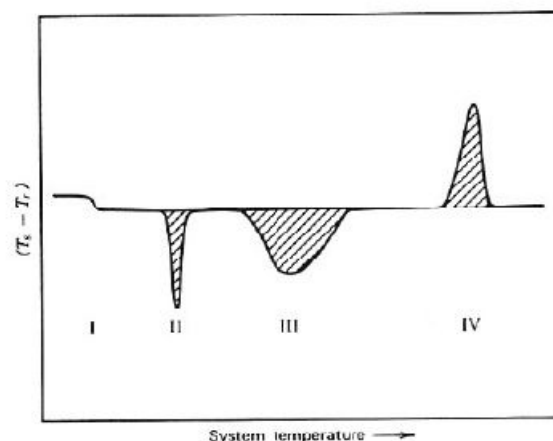


Figure II.13 : Courbe ATD, I : transition de deuxième ordre (ex : transition vitreuse), II et III (pics endothermiques (ex : fusion ou décomposition) [168].

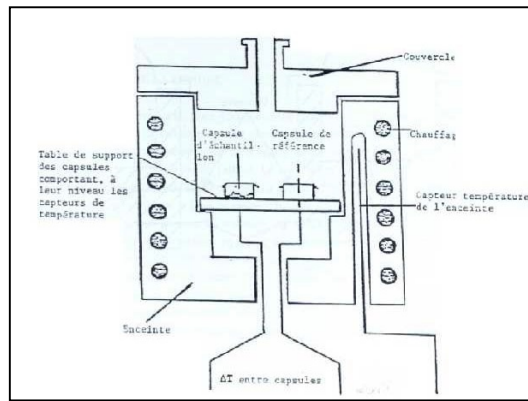


Figure II.14 : Schéma de principe de l'ATD [167].

II.2.6.3. Analyse calorimétrique différentielle DSC

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage ACD ou DSC est une technique très souvent utilisée dans le domaine de la recherche et de la technologie verrières [169]. Cette technique est basée la mesure la variation de flux thermique entre une référence et l'échantillon à tester dans une large gamme de température, quand cet échantillon est soumis à une programmation de température sous atmosphère contrôlée [170, 171].

La figure II.15 montre le un thermogramme DSC d'un échantillon de l'acide Poly Lactique PLA. Les changements de phase observées sont des processus endothermique ou exothermiques, c'est-à-dire qu'ils absorbent ou qu'ils dégagent de la chaleur. Nous pouvons donc réaliser une étude quantitative des transitions de phase. Sur le thermogramme DSC, nous observons :

- la transition vitreuse par un saut de capacité calorifique dû au passage de l'état vitreux à l'état caoutchouteux ;
- la cristallisation et recristallisation (ou cristallisation froide) par un pic exothermique ;
- la fusion par un pic endothermique.

Toute cristallisation se produisant lors de l'augmentation de la température est appelée froide, ou recristallisation, et inversement toute cristallisation se produisant lors du refroidissement peut être appelée cristallisation chaude [172].

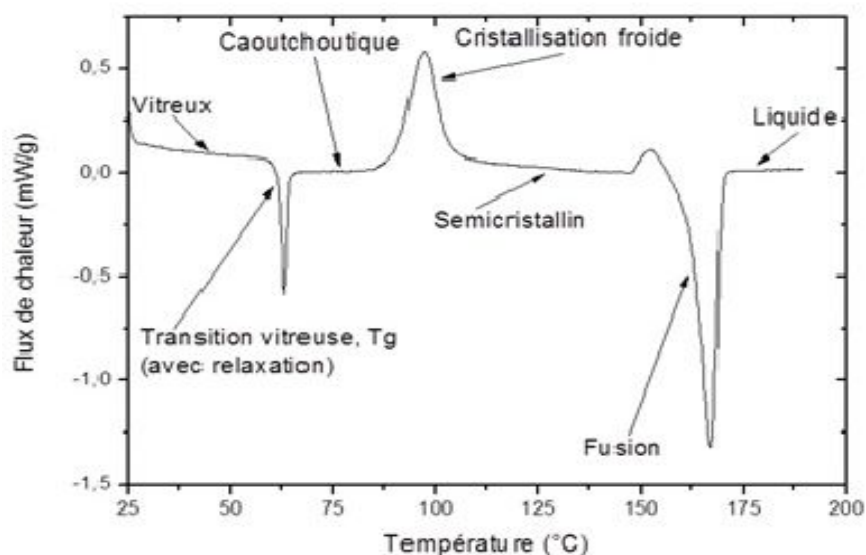


Figure II. 15: Exemple d'un thermogramme DSC d'un échantillon de l'acide Poly Lactique PLA. Les pics orientés vers le bas représentent des phénomènes endothermiques et vers le haut ceux exothermiques [173].

Le schéma de principe de l'appareil DSC est reporté sur la figure II.16.

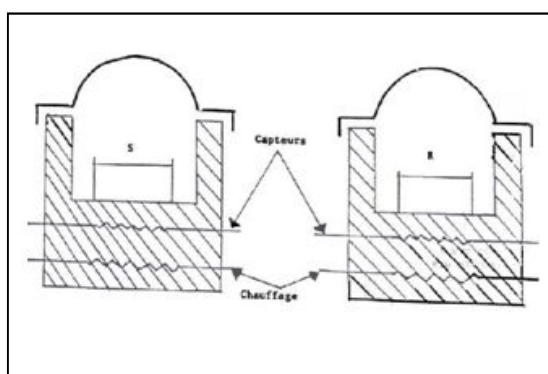


Figure II.16 : Schéma de principe de la DSC [167].

CHAPITRE III
PREPARATION ET
CARACTERISATION DES
MATERIAUX

III.1. Introduction

Ce chapitre décrit le protocole expérimental utilisé pour la préparation et la caractérisation de quelques matériaux à partir d'un sable de dune prélevé de la région de la wilaya d'El-Oued. Les matériaux préparés sont :

1. Gel de silice ;
2. SCST (sable+ carbonate de sodium+ tensioactif) ;
3. SCCE (sable +carbonate de calcium+ Eucalyptus Globulus).

III.2. Produits utilisées

III.2.1.Tensioactif

Le tensioactif utilisé dans cette étude est le bromure de n-hexadécyltriméthylammonium ou bromure de cétrimonium CTAB sous forme d'une poudre blanche, procuré auprès de Sigma- Aldrich. Le CTAB est un tensioactif ionique de masse moléculaire $M = 364,4 \text{ g/mole}$ et de formule chimique brute $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$. Le CTAB est largement employé pour la structuration des matériaux mésoporeux, il possède une longue chaîne alkyle hydrophobe et une tête hydrophile cationique (figure III.1) [174, 175].

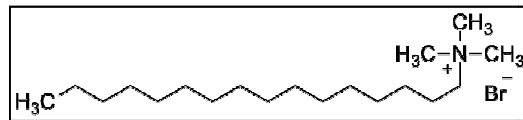


Figure III.1 : Schéma de la molécule de CTAB [93].

III.2.2. Sable

Le prélèvement du sable utilisé dans cette étude (figure III.2) est effectué dans la région de la wilaya d'El-Oued (Algérie). La wilaya d'El-Oued est située au Sud- Est du Sahara Algérien et au Nord de la mer des dunes du grand erg oriental.



Figure III.2 : Sable brut.

III.2.2.1. Analyse par MEB

Pour observer la morphologie des échantillons, le microscope électronique à balayage a été utilisé dans ce cas. L'appareil est un microscope électronique à balayage (MEB) de type Quanta 250 de FEI à filament de tungstène, le microscope est couplé d'un spectromètre par dispersion d'énergie (EDS) de type Octane Pro de AMTEK. Plusieurs acquisitions d'image à haute résolution ont été réalisées pour chaque échantillon dans plusieurs zones et avec différents grossissements allant de 80 fois jusqu'à 20000 fois. Avant d'observer les échantillons, ces derniers sont collés sur un porte échantillon par le biais du support carbone.

Les paramètres d'analyse choisis sont les suivant :

- Mode de pression : low vacuum (60 pascal)
- Faisceau des électrons primaire : de 10Kv à 20Kv
- Taille du faisceau électronique (spot) : de 3 à 4
- Distance de travail (WD) : de 7,9 à 10,8mm
- Grossissement : de 80X à 20000X.

L'observation du sable brut (figure III.3) au MEB, montre que les grains sont en majorité arrondis à sub-arrondis pour un grossissement de 500X. Plus de 500X, on observe l'existence des petites particules sous forme de fragments et apparaissent dans une couleur blanche. L'analyse EDX, nous indique les pourcentages massique et atomique pour chaque élément chimique recherché. L'analyse par EDX de ces fragments (figure III.4), montre qu'ils sont formés principalement de silicium (% massique=37,46 ; % atomique=25,19) et d'oxygène (% massique=54,84; % atomique=64,73). Les calculs montrent que le rapport atomique $\frac{O}{Si} = 2,57$ et le rapport massique $\frac{O}{Si} = 1,46$ correspondent à une structure proche de SiO_2 .

La microanalyse par dispersion d'énergie EDX de l'échantillon permet de cibler la zone et montre la dominance de l'oxygène et de silicium dans cet échantillon de sable et aussi la présence de quelques éléments chimiques de faible quantité ou à l'état de trace comme Al (% massique=1,04, % atomique=0,73), Ca (% massique= 1,03, % atomique= 0,48). L'existence de l'élément du carbone est due au biais du support carbone.

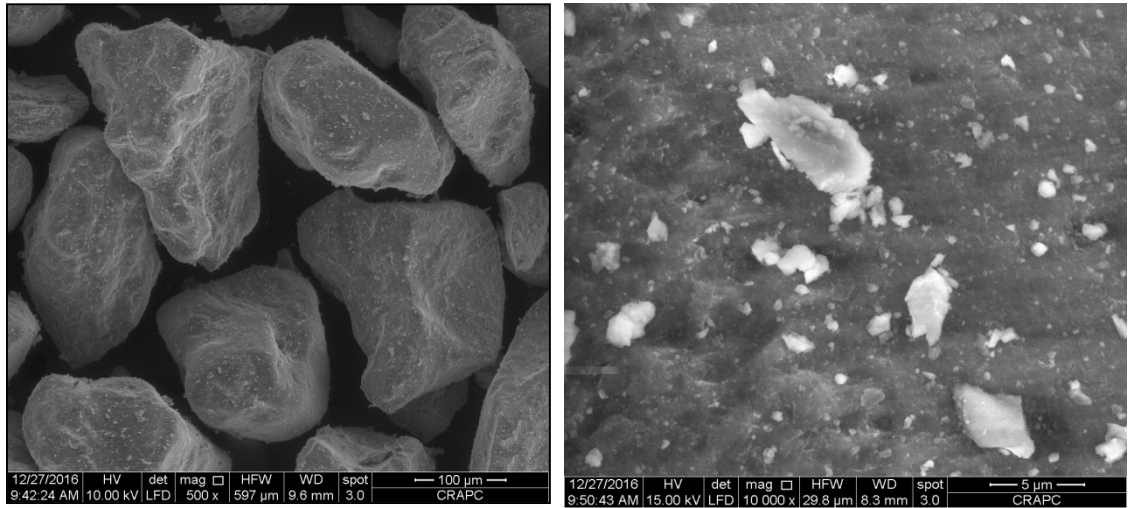


Figure III. 3: Micrographie MEB du sable siliceux brut avec différents agrandissements.

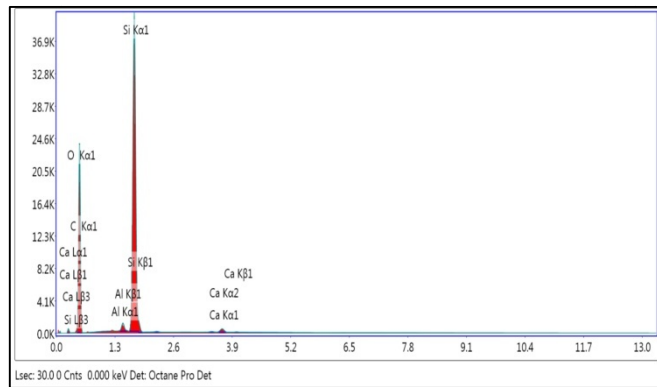


Figure III. 4: Analyse EDX du sable brut.

III.2.2.2. Analyse par DRX

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est réalisée sur poudre avec un diffractomètre (D8 Advance Bruker) dans le domaine de 2θ : 5 à 100°. La comparaison du diffractogramme du sable (figure III.5) avec les diffractogrammes de composés de référence stockés dans la base de données PDF (Powder Diffraction File) confirme la présence de la silice de type α -SiO₂ avec une maille hexagonale de paramètres: groupe spatial P3221 (154) ; nombre de motifs par maille Z=3 ; a=b=4,91340 Å ; c=5,40530 Å .

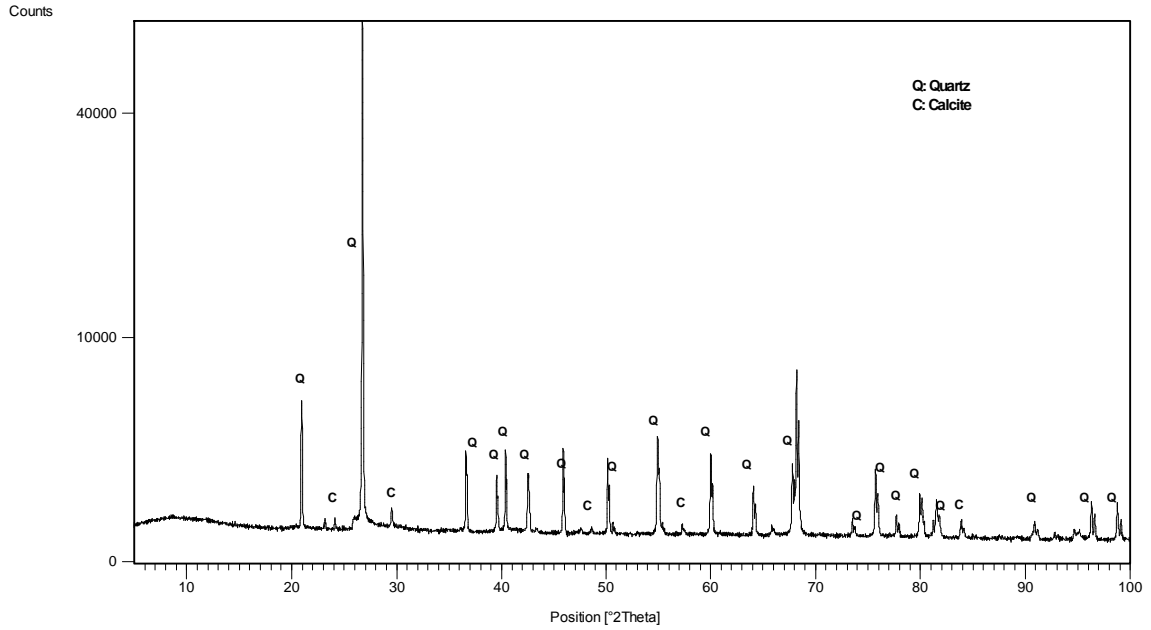


Figure III. 5: Analyse par DRX du sable brut.

III.2.2.3. Analyse par FRX

L'analyse par fluorescence X du sable brut effectuée par un spectromètre de fluorescence des Rayons X (ZSX Primus II de Rigaku) nous a permis de déterminer sa composition chimique. Les résultats obtenus sont portés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Composition chimique du sable brut.

Composé	CO ₂	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O
Masse (%)	10,7	0,162	0,545	2,54	78,2	0,119	0,0672	0,0114	0,577
Composé	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Rb ₂ O	SrO	ZrO ₂	X	
Masse (%)	6,43	0,105	0,0118	0,453	0,0017	0,0091	0,013		

Nous remarquons d'après ces résultats, que le sable utilisé dans ce travail est composé majoritairement de la silice SiO₂ (78,2%).

III.2.3. Le bois

Le bois testé dans le cadre de cette étude provient de branches d'arbre d'Eucalyptus Globulus implanté dans la ville d'Oum El-Bouaghi.

Les Eucalyptus ont été introduits dans de nombreux pays, pour la production de bois ou pour assécher les sols. En Algérie, le reboisement à base d'Eucalyptus est commencé vers les années 1960 et 1970 à l'Est du pays El-Kala, Annaba et Skikda, au centre Tizi-Ouzou, à l'Ouest Mostaganem dans le but de répondre aux besoins nationaux en produit ligneux [176].

Les Eucalyptus Algérien ont fait l'objet de quelques recherches, principalement la production de cellulose et de bois. Le bois d'Eucalyptus est très utilisé pour la production de charbon, de bois de feu et de bois ronds pour la construction [177].

La sciure d'Eucalyptus Globulus a été broyée et tamisée ($d \leq 63 \mu\text{m} = 0,063\text{mm}$), puis ajoutée au mélange sable et carbonate de calcium pour préparer notre matériau.

III.2.4. Autres produits utilisés

Les autres produits utilisés dans la réalisation de ce travail sont regroupés dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Caractéristiques des produits utilisés.

N°	Produit	Pureté (%)	Fournisseur
01	Acide Chlorhydrique HCl	37	E.Merck. Darmstadt
02	Carbonate de sodium Na ₂ CO ₃	100	Fisher Scientific .UK
03	Carbonate de calcium CaCO ₃	99,7	VWR Prolabo .BDH
04	Nitrate d'Argent AgNO ₃	99,8	Fluka Production GmbH

III.3. Elaboration des matériaux poreux

III.3.1. Traitement du sable brut

Le sable a été lavé par de l'eau distillée, séché à 105°C pendant 24 heures, puis tamisé sur un tamis d'ouverture de maille 0,125 mm de marque AFNOR NFX11504, toile INOX.

III.3.2. Préparation du gel de silice

Le gel de silice a été préparé à partir d'un précurseur silicique, le silicate de sodium. Ce dernier est élaboré par fusion alcaline de sable et de carbonate de sodium.

On met dans un creuset en platine, un mélange de un gramme de sable et environ 1,8g de carbonate de sodium (en excès), le tout est introduit dans un four à moufle (WiseTherm.Wside FHP), puis porté à la température de 1200°C pendant 2 heures.

Des études ont montré qu'à partir de 400°C, Na_2CO_3 et SiO_2 réagissent ensemble pour former un silicate (potentiellement cristallin ou liquide) [178, 179, 180]:



Après refroidissement, on obtient un solide d'aspect vitreux (figure III.6). Le rendement de la réaction est évalué à $\approx 64,3 \%$.

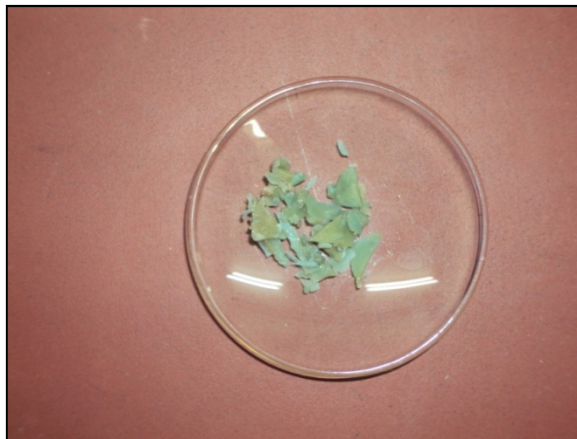


Figure III. 6: Photographie de l'échantillon de silicate de sodium Na_2SiO_3 préparé.

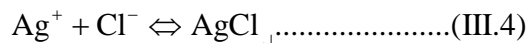
La formation du gel (ou le temps de gélification) est un paramètre qui dépend de la valeur de pH et de la concentration du silicate de sodium [181]. Le silicate de sodium (pH basique) ainsi formé va passer dans la phase liquide et participer à la formation du gel. Un sol est défini comme étant une dispersion de particules dans un liquide. La synthèse du sol dans notre cas, se fait par l'ajout de 30ml de l'eau distillée à 0,6 g du silicate de sodium

préparé. C'est la réaction d'hydrolyse, l'eau dans ce cas joue deux rôles: un solvant et un réactif d'hydrolyse [71,178] :



La solution obtenue est acidifié par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique HCl de concentration 2 M. L'addition de l'acide a été faite goutte à goutte à la température ambiante. Le pH de la solution a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre (JENWAY 3510) calibré par des solutions tampons de pH différents. Les gels sont obtenus à partir d'un sol, lorsque les particules solides interagissent entre elles et/ou avec le solvant pour former une seule entité tridimensionnel, c'est la réaction de déstabilisation ou de condensation de silicate de sodium par une attaque d'acide.

Les gels obtenus précédemment ont été lavés plusieurs fois avec l'eau distillée afin d'éliminer NaCl formé au cours de la neutralisation (éq.III.3) [178, 182], puis centrifugés pendant 5 min à la vitesse de 3500 tours/min (centrifugeuse de HETTICH Universal 2S) (figure III.7). Quelques gouttes d'une solution de AgNO₃ sont rajoutées au surnageant pour confirmer l'élimination des ions chlorures (éq.III.4).



Finalement, les gels sont séchés à 105°C pendant 24 heures (figure III.8). L'étape de séchage permet l'élimination des molécules d'eau et l'obtention d'un matériau tridimensionnel (figure III.9). Les résultats de l'influence de pH sur le temps de gélification et du rendement de la réaction sont portés sur les courbes de la figure III.10. D'après ces résultats, on remarque, qu'en milieu acide (1 ≤ pH ≤ 5,5), le temps de gélification diminue avec l'augmentation du pH, ce qui signifie qu'il y a un excès en groupements silanols Si-OH et les gels formés sont irréversibles ou ne sont pas détruits par addition de l'eau [183, 184]. A pH neutre, le temps de gélification est minimum, par contre, à cette même valeur de pH, le rendement en produit final, prend sa valeur maximale. Ce constat peut être expliqué, par le fait que, la vitesse de formation du gel pour cette valeur de pH est rapide. En milieu basique, le temps de gélification augmente avec l'augmentation du pH, ce qui peut être expliquée par le fait que, les gels sont réversibles, car elles sont détruites par addition d'eau [183].



Figure III.7 : Matériau Après lavage et centrifugation.



Figure III.8 : Matériau final après le séchage.

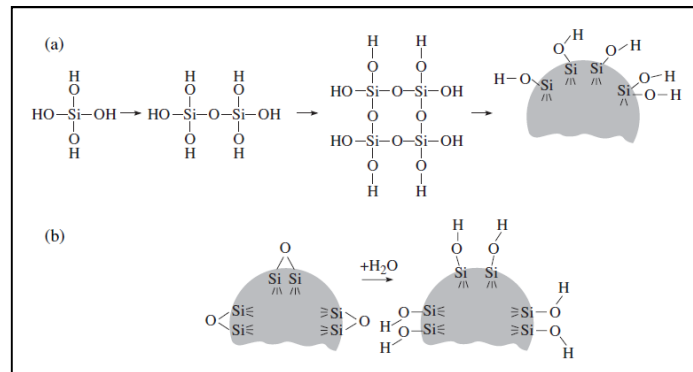


Figure III.9: Schémas de formation de la structure superficielle de la silice (groupes Si-OH de silanol) au cours de (a) polymérisation par condensation (b) réhydroxylation [185].

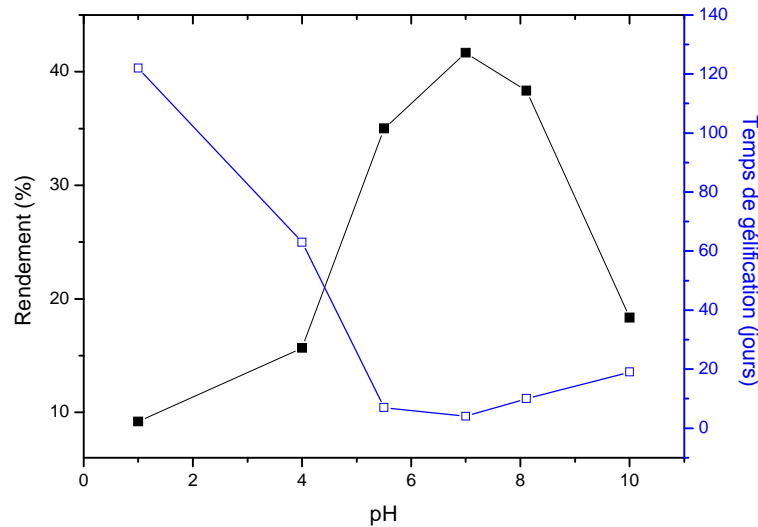


Figure III. 10 : Dépendance du temps de gélification en fonction du pH de départ de la solution.

III.3.3. SCST (sable+ carbonate de sodium+ tensioactif)

Dans cette partie du travail, nous avons préparé un matériau poreux à partir d'une solution du silicate de sodium et d'une solution d'un tensioactif, bromure de cétrimonium (CTAB) (tableau III.3). La préparation suit les étapes suivantes:

- On introduit dans un bécher une masse de 0,5g de silicate de sodium, on complète avec 30 ml de l'eau distillée à 20°C puis on homogénéise. La solution est filtrée afin d'éliminer les produits insolubles. On ajoute 40 ml d'une solution de tensioactif (CTAB) de concentration supérieure à la concentration micellaire critique, évaluée à $9,6 \cdot 10^{-4}$ [93]. Le mélange est soumis à une forte agitation pendant 7 heures. Le pH est fixé à 7 avec une solution de HCl (2M). A cette valeur de pH, le gel se forme instantanément.
- Le gel obtenu a été lavé plusieurs fois à l'eau distillée puis centrifuger pendant 5 min (figure III.11) à la vitesse de 3500 trs/min.
- L'élimination des ions chlorure a été confirmé par le teste au AgNO_3 .
- Le matériau ainsi obtenu a été calciné à la température 650°C pendant 5 heures (figure III.12). L'étape de calcination permet de détruire le tensioactif et de créer ainsi une porosité du matériau final [186].

L'effet du rapport CTAB/ Na_2SiO_3 sur le rendement en matériau final est illustré sur la courbe de la figure III.13. D'après cette courbe, on remarque que dans ces conditions de concentration de CATB, le rendement en matériau final est légèrement affecté.

Dans le mécanisme de formation de ce type de matériau en présence d'un tensioactif cationique de CTAB, les micelles sont tout d'abord sphériques et présentent une surface ionique Br^- . Les bromures sont ensuite substitués par des ions silicates. La polycondensation des silicates à la surface est alors amorcée. Cette réaction s'accompagne d'une élongation des micelles en forme de cylindre. Une couche de silice recouvre complètement la surface. Ensuite lors de la condensation inorganique, les micelles s'agrègent et s'ordonnent pour former le matériau mésostructuré ordonné (figure III.14) [187].

Lors de la calcination, une contraction des pores est observée. Cette contraction s'explique par la formation de ponts siloxanes Si-O-Si dans le réseau inorganique, les parois du matériau sont constituées de silice [88].

Tableau III. 3 : Valeurs des rapports CTAB/ Na_2OSiO_2 utilisées dans la préparation du matériau.

N°	Silicate de sodium (mole)	CTAB (mole)	CTAB (mole/l)	CTAB/ Na_2OSiO_2
1	0,004	0,003	0,081	0,80
2	0,004	0,05	0,122	1,20
3	0,004	0,065	0,163	1,60



Figure III. 11: Matériau après le lavage et la centrifugation.



Figure III.12 : Matériau final après la calcination.

Tableau III. 4 : L'effet du rapport molaire CTAB/ Na_2OSiO_2 sur le rendement.

N°	Rapport molaire CTAB/ Na_2OSiO_2	Masse après la calcination (g)	Rendement (%) par rapport à 0,5 g de silicate de sodium
01	0,80	0,1572	31,44
02	1,20	0,1602	32,04
03	1,60	0,1669	33,38

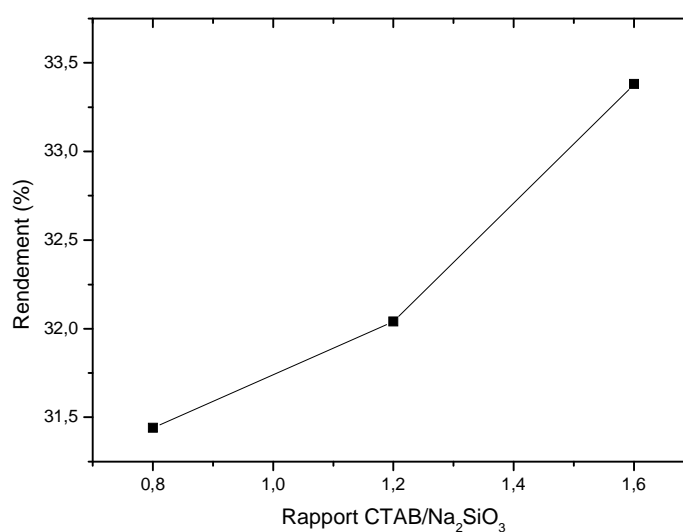


Figure III. 13: L'effet du rapport molaire du CTAB/ Na_2SiO_3 sur le rendement des échantillons.

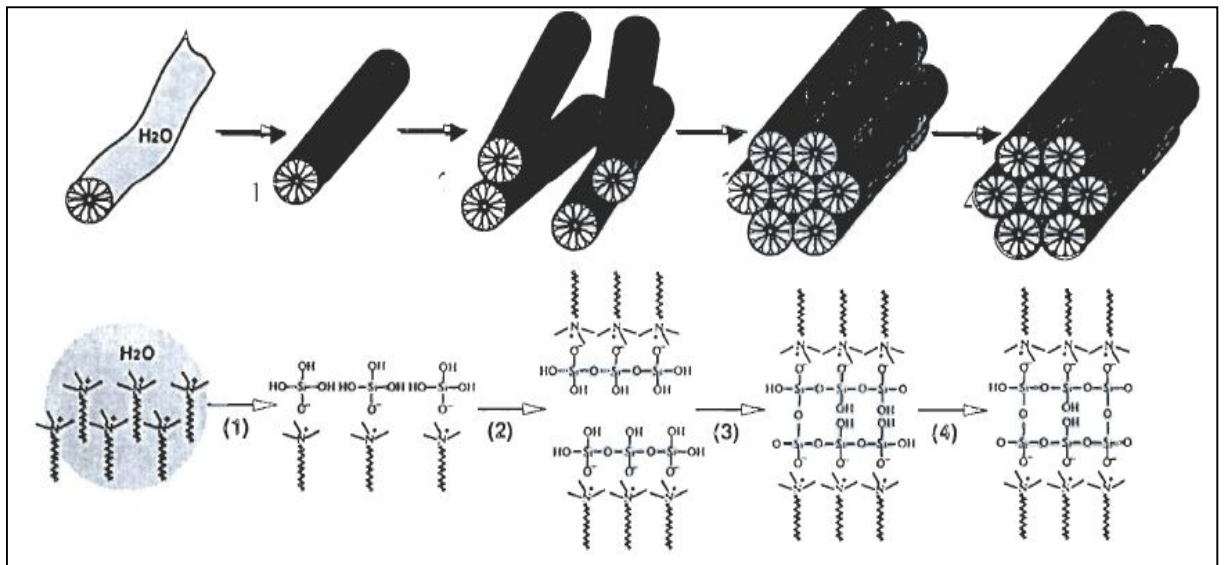


Figure III.14 : Proposition d'un mécanisme de formation d'un matériau mésostructuré en présence d'un tensioactif CTAB [188].

III.3.4. SCCE (sable +carbonate de calcium+ Eucalyptus Globulus)

III.3.4.1. Méthode par procédé thermique [189]

Dans cette méthode, le sable brut de diamètre des particules $<0,125$ mm et le carbonate de calcium (CaCO_3) sont mélangés avec des différentes fractions de sciure de bois d'Eucalyptus Globulus, afin d'obtenir une masse totale de 2 grammes, auxquels on ajoute, 4 à 6 ml de l'eau distillée (tableau III.5). Les mélanges résultants sont agités sur un agitateur magnétique pendant 1 heure et séchés pendant 24 heures à 105°C jusqu'à masse constante puis pastillés sous 15 tonnes/ cm^2 (avec une presse de marque Specac). Les pastilles ainsi obtenues sont introduites dans le four à la température de 1200°C pendant 2h et 4h. Les matériaux obtenus sont illustrés sur les photographies de la figure III.15.



Figure III. 15 : Photographie des échantillons préparés avec des pourcentages différents de sciure d'Eucalyptus Globulus et du sable brut.

Les pourcentages de ces trois espèces sont donnés par le tableau III.5 :

Tableau III.5 : Valeurs des pourcentages utilisés.

(%) CaCO_3	(%) Sable brut	(%) Sciure de bois d' <i>Eucalyptus Globulus</i>
6	94	0
	89	5
	84	10
	79	15
	74	20
	69	25
	64	30

L'oxyde de calcium formé au cours de la décomposition de CaCO_3 , réagit avec le SiO_2 pour donner à l'équilibre thermodynamique différents silicates de calcium : silicate tricalcique Ca_3SiO_5 , dicalcique Ca_2SiO_4 , heptaoxyde de disilicium tricalcique $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ et monocalcique (wollastonite) CaSiO_3 [190-194]. La wollastonite CaSiO_3 existe dans les phases minérales sous deux formes; $\beta\text{-CaSiO}_3$ qui se trouve à basse température et $\alpha\text{-CaSiO}_3$ ou pseudowollastonite à haute température [194, 195]. Le diagramme de phase du système binaire CaO/SiO_2 , montre la nature des phases formées (figure III.16). On peut noter que pour des mélanges riches en SiO_2 (avoisine les 90 %) où la proportion de CaO est faible et avec une température de calcination de mélange à 1200°C , le diagramme de phase binaire du système CaO-SiO_2 sera alors le mieux adapté pour prédire les phases solides possibles. De ce diagramme, on reconnaît la coexistence de la phase SiO_2 (Tridymite) et pseudowollastonite ($\alpha\text{-CaSiO}_3$).

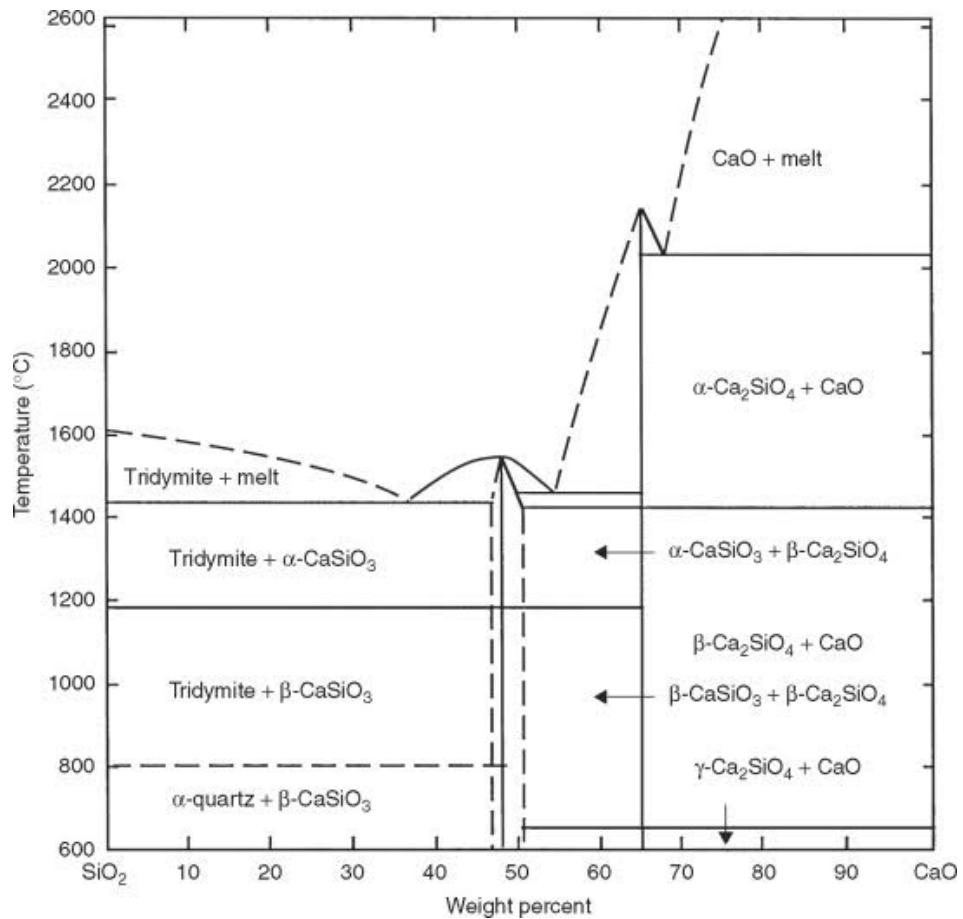


Figure III.16 : Diagramme de phase du système binaire CaO-SiO₂ [194].

L'ajout de la sciure de bois permet uniquement l'obtention d'une porosité élevée [196], étant donné qu'à la fin de la calcination, toute la matière organique se transforme en eau et en dioxyde de carbone et ne reste que des composés de sels minéraux. La composition chimique et le taux de ces sels dépend de plusieurs paramètres, type de bois, nature du sol où le bois a été ramassé...etc. [106].

Après le pastillage, on fait peser les pastilles avant et après la calcination à la température de 1200°C et on calcule le rendement en produit final. Les résultats obtenus sont portés sur les graphes de figure III.17. On remarque d'après ces résultats, que la durée de calcination influe légèrement sur le rendement de la réaction.

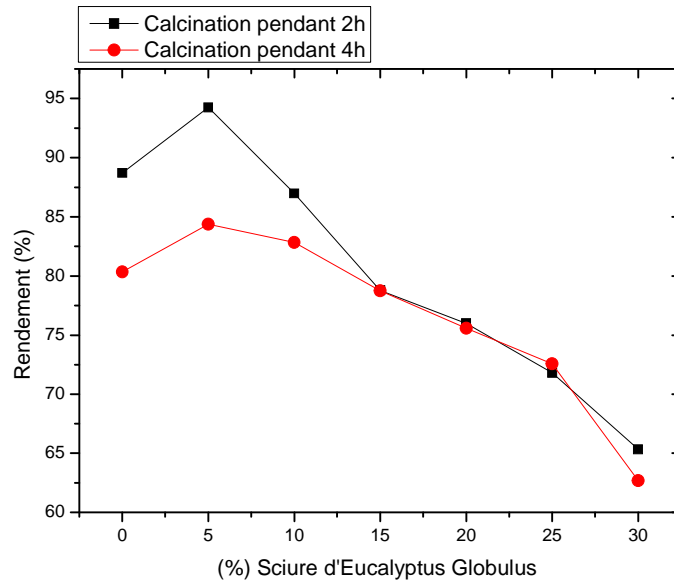


Figure III.17 : L'effet du pourcentage de la sciure de bois d'Eucalyptus Globulus sur le rendement.

III.4. Caractérisation des matériaux préparés

Différentes techniques appropriées ont été utilisées pour la caractérisation des différents matériaux préparés à partir du sable brut.

III.4.1. Analyse par la spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier des matériaux de départ et de ceux préparés ont été enregistrés sur un spectrophotomètre, modèle VERTEX 70, BRUKER, dans le domaine spectral $4000-400\text{ cm}^{-1}$ en mode ATR (réflexion totale atténuée). Les spectres obtenus sont portés sur les figures III.18 et III.19 et les attributions des bandes d'absorption sont rassemblées dans les tableaux III.6 et III.7.

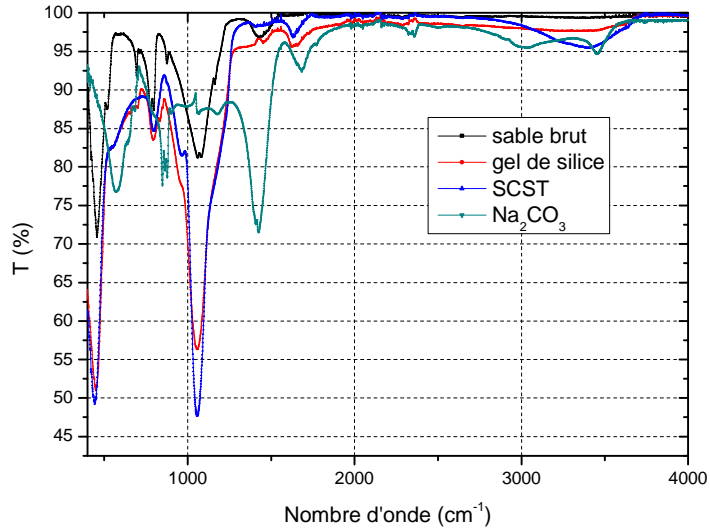


Figure III. 18: Spectres IR (sable brut, gel de silice, SCST, Na₂CO₃).

Tableau III.6 : Fréquences caractéristiques des matériaux analysés.

Matériau ν(cm ⁻¹)	Sable brut	Na ₂ CO ₃	Gel de silice	SCST	Ref
	Attribution				
3465	----	----	vibration d'élongation de la liaison -OH des silanols et des molécules d'eau adsorbées	----	[109, 197]
3455	----	groupement -OH des molécules d'eau	----	----	[198]
3406	---	---	---	vibration d'élongation des groupements silanols O-H	[199, 200]
1683	---	groupement -OH des molécules d'eau	---	----	[198]

1064	----	-----	-----	élongations asymétriques Si-O-Si	[201]
1621-1625	----	---	déformation angulaire des liaisons –OH des molécules d'eau adsorbées		[179, 202]
1441- 1425	vibration de valence des groupes CO_3^{-2}	vibration de valence des groupes CO_3^{-2}	-----	-----	[203, 204]
1057-1059	---	---	élongation asymétriques des liaisons Si-O-Si dans le tétraèdre SiO_4	vibrations d'élongation asymétriques Si-O-Si	[202, 205, 206]
966	---	---	---	élongation de Si-OH	[206]
874- 877	vibration d'élongation asymétrique des liaisons Si-O-Si dans le groupement tétraédrique SiO_4	Vibration de valence des groupes CO_3^{-2}	---	---	[109,203, 204]
833	---	---	déformation angulaire des groupes silanols SiOH	---	[202]
778- 798	présence de l'espèce SiO_2	---	---	vibrations d'élongation symétriques Si- O-Si	[206,207]
792	---	---	SiO_2 présentes sous forme de quartz dû à la transformation	---	[208]

			incomplète pendant la fusion		
566- 685	---	vibration de valence des groupes CO_3^{-2}	---	---	[203, 204]
443- 694	vibrations de déformation Si-O-Si	---	vibration d'élongation en liaison de Si-O-Si du réseau	---	[109, 207, 209]

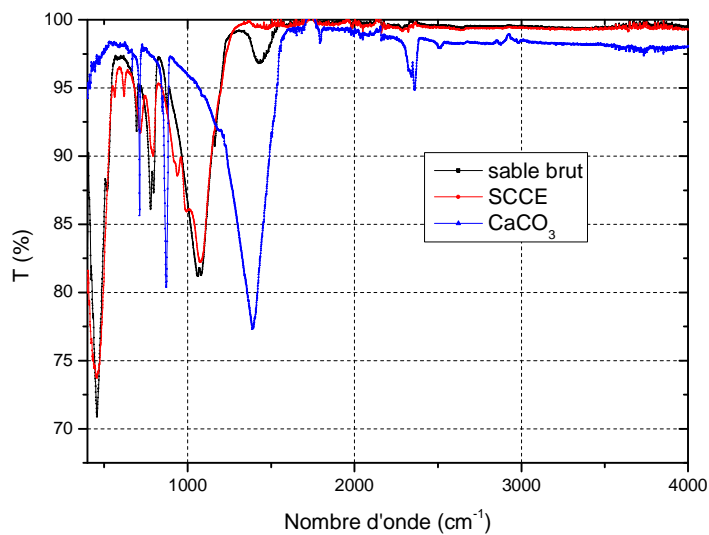


Figure III. 19: Spectres IR (sable brut, SCCE, CaCO₃).

Tableau III.7 : Fréquences caractéristiques des matériaux analysés.

Matériau ν(cm ⁻¹)	Sable brut	CaCO ₃	SCCE	Ref
	Attribution			
2361	----	présence de calcite	---	[210]
1388	---	Vibration asymmetric de l'ion de carbonate CO ₃ ⁻²	---	[210]
1078	---	---	vibration d'élongation asymétrique des liaisons Si-O-Si dans le groupement tétraédrique SiO ₄	[109]
938-995	---	---	attribué à la liaison Si-O-Ca	[211]
871	---	vibration du groupement CO ₃ ⁻²	---	[203, 204]
792	---	---	vibration d'élongation symétrique des liaisons Si-O-Si	[109]
711-714	---	vibration du groupement CO ₃ ⁻²	vibration symétrique et asymétrique de la liaison Si-O-Si	[198,208]
620	---	---	élongation de la liaison Ca-O	[109]
464	vibrations d'élongation de la liaison Si-O-Si du réseau cristallin	---	vibrations d'élongation de la liaison Si-O-Si du réseau cristallin	[109, 207]

III.4.2. Observation des matériaux au MEB-EDX

L'observation au MEB du gel de silice à des différents agrandissements (x80, x160, x600, x1600, x2500, x3000) (figure III.20), montre l'existence d'une structure poreuse, cette porosité est confirmée par l'observation de pores et de cavités irrégulières de différentes dimensions.

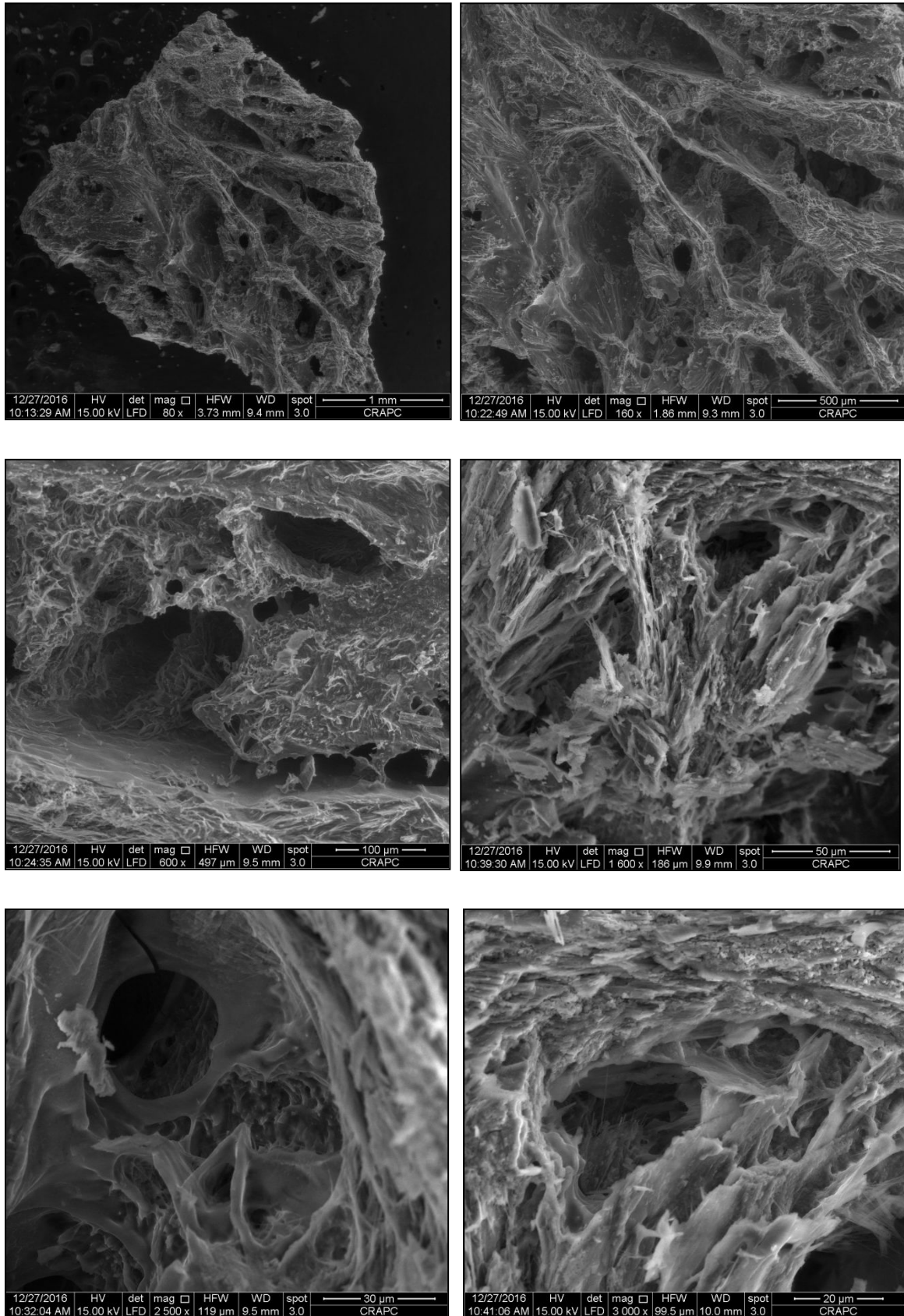


Figure III. 20 : Micrographie MEB de gel de silice (pH= 7) avec différents agrandissements.

L'analyse par EDX qui permet de cibler une zone du matériau étudié (figure III. 21), montre la dominance de l'oxygène (% massique=49,50, % atomique=54,32), le silicium

(% massique=11,37, % atomique=7,10), cela s'explique par le fait qu'avec l'ajout de Na_2O , la structure change et le nombre d'oxygène pontant diminue (moins de liaisons de type Si-O-Si, Si-O-Na) [180]. L'analyse par EDX montre la présence aussi de quelques éléments chimiques en faible quantité ou à l'état de trace comme Al (% massique=0,30, % atomique=0,19), Cl (% massique= 0,19, % atomique= 0,10), K (% massique= 0,25, % atomique= 0,11).

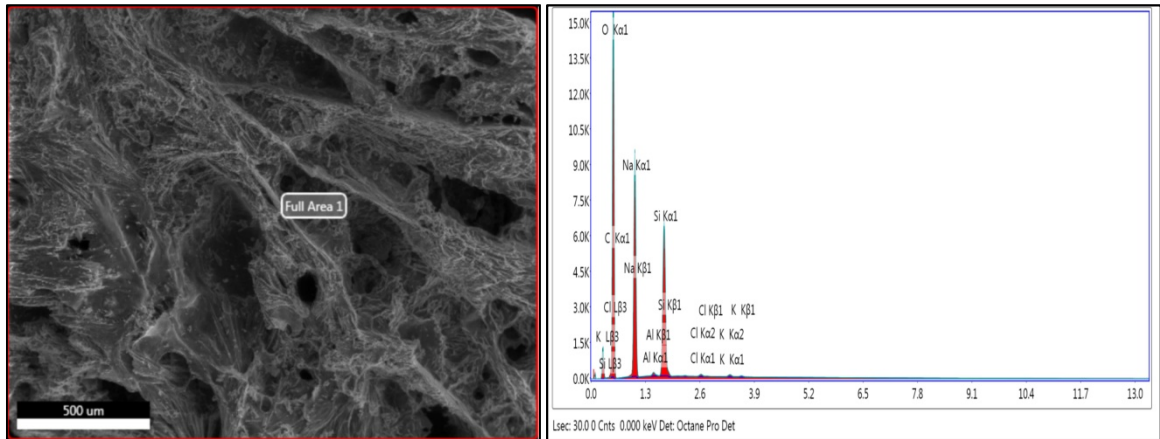


Figure III. 21: Analyse EDX de gel de silice (pH=7) dans une zone ciblée.

L'observation avec différents agrandissements du matériau SCST, montre l'existence d'une structure poreuse de sa surface (figure III. 22).

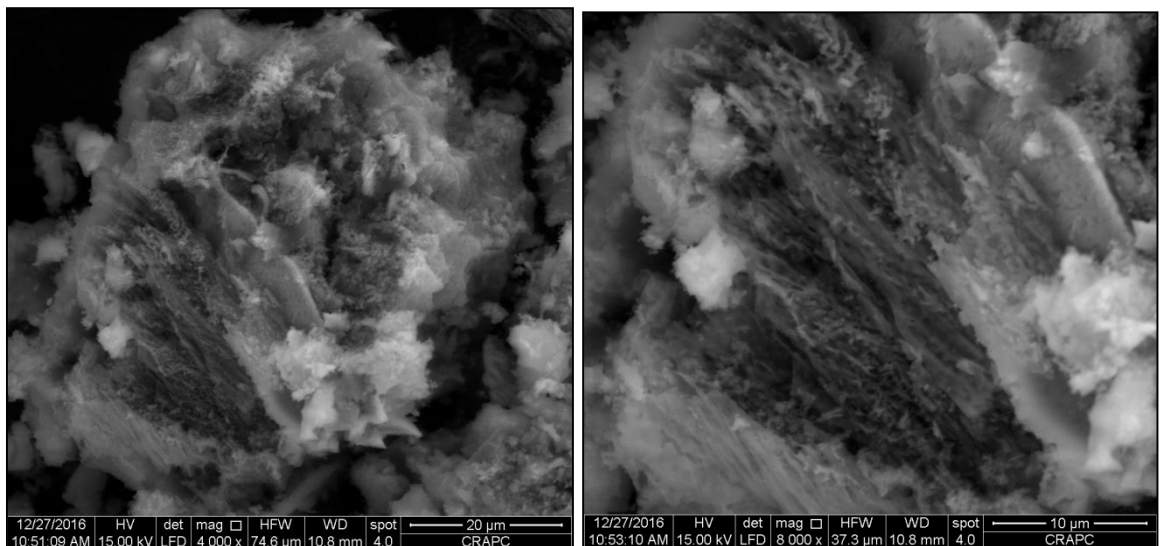


Figure III. 22: Micrographie MEB du matériau SCST avec différents agrandissements.

L'analyse par EDX de ce matériau (figure III. 23), montre qu'elle est formée principalement de silicium (% massique=29,10, % atomique=19,79) et d'oxygène (% massique=51,74, % atomique=61,78). A partir de ces résultats, on trouve que le rapport

atomique $\frac{O}{Si} = 1,78$ et le rapport massique $\frac{O}{Si} = 3,12$. Ceci suggère qu'il y a possibilité de formation d'un produit riche en oxygène avec des faibles quantités pour les autres éléments comme : Na, Mg, Al, K, Ca, Ti et Fe.

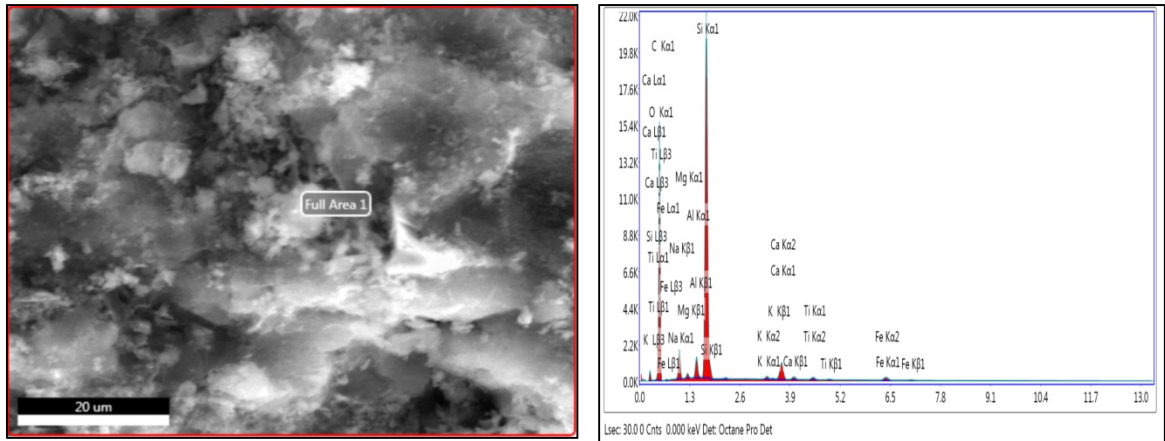
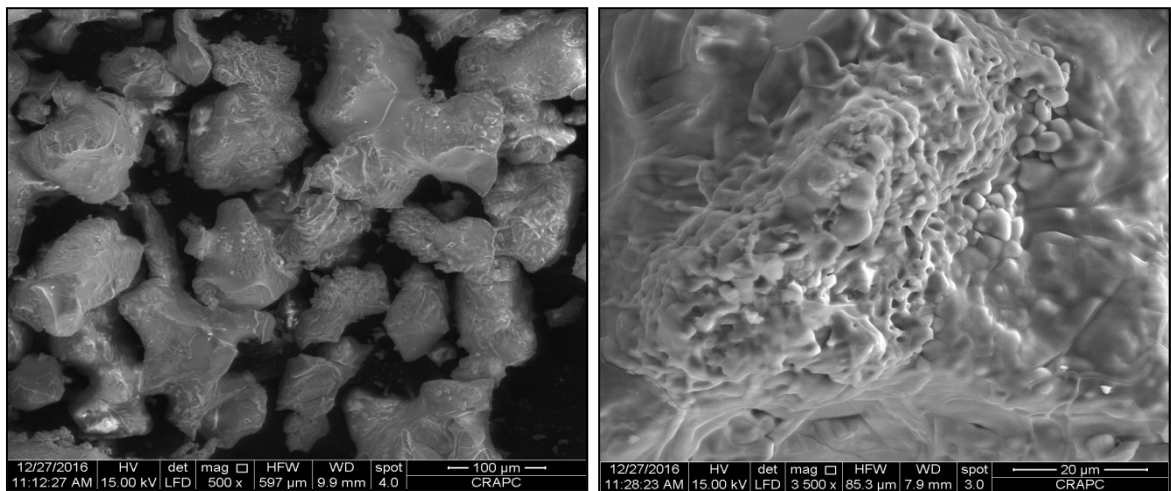


Figure III. 23: Analyse EDX du matériau SCST.

La figure III.24 présente des micrographies MEB réalisées à différents agrandissements (x500, x3500, x4000, x4500) pour le matériau SCCE pour une composition de, 64% sable brut, 6% CaCO₃ et 30% sciure de bois d'Eucalyptus Globulus. Ces images montrent une structure vitreuse du matériau.



III.4.3. Etude texturale des matériaux

III.4.3.1. Détermination de la surface spécifique selon la méthode BET

La détermination expérimentale de la surface spécifique repose sur le principe d'adsorption d'azote à basse température. Il est possible d'évaluer la surface sur laquelle les molécules d'adsorbât sont fixées en utilisant le modèle de calcul dit de BET (Brunauer, Emmett et Teller 1938). La méthode consiste à déterminer le volume d'azote liquide nécessaire pour former une monocouche de molécules de gaz à la surface du matériau étudié [123]. La formulation mathématique du modèle B.E.T est discutée dans le chapitre. Les mesures ont été enregistrées sur un appareil, modèle Micromeritics ASAP 2020. Le gaz d'adsorption utilisé est l'azote et les mesures sont effectuées à 77K et $P_0=753,676\text{mmHg}$. Les matériaux étudiés sont préalablement dégazés afin de libérer au mieux la porosité. L'échantillon à analyser est placé dans une cellule de mesure de volume connu. Les isothermes d'adsorption obtenues sont portées sur les figures (III.26- III.29). La linéarisation du modèle BET permis de déterminer V_m et C (figures III.30- III.33). Les résultats des calculs sont rassemblés dans le tableau III.8. Ces résultats montrent une forte augmentation de la surface du matériau SCST par rapport aux autres matériaux préparés ceci est due à la formation de pores par l'ajout de CTAB [213]. Le paramètre C_{BET} qui représente la force d'adsorption de la première couche d'azote adsorbée est directement lié à l'affinité de l'azote pour la surface du matériau [186]. Ces valeurs sont faibles dans le cas du sable brut et de SCCE, et fortes dans le cas de gel de silice ($C_{\text{BET}}= 53,25$) et SCST ($C_{\text{BET}}= 87,92$). Dans le cas de SCCE, la linéarité est respectée à partir d'une pression relative $P_r > 0,13$.

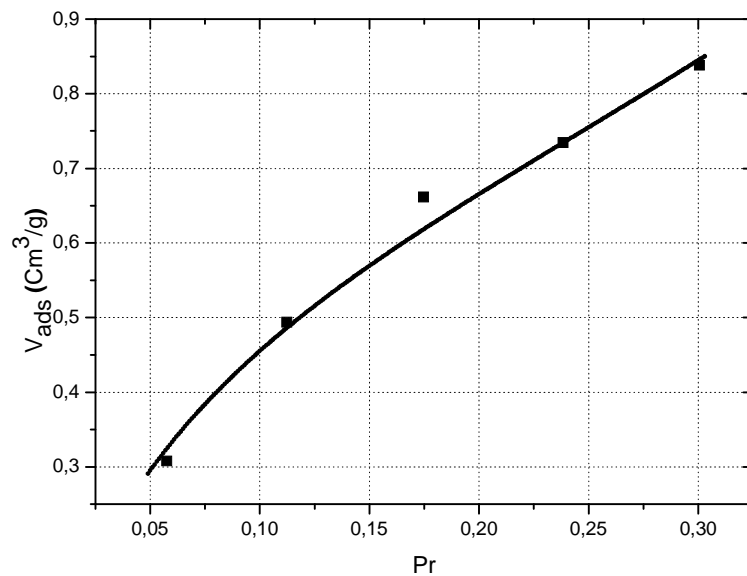


Figure III. 26: Isotherme d'adsorption de N₂ à 77K sur le sable brut.

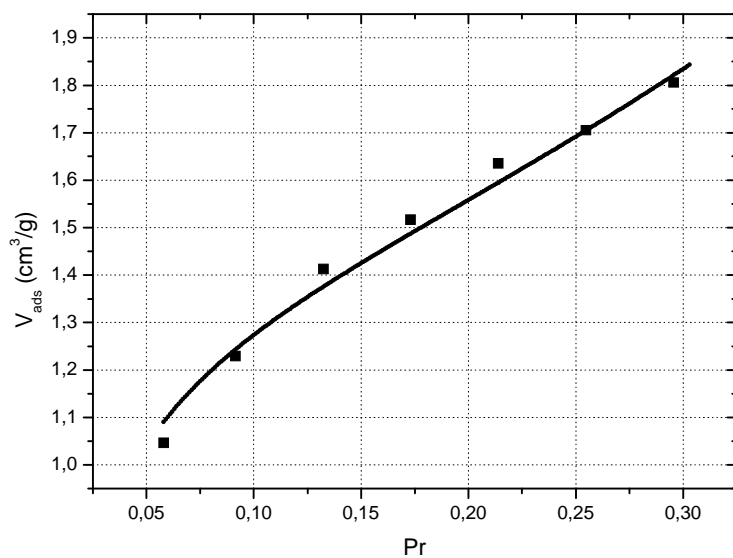


Figure III. 27 : Isotherme d'adsorption de N₂ à 77K sur le gel de silice (pH=7).

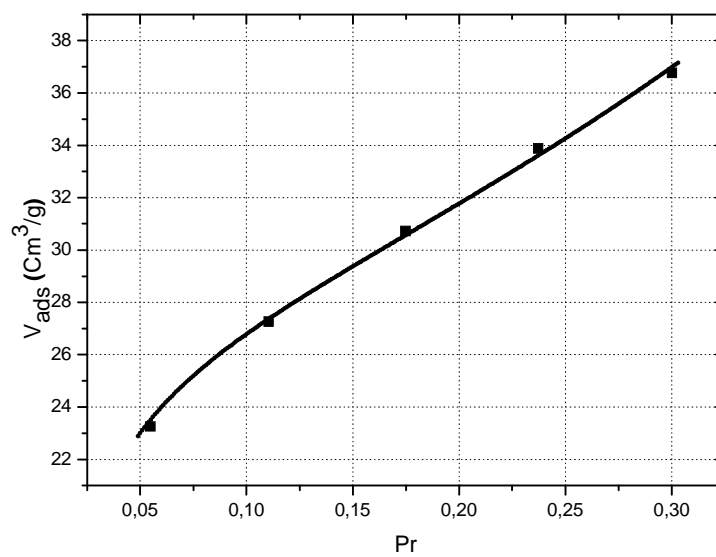


Figure III. 28: Isotherme d'adsorption de N₂ à 77K sur le matériau SCST.

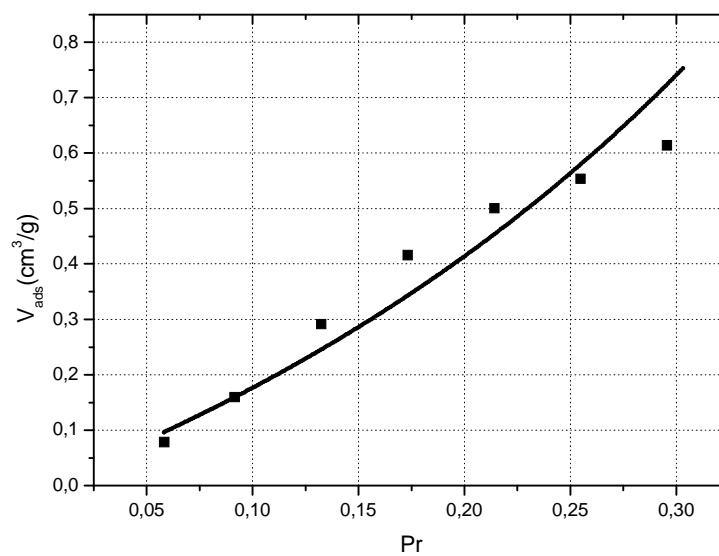


Figure III. 29: Isotherme d'adsorption de N₂ à 77K sur le matériau SCCE.

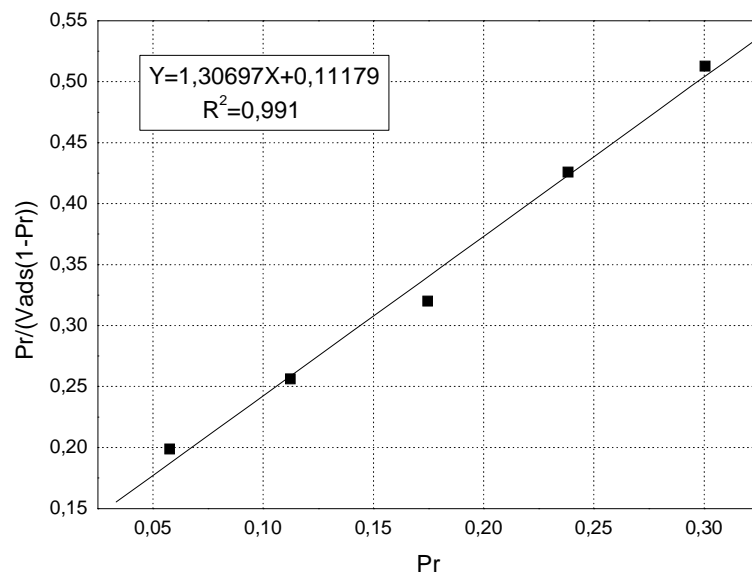


Figure III. 30: Forme linéaire selon le modèle BET du sable brut.

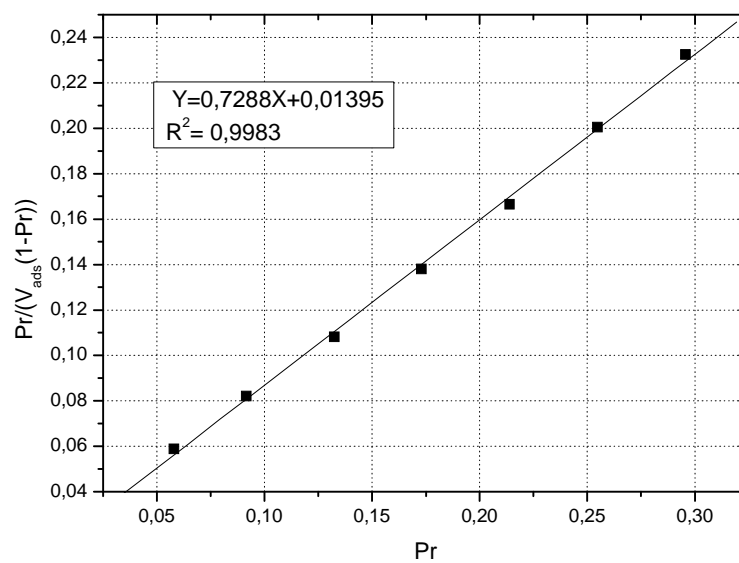


Figure III. 31: Forme linéaire selon le modèle BET de gel de silice (pH= 7).

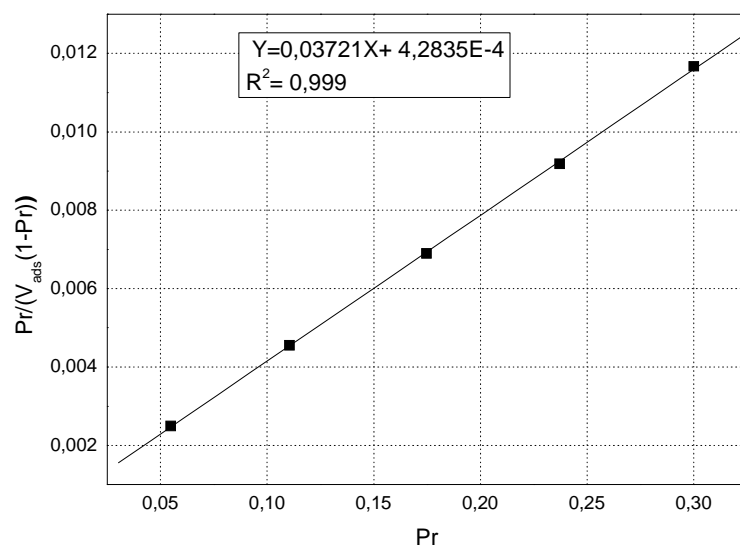


Figure III.32 : Forme linéaire selon le modèle BET du SCST.

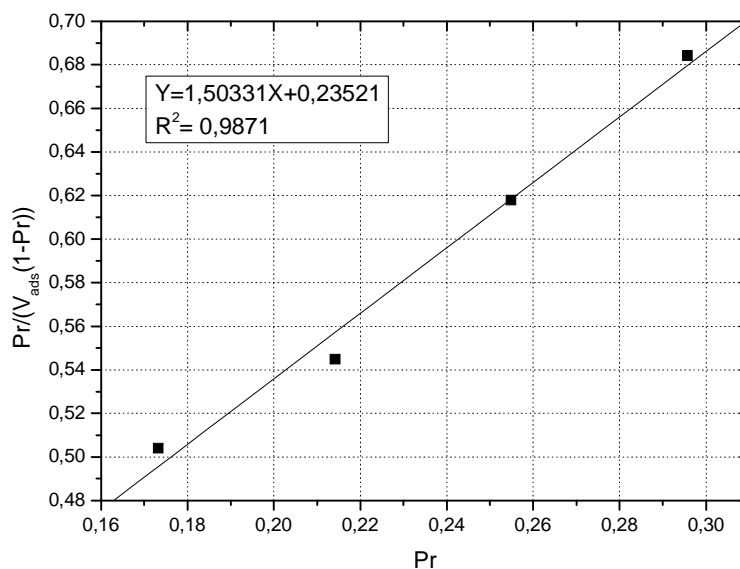


Figure III. 33: Forme linéaire selon le modèle BET du SCCE.

Tableau III. 8: Les paramètres de l'isotherme de BET.

Paramètres	V_m (cm ³ /g)	C_{BET}	S_p (m ² /g)	R^2
Sable	0,70	12,69	3,04	0,9904
Matériaux préparés				
Gel de silice	1,34	53,25	5,86	0,9998
SCST	26,57	87,92	115,64	0,9997
SCCE (64% sable brut, 6% CaCO ₃ , 30% sciure de l'Eucalyptus Globulus)	0,57	7,4	2,50	0,9871

III.4.3.2. Détermination de la surface externe par la méthode t- plot

La méthode t-plot de De Boer est utilisée pour la détermination de la surface externe (macropores+ mésopores) (S_{ext}) et le volume de micropores (V_{micro}) en représentant les quantités adsorbées en cm³/g en fonction de l'épaisseur de la couche adsorbée en A° dans l'intervalle de 3,5 à 5 A° [214]. Les courbes obtenues sont portées sur les figures (III.34- III.37) et les résultats des calculs sont rassemblés dans le tableau III.9, les valeurs négatifs de l'ordonné à l'origine des droites, suppose que le volume microporeux des échantillons étudiés est nul [215]. Autre interprétation est celle présentée par [216], qui suggère que la valeur de volume microporeux obtenue par la méthode t-plot pour les matériaux était significativement négative, en raison de la plage d'application limitée de l'équation de Harkins-Jura, qui ne permet pas d'ajuster les données à des pressions relatives inférieures à 0,1.

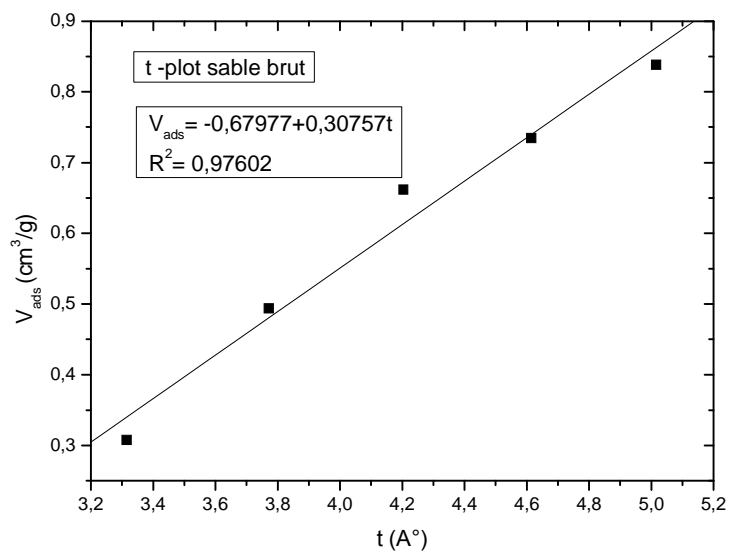


Figure III. 34: Méthode t-plot pour le sable brut.

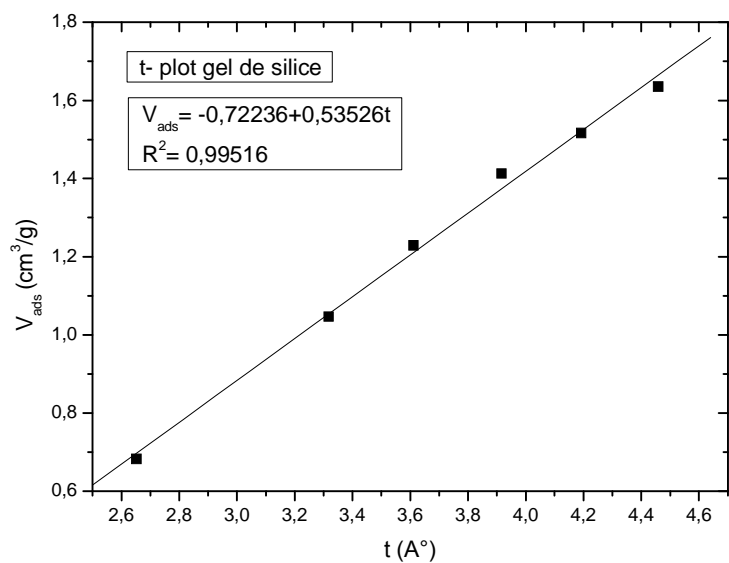


Figure III. 35: Méthode t-plot pour le gel de silice.

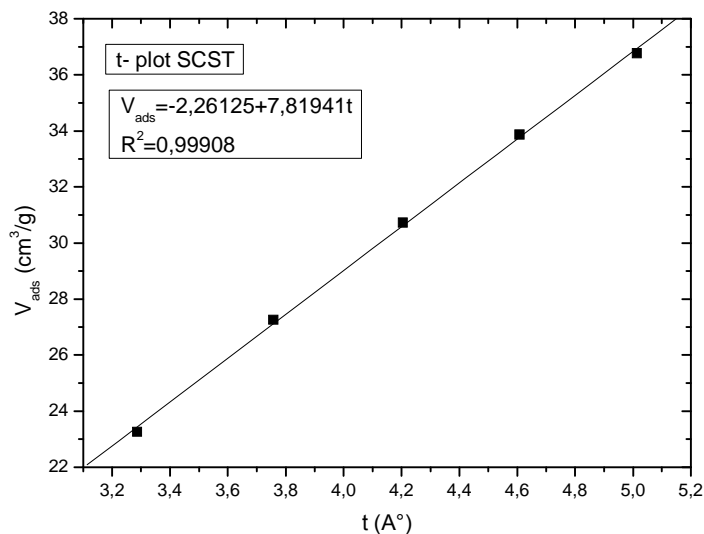


Figure III. 36: Méthode t-plot pour le matériau SCST.

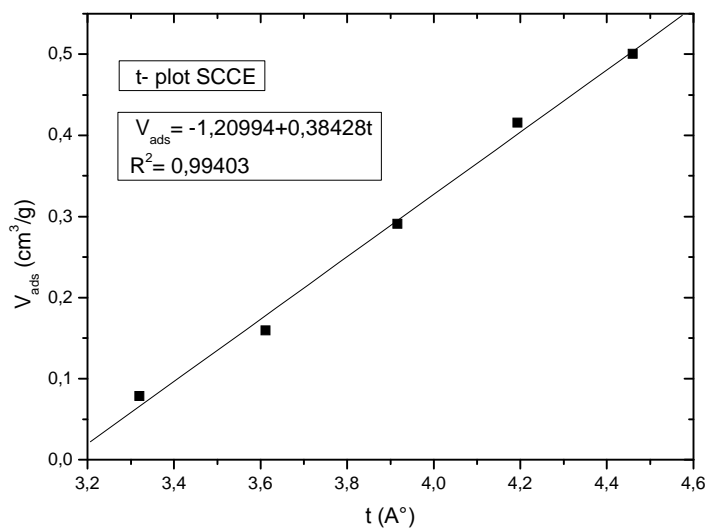


Figure III. 37: Méthode t-plot pour le matériau SCCE.

Tableau III. 9: Valeurs de surface externe.

Matériau	V _{MP} (cm ³ /g)	Pente= k ₁ .S _{ext}	R ²	S _{ext} (m ² /g)
Sable brut	-0,67977	0,30757	0,97602	4,75811
Gel de silice	-0,72236	0,53526	0,99516	8,28047
SCST	-2,26125	7,81941	0,99908	120,966
SCCE	-1,20994	0,38428	0,99403	5,94481

III.4.3.3. Détermination du volume microporeux par la méthode Dubinin-Raduskevich (D-R)

Le volume microporeux d'un adsorbant peut être calculé par la méthode Dubinin-Raduskevich (D-R) (équation II.14). Les figures III.38-III.41) représentent la variation de

$\ln(V_p)$ en fonction de $\left[\ln\left(\frac{P_0}{P}\right) \right]^2$. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau

III.10. Ces résultats montrent que les valeurs de $V_{\text{mic-DR}}$ étaient peu estimées par rapport à ceux obtenus par la méthode t-plot. Le volume microporeux calculé se corrèle linéairement avec $\ln(V_p)$. Ceci indique que les pores dont le diamètre inférieur à 2 nm participent très peu à l'adsorption dans le domaine de pression relative compris entre 10^{-5} et 10^{-2} [216].

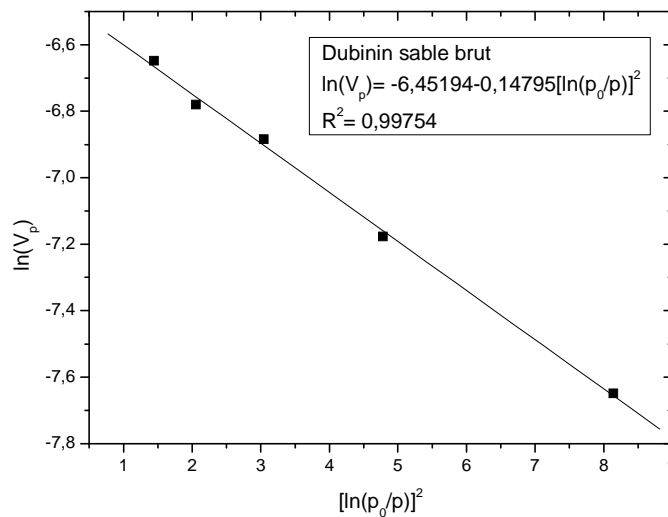


Figure III. 38: Méthode Dubinin-Raduskevich (D-R) pour le sable brut.

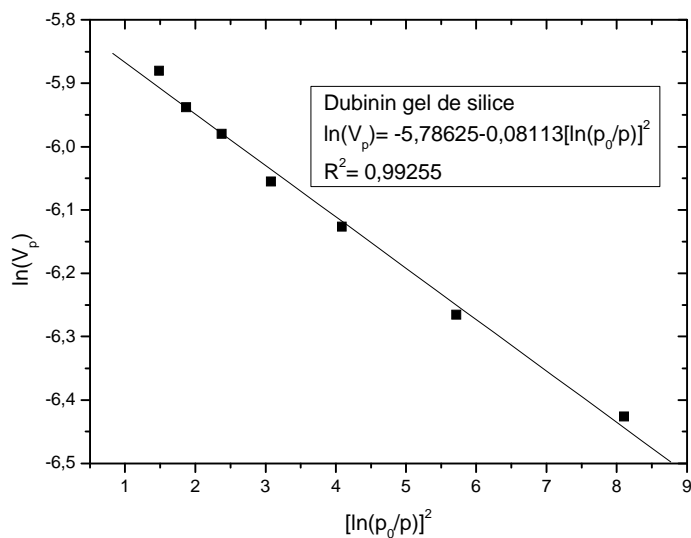


Figure III. 39: Méthode Dubinin-Raduskevich (D-R) pour le gel de silice (pH=7).

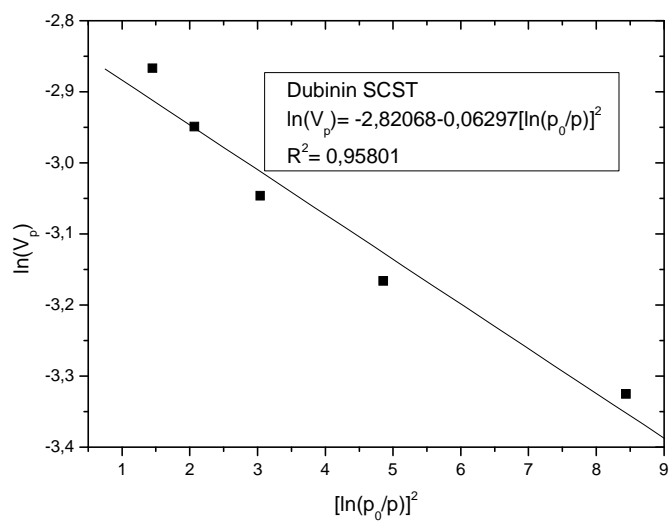


Figure III. 40: Méthode Dubinin-Raduskevich (D-R) pour le matériau SCST.

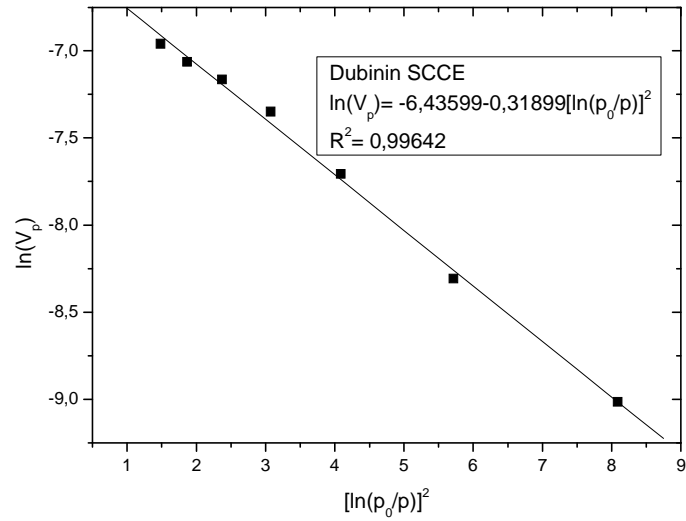


Figure III. 41: Méthode Dubinin-Raduskevich (D-R) pour le matériau SCCE.

Tableau III. 10: Résultats de calcul obtenus par la méthode Dubinin-Raduskevich (D-R).

Matériau	Ln (V _{D-R})	V _{D-R} (cm ³ /g)
Sable brut	-6,45194	0,00157
Gel de silice	-5,78625	0,00307
SCST	-2,82068	0,05956
SCCE	-6,43599	0,00160

III.4.3.4. Méthode Barrett, Joyner et Halenda (BJH)

C'est la méthode la plus utilisée pour estimer la distribution de la taille des pores. Les courbes de la distribution du volume poreux pour chaque matériau à partir de la branche de l'isotherme d'adsorption d'azote sont reportées sur les figures (III.42- III.45). Les résultats des calculs sont reportés dans le tableau III.11. On remarque que cette méthode donne accès directe à la distribution de la taille des pores en fonction de leurs rayons qui montre dans ce cas précis une valeur maximale à 1,1 nm pour le matériau

SCST, signifiant la présence d'une structure mésoporeuse. Pour les autres matériaux le diamètre des pores est inférieur à 2 nm, ce qui indique que la structure est microporeuse.

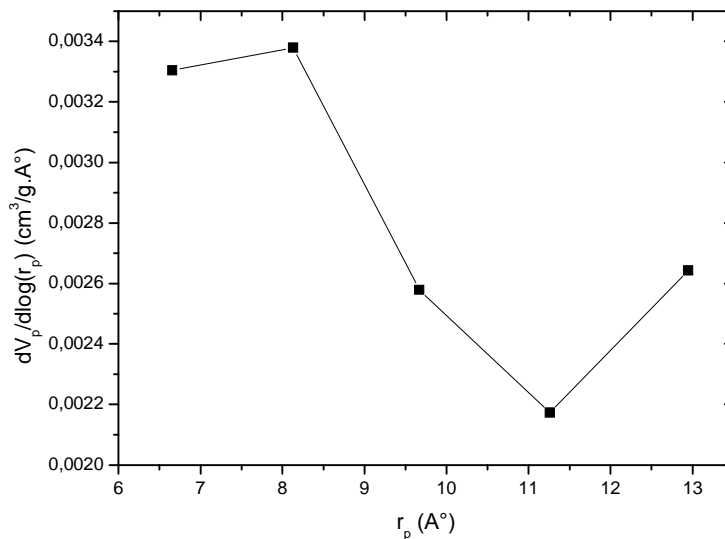


Figure III.42 : Méthode BJH pour le sable brut.

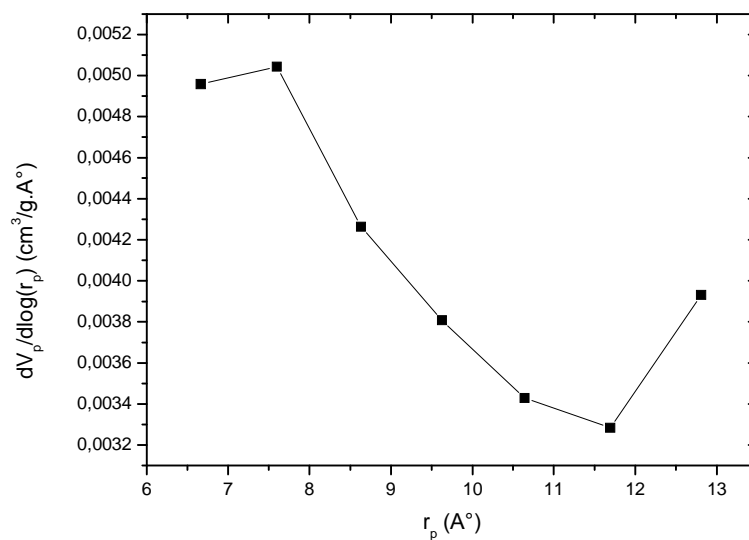


Figure III.43 : Méthode BJH pour le gel de silice (pH=7).

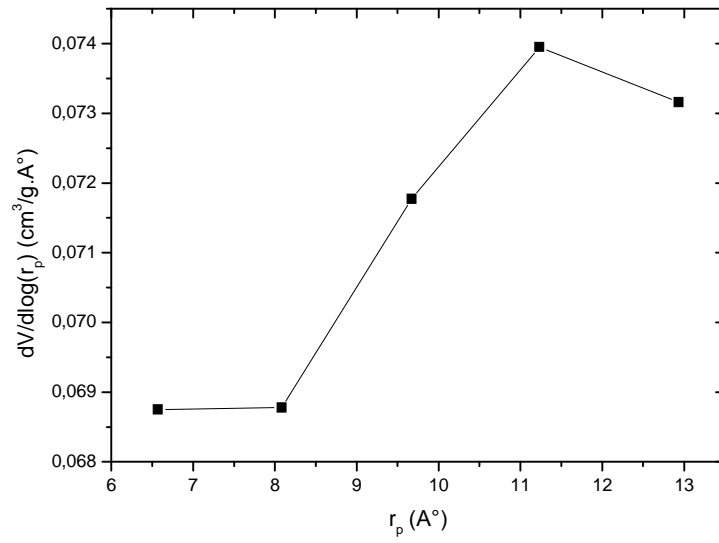


Figure III.44 : Méthode BJH pour le matériau SCST.

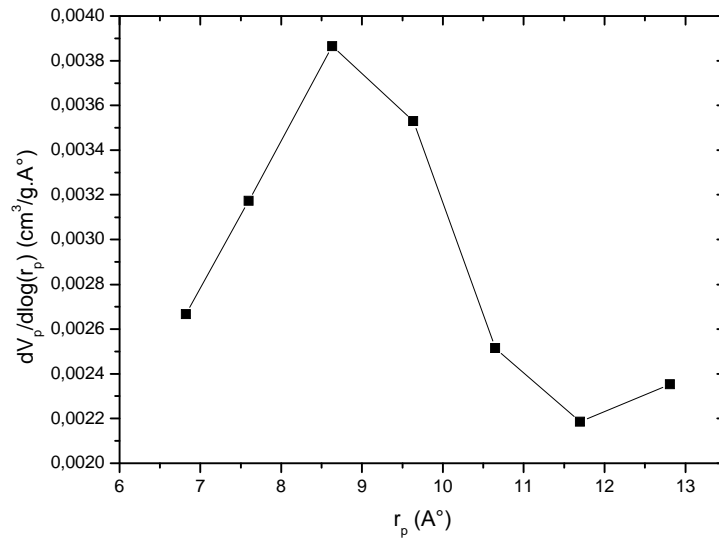


Figure III.45 : Méthode BJH pour le matériau SCCE.

Tableau III.11 : Valeurs des dimensions des pores.

Matériau	Sable brut	Gel de silice	SCST	SCCE
r_p (nm)	0,813	0,759	1,123	0,863
d_p (nm)	1,626	1,518	2,246	1,726

III.4.4. Analyse thermique

Il existe plusieurs techniques thermiques de caractérisation des matériaux solides. Dans cette étude, nous avons utilisé, l'analyse thermique différentielle (ADT), l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (ACD ou DSC) et l'analyse thermogravimétrique (ATG). Les résultats obtenus sont présentés sur les thermogrammes des figures III.46-III.57 et, résultats et discussions sont portés dans le tableau III.12.

Tableau III.12 : Résumé des résultats de l'analyse thermique ATG-ATD-DSC.

Analyse thermique	Caractérisation du matériau		
	Sable brut		
ATG-DTG	Température (°C)	Perte de masse (%)	Nature de transformation
	380,04-495	0,664	Combustion des matières organiques ou réaction de décarbonations [208, 217,218]
	718,54	1,460	Décomposition des carbonates [159]
	Gel de silice		
	103,72	21,46	Evaporation de l'eau [208, 219]
	550-780,93	9,91	Décarbonations [208] et déhydroxylation [219]
	SCST		
	81,04	8,16	Elimination de l'eau et des espèces volatiles [219]
	702,66	6,12	Polycodensation et déhydratation [220]
	SCCE		
404,32-560,86	0,4617	Déhydroxylation [221]	
ATD-DSC	Sable brut		
	Température (°C)	Pic	Nature de transformation
	82,86	Endothermique	perte de l'eau [219,222]
	574	Endothermique	Correspond à la transformation du quartz αSiO_2 à βSiO_2 [223, 224]
	719,38	Endothermique	Décarbonation [208]
	1115	Endothermique	Attribuée à la fusion du matériau [208]
	Gel de silice		
	110,53	Endothermique	Perte de l'eau adsorbée sur l'échantillon [219,222]
	782,34	Endothermique	Formation de ponts siloxanes Si-O-Si résultant de la déhydroxylation de groupes silanol Si-OH

			[224]
SCST			
99,70	Endothermique	Perte de l'eau adsorbée sur l'échantillon [219,222]	
704,6	Endothermique	déshydroxylation due à la condensation de deux silanols pour former une liaison siloxane [186] (formation de ponts siloxanes Si-O-Si résultant de la déshydroxylation de groupes silanol Si-OH [224])	
SCCE			
82,16	Endothermique	Perte de l'eau adsorbée sur l'échantillon [219,222]	
410,15	Endothermique	Elimination de l'eau issue de la réaction de déshydroxylation (présence du groupement silanol) [225]	
577,02	Endothermique	Transformation cristalline du quartz non réagit [224]	

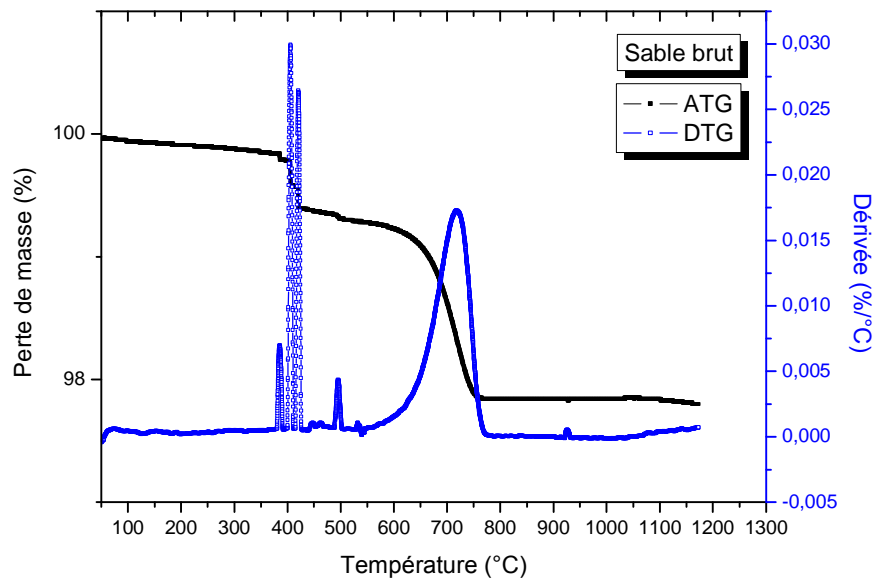


Figure III. 46: Analyse thermique (ATG-DTG) sous azote N₂ du sable brut.

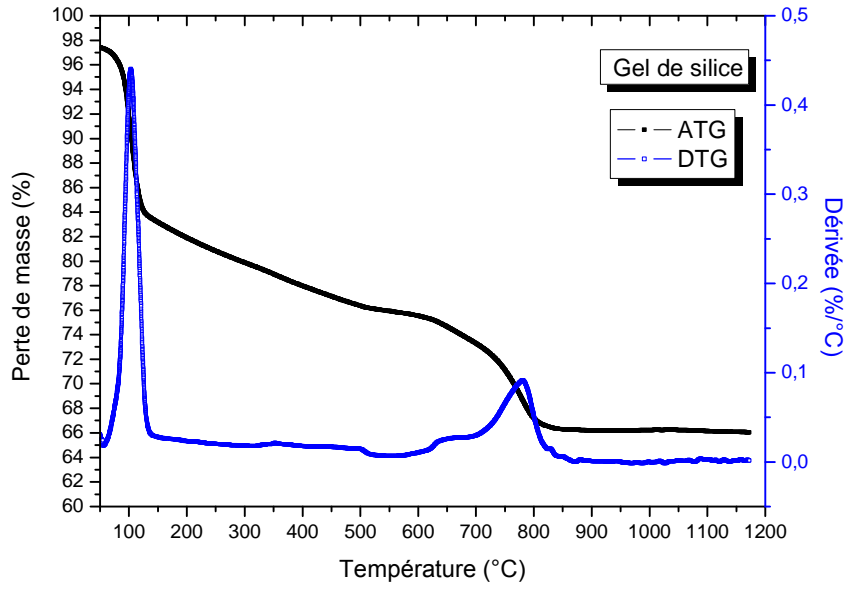


Figure III. 47: Analyse thermique (ATG-DTG) sous azote N_2 de gel de silice.

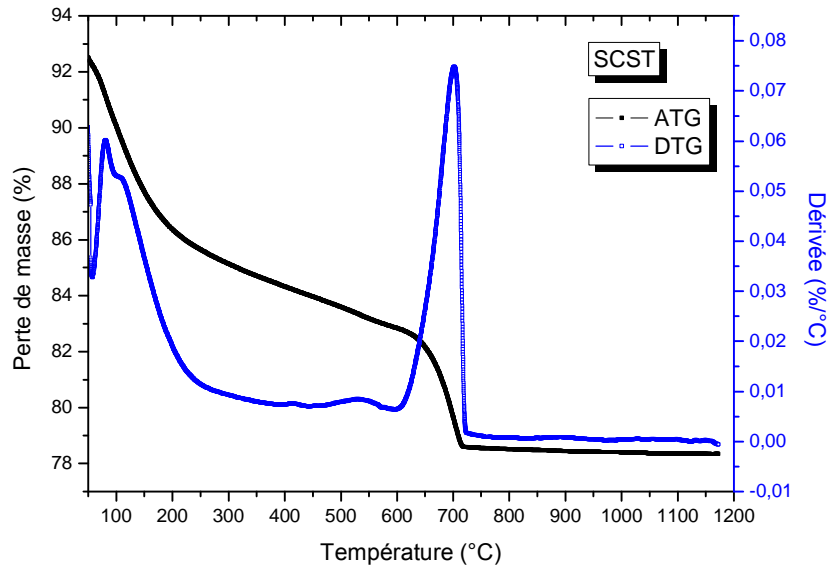


Figure III. 48: Analyse thermique (ATG-DTG) sous azote N_2 du matériau SCST.

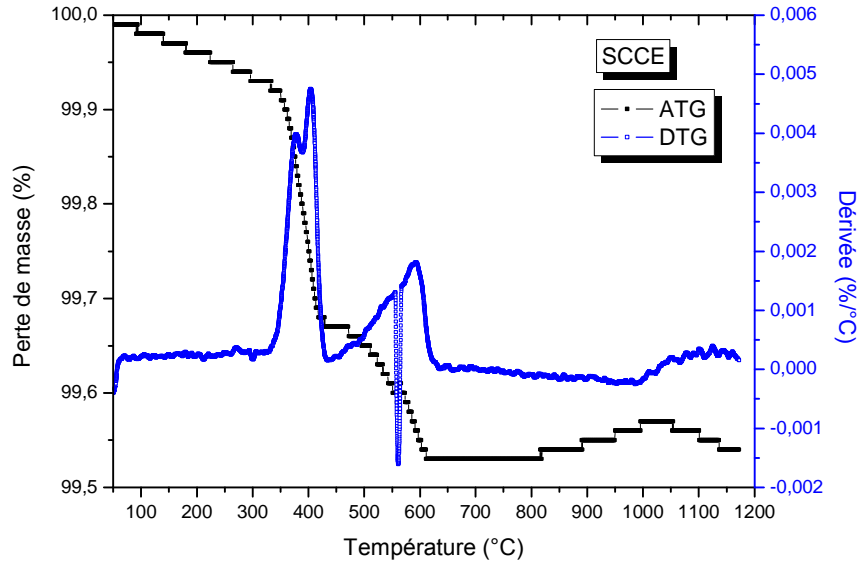


Figure III. 49: Analyse thermique (ATG-DTG) sous azote N₂ du matériau SCCE.

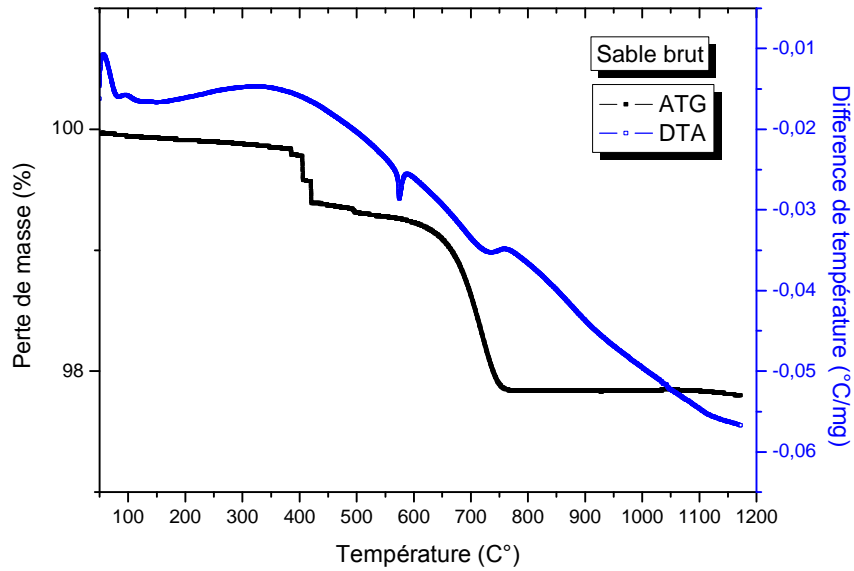


Figure III. 50: Analyse thermique (ATG-DTA) sous azote N₂ du sable brut.

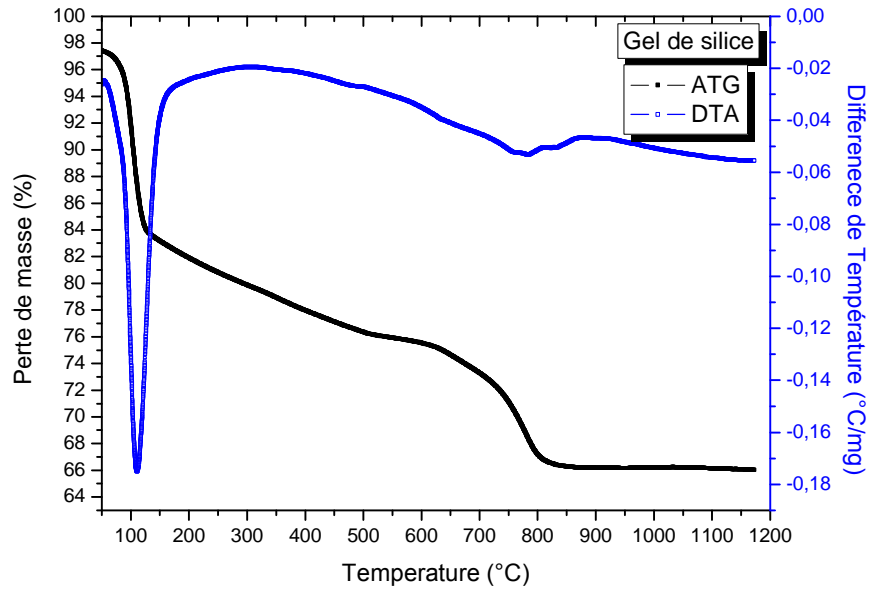


Figure III. 51: Analyse thermique (ATG-DTA) sous azote N₂ de gel de silice.

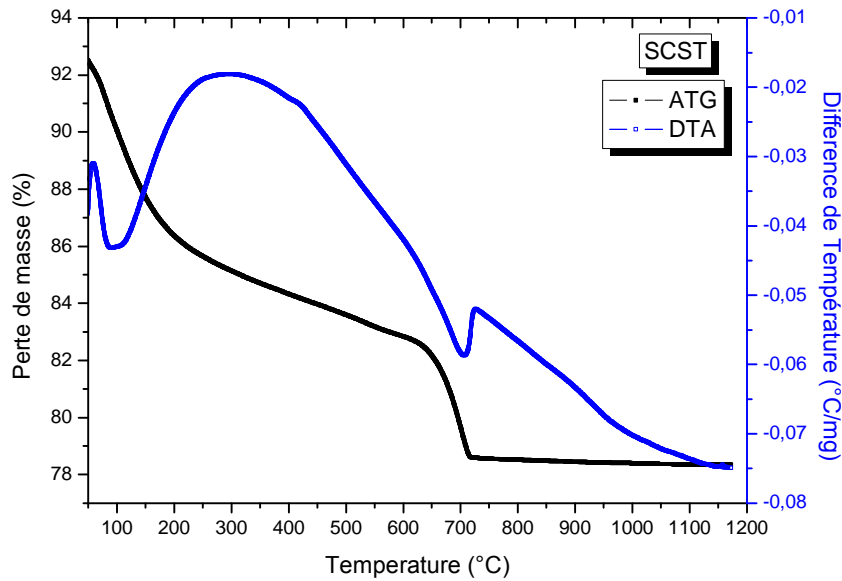


Figure III. 52: Analyse thermique (ATG-DTA) sous azote N₂ du matériau SCST.

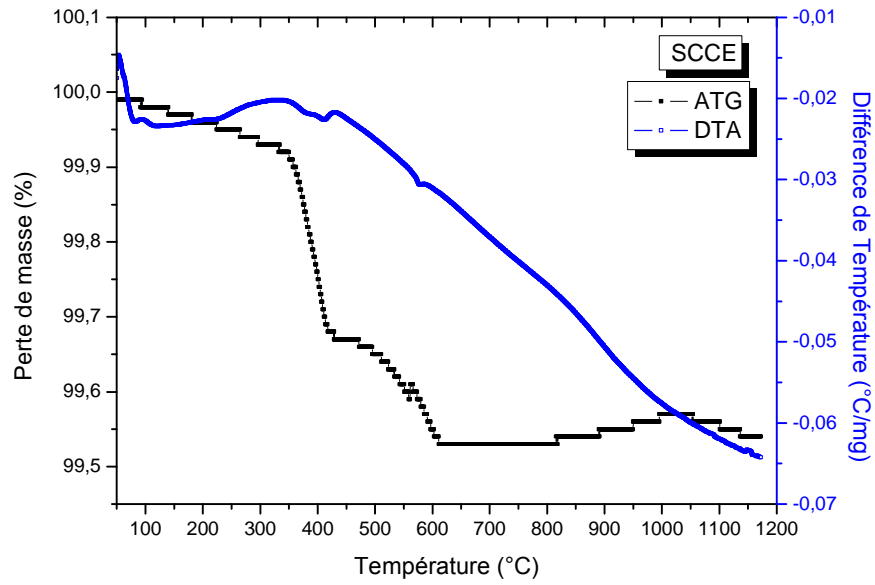


Figure III. 53: Analyse thermique (ATG-DTA) sous azote N₂ du matériau SCCE.

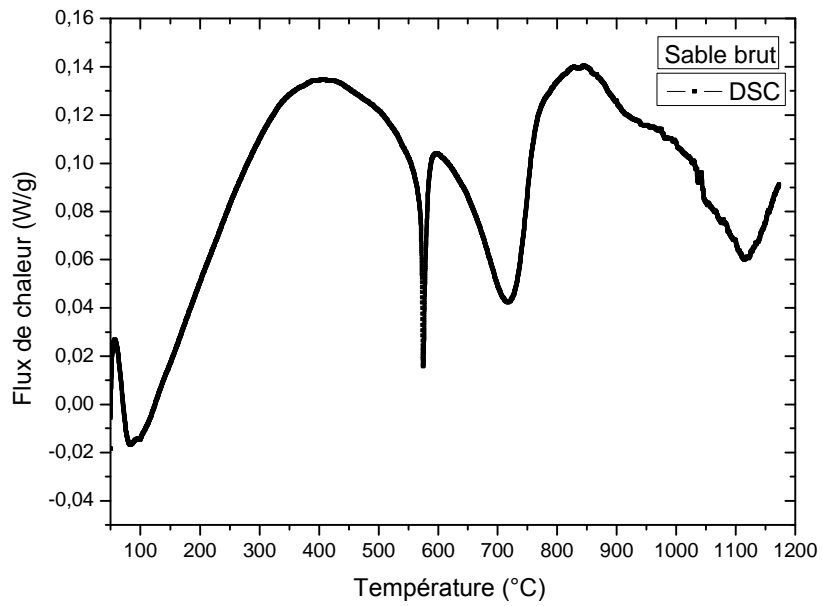


Figure III.54: Analyse calorimétrique différentielle du sable brut.

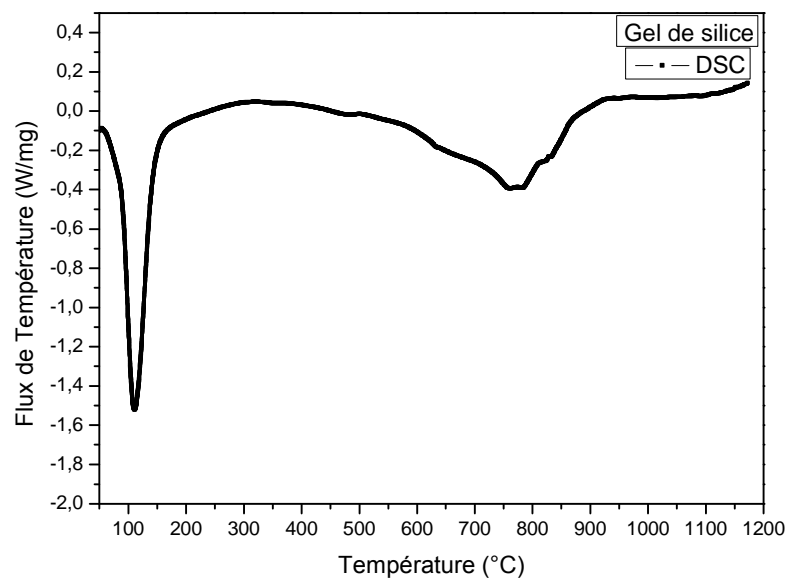


Figure III.55: Analyse calorimétrique différentielle de gel de silice.

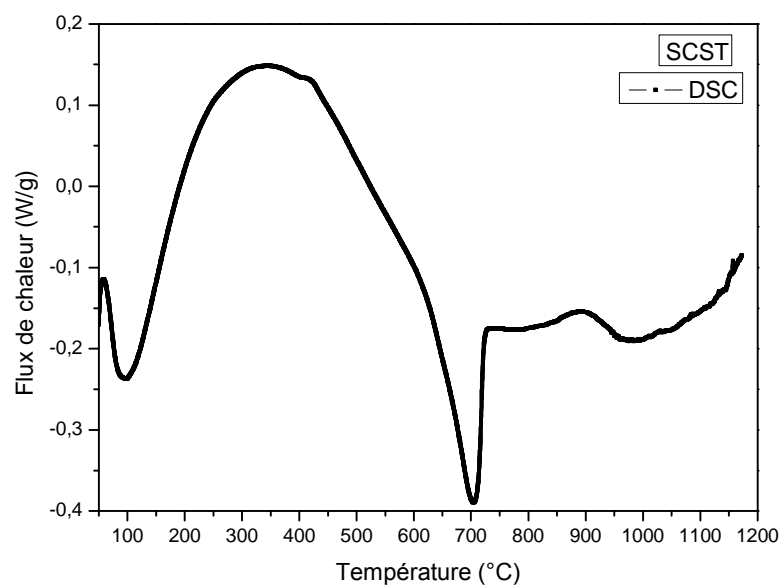


Figure III.56: Analyse calorimétrique différentielle du matériau SCST.

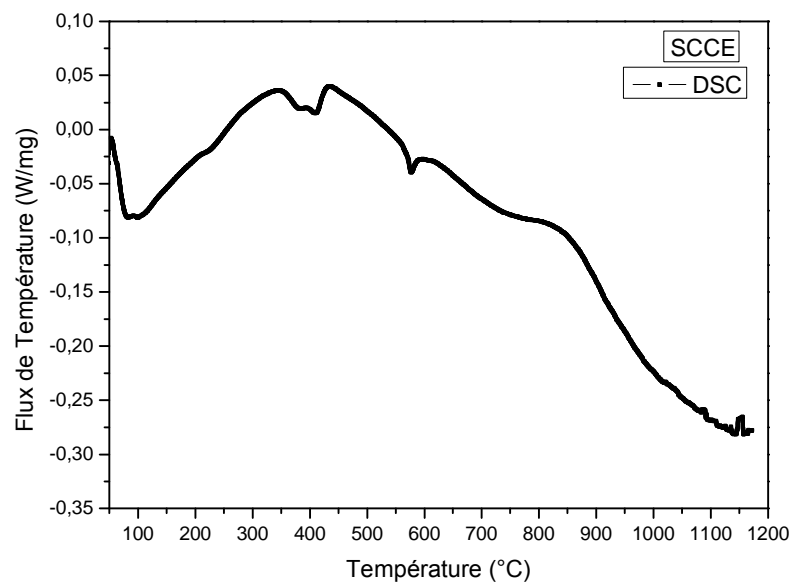


Figure III.57 : Analyse calorimétrique différentielle du matériau SCCE.

***CONCLUSION
GENERALE***

Conclusion générale

Ce travail a été réalisé dans le cadre des activités de recherche au niveau du laboratoire de chimie appliquée et technologie des matériaux de l'université Larbi Ben M'hidi Oum-El-Bouaghi. Ce travail est consacré à la préparation et la caractérisation des matériaux poreux à partir d'un sable de désert du grand sud algérien « région d'El-Oued. Le sable siliceux, du point de vue géologique recouvre un aspect granulométrique et un aspect minéralogique. Leur composition varie d'un endroit à l'autre selon la nature de la roche.

Les matériaux préparés dans ce travail sont le gel de silice, SCST et SCCE. Les premiers matériaux sont préparés à partir d'un précurseur silicique, le silicate de sodium, lui-même préparé par fusion du sable brut et de carbonate de sodium à 1200°C.

La technique sol-gel est utilisée dans la préparation du gel de silice. Les réactions qui ont lieu sont influencées par le pH du milieu réactionnel. Ce paramètre intervient dans les réactions d'hydrolyse et de condensation. Les résultats obtenus montrent qu'à pH=7, le temps de la réaction de gélification est assez court par rapport aux autres valeurs utilisées dans cette étude.

Le matériau SCST est préparé selon le mécanisme d'auto-assemblage coopératif. Le principe de la méthode consiste à faire polymériser le précurseur silicique (silicate de sodium) autour de micelles de tensioactif (CTAB) dans une solution aqueuse acide selon le procédé sol-gel. L'élimination du tensioactif par calcination à haute température conduit au matériau final. Ce tensioactif en solution aqueuse a une tendance naturelle à s'auto-associer et à former des micelles sphériques constituées d'un noyau central de chaîne hydrophobes entouré par des têtes à base de chaînes hydrophiles.

Le troisième matériau est préparé par procédé thermique d'un mélange de sable brut, de carbonate de calcium et des fractions différentes de la sciure de bois d'eucalyptus globulus. Les résultats obtenus montrent que, le rendement en matériau final diminue au fur et à mesure que la proportion en sciure de bois augmente, cela peut être expliqué par le fait que la fraction de la matière organique possède un effet d'éliminer les oxydes naturellement présents en surface du matériau.

Le spectre de diffraction des rayons X (DRX) du sable brut montre la dominance de la silice de type α -SiO₂, ce résultat est confirmé par l'analyse XRF avec un pourcentage de 78,2%. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a montré l'existence des bandes de vibration Si-O-Si, c-à-d formation de ponts siloxanes Si-O-Si résultant de la déshydroxylation de groupes silanol Si-OH dans le cas de gel de silice et SCST, ce qui confirme la réussite de l'élaboration de ce type de matériaux poreux. Pour le matériau SCCE, des bandes de vibrations d'élongation de la liaison Si-O-Si du réseau cristallin sont présentes sur le spectre.

La comparaison entre les images MEB du sable brut avec le gel de silice et SCST, montre que la surface de ces deux derniers matériaux présente une structure poreuse, cette porosité est mise en évidence par l'existence dans la structure du solide des pores irréguliers et de différentes dimensions. Par contre, le matériau SCCE présente une structure vitreuse. La microanalyse par dispersion d'énergie (EDX) permet de cibler une zone sur la surface du matériau étudié. Les résultats obtenus montrent la dominance de l'oxygène, de silicium et aussi la présence de quelques éléments chimiques de faible quantité ou à l'état de trace.

L'analyse texturale par la méthode BET, nous a permis de calculer les surfaces spécifiques. Dans le cas du sable brut, la surface spécifique est de $S_{BET} = 3,04 \text{ m}^2/\text{g}$. Nous constatons une importante amélioration de surface spécifique, pour le gel de silice $5,86 \text{ m}^2/\text{g}$ et pour SCST, $S_{BET} = 115,64 \text{ m}^2/\text{g}$. Dans le cas de SCCE la surface spécifique est très faible ($S_{BET} = 2,50 \text{ m}^2/\text{g}$), ceci est dû à sa texture vitreuse.

L'élimination du tensioactif par calcination a permis d'obtenir d'un matériau (SCST) de structure mésoporeuse (diamètre moyen des pores égale 2,246 nm). Les autres matériaux présentent des pores de diamètre inférieur à 2 nm.

Le comportement thermique des matériaux préparés dans ce travail a été traité par ATG/DTG, ATD et DSC. Les résultats obtenus montrent des pertes de masse qui sont dues à l'évaporation de l'eau hygroscopique, la dégradation des matières organiques et la décomposition des carbonates. Toutes les transformations observées sont endothermiques.

Finalement, cette étude nous a permis de préparer des matériaux poreux selon le procédé sol-gel. La recherche des nouveaux matériaux poreux consiste à concevoir de nouvelles structures offrant de meilleures performances. Néanmoins, pour poursuivre cette étude, il sera intéressant de faire des recherches sur l'optimisation des conditions de préparation et de compléter ce travail avec d'autres techniques de caractérisation.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] A.Taguchi, F.Schüth. Ordered Mesoporous Materials in Catalysis, *Microporous Mesoporous Material* (2005), pp 1-45.
- [2] P.Kumar, V.V. Gulians. Periodic Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials: Applications in Membrane Separations and Adsorption, *Microporous Mesoporous Material*, 132, (2010), pp 1-14.
- [3] S.Wang. Ordered Mesoporous Materials for Drug Delivery, *Microporous Mesoporous Material*, 117, (2009), pp 1-9.
- [4] Rouquerol et. al. Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure & Applied Chemistry*, 1994.
- [5] D.Borislav Zdravkov, J. Jiri Cermak, M. Sefara, J. Jank. Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. *Central european journal of chemistry*, CEJC 5(2), (2007), pp 385-395.
- [6] T. Ralph Yang. *Adsorbents, fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, Inc, (2003).
- [7] L. Douadi. Elaboration et caractérisation de morphologies poreuses dans des polymères thermodurcissables époxy, Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, (2006).
- [8] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger. Recommendations for the characterization of porous solids *Pure & Appl. Chem*, vol 66, N°8, (1994), pp 1739-1758.
- [9] M. Makhlof, F. Villières, R. Hamacha, A. Bengueddach. Effet de greffage d'un organosilane sur l'activité des matériaux mesoporeux de type MCM-48 et Ti-MCM- 48 dans la réaction d'oxydation du cyclohexene, *Revue sciences technologies et developpement- Andru*, (2007), pp 219-228.
- [10] D.R. Ortega. Etude du traitement des siloxanes par adsorption sur matériaux poreux : application au traitement des biogaz. Thèse de doctorat, Université de Nantes, (2009).
- [11] R.Supitcha, R.Wachira and S.Natthapong. Préparation of silica gel from Rice Husk Ash using microwaave heating, *Journal of metals, materials and minerals*, vol 19, N° 2, pp 45- 50.

- [12] M. Kacem, S. Salvador, C. David. Détermination expérimentale des propriétés structurales d'un solide poreux hétérogène. Colloque Franco- Tunisien sur la caractérisation thermo-physique des matériaux. CTMP 2003, 09-10 mai 2003, Monastir, Tunisie.
- [13] A. Oukhlef. Détermination de la distribution de tailles de pores d'un milieu poreux, Thèse doctorat, Paris Tech Institut des sciences et technologies, (2011).
- [14] H. Jaffel. Caractérisation multi-échelles de matériaux poreux en évolution : cas du plâtre, Thèse de doctorat de l'Ecole polytechnique, (2006).
- [15] D.B.Zdravkov, J.J. Cermak, M. Sefara, J.Janku. Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. Central european journal of chemistry, CEJC 5(2), (2007), pp 385–395.
- [16] D. H. Everett. IUPAC, Definitions, Terminology, and Symbols in Colloid and Surface Chemistry, Pure and Applied Chemistry, vol 31, N° 14, (1972), pp 597-638.
- [17] A. Celzard, V. Fierro, G. Amaral-Labat. Adsorption by carbon gels. Adsorption by carbons, Elsevier : ISBN, (2012), pp 207- 244.
- [18] L. Perrier. Couplage entre adsorption et déformation en milieux microporeux : expérimentations et modélisations. Thèse de doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, (2015).
- [19] K.S.W. Sing, D.H .Everett, R.A.W .Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska. Reporting Physisorption Data for Gas/Solids Systems with special reference to the détermination of surface area and porosity, Pure Applied Chemistry, 57, (1985), pp 603- 619.
- [20] R.M. Barrer. Zeolithes and clay minerals as sorbents and molecular sieves. Academic press, (1978).
- [21] M. Ono, K. Yoshii, T. Kuroki, N. Yamasaki, S. Tsunematsu and G. Bignall. Développement of porous silica production by hydrothermal method, International journal of high pressure research, vol 20, (2001), pp 307 – 310.
- [22] R. Malik, D.S. Ramteke, S.R. Wate. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. Waste management, 27, (2007), pp 1129-1138.
- [23] E. Koller. Génie chimique, aide mémoire, 2^{ème} édition (2001).
- [24] M.A Lillo-Rodénas, D. Lozano- Castello, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite. Activation by NaOH. Carbon, 39, (2001), pp 751- 759.

- [25] J. Ganan, C.M. Gonzalez- Garcia, J.F. Gonzalez, E. Sabio, A. Macias- Garcias, M.A. Diaz- Diea. Preparation of activated carbons from bituminous coal pitches. *Applied surface science*, 238, (2004), pp 347-354.
- [26] M.A Lillo-Rodénas, J.P. Marco-Lozar, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano. Activated carbons prepared by pyrolysis of mixtures of carbon precursor/ alkaline hydroxide. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 80, (2007), pp 166- 174.
- [27] T. Kawano, M. Kubota, S. Maurice Onyango, F.Watanab, H. Matsuda. Preparation of activated carbon from petroleum coke by KOH chemical activation for adsorption heat pump. *Applied thermal engineering*, 28, (2008), pp 865-871.
- [28] L. K. Wang, Y.Tse Hung and N. K. Shammass. Physico-chemical treatment processes, *Handbook of environmental engineering*, vol (3), Humana Press, (2005), pp 573-576.
- [29] N. J. Krou. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2010).
- [30] F. Al Mardini. Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, (2008).
- [31] E. Dimotakis, M.Cal, J.Economy, M.Rood, S.Larson. Water vapor adsorption on chemically treated activated carbon cloths. *Chemistry of materials*, 7, (1995), pp 2269-2272.
- [32] G. P. Atheba. Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé. Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine Metz, (2009).
- [33] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, Institut nationale des sciences appliquées de Lyon, (2009).
- [34] S. Hazourli, M. Ziati, A. Hazourli et M. Cherifi. Valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif : exemple des noyaux de dattes. *Revue des énergies renouvelables ICRES-07 Tlemcen*, (2007), pp 18 -192.
- [35] Y.M. Slokar, A.M. LE Marechal. Methods of decoloration of textile wastewaters, *Dyes and Pigments* 37, (1998), pp 335-356.
- [36] A. Demirbas. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review, *Journal of Hazardous Materials*, 167, (2009), pp 1-9.

- [37] M. Molina- Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, F. Caturla, M.J. Sellès. Development of porosity in combined phosphoric acid-carbon dioxide activation. *Carbon*, 34, (1996), pp 457-462.
- [38] M. Gueye, J. Blin, C. Brunshwing. Etude de la synthèse des charbons actifs à partir de biomasses locales par activation chimique avec H_3PO_4 . Journées Scientifiques du 2iE. Campus 2iE Ouagadougou, 6^{ème} édition, (2011).
- [39] E. Raymundo-Pinero, P. Azais, T. Cacciaguerra, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, F. Béguin. KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organisation. *Carbon*, 43, (2005), pp 786-795.
- [40] S.M. Manocha. Porous carbons. *Sadhana*, vol (28), (2003), pp 335-348.
- [41] C. Cardot. Génie de l'environnement : les traitements de l'eau. Procédés physico-chimiques et biologiques, cours et problèmes résolus, ellipses, (1999).
- [42] M. Laetitia. Elaboration, caractérisation et étude des performances de nouveaux adsorbants hydrophobes : application aux atmosphères odorantes et/ou chargées en composés organiques volatils, Thèse de doctorat, Université Jean Monnet de Saint-Etienne, (2005).
- [43] A. Ghellinck, N. Henry, S. Soriano. Les zéolithes. Printemps des sciences, Bruxelles (2008).
- [44] J. Stelzer, M. Paulus, M. Hunger, J. Weitkamp. Hydrophobic properties of all-silica zeolite beta 1. *Microporous and mesoporous materials*, 22, (1998), pp 1-8.
- [45] N. Chalal. Utilisation des matériaux siliciques mésoporeux : élimination et piégeage des contaminants. Thèse de doctorat, Université d'Oran, (2015).
- [46] V. Santos. Caractérisation et modification de l'acidité résiduelle de zéolithes cationiques, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, (2008).
- [47] S. Lesley, M. Elaine. Introduction à la chimie du solide, Hors collection, Dunod (1997).
- [48] A. Qlihaa, S. Dhimni, F. Melrhaka, N. Hajjaji, A. Srhiri. Caractérisation physico-chimique d'une argile Marocaine (Physico-chemical characterization of a Moroccan clay). *Journal of Materials and Environmental Science*, 7 (5), (2016), pp 1741-1750.
- [49] L. Scrano. Transformations photochimiques des diphényléthers en phase liquide et sur support solides. Thèse de doctorat, Université Lyon 1, (1997).
- [50] B. Sylvain. Développement de formulations polyoléfiniques/ silicates lamellaires : contrôle de la nano structuration par la gestion des interactions physico-chimiques

- et le procédé de mise en œuvre dans le fondu. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, (2004).
- [51] H. He, Y. Ma, J. Zhu, P. Yuan, Y. Qig. Orgnoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration. *Applied Clay Science* 48, (2010), pp 67-72.
- [52] F. Mahammedi. Adsorption des poly organiques en solution aqueuse par des argiles naturelles de la région de Tlemcen, Thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, (2017).
- [53] M. Deribere, A. Esme. *La bentonite*, Dunod, 2^{ème} édition, (1943).
- [54] G. Sposito, D. Grasso. Electrical double layer structure, forces, and fields at the clay- water interface, *Surfactant science series A*, vol 85, (1999), pp 207-249.
- [55] N. Seghairi, M. Koussa, S. Achour. Effet de l'activation chimique de la bentonite sur l'adsorption de substances humiques en eaux de minéralisation variable. *Larhyss Journal*, N° 3, (2004), pp 91-102.
- [56] M. Gourouza, A. Zanguinan I. Natatou, A. Boos. Caractérisation d'une argile mixte du Niger. *Rev. CAMES- Sciences struct. Mat*, vol 1, (2013), pp 29- 39.
- [57] C. Abdelouahab, H. Ait Amar, T. Z. Obretenov, A. Gaid. Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north- western algeria. *Analysis* 16, (1988), pp 292-299.
- [58] R. Morel. *Les sols cultivés*. Edition Lavoisier, Paris, (1996).
- [59] W. Jahouach. Décoloration des huiles végétales sur des argiles, étude de la stabilité physico- chimique des huiles décolorées. *Etude approfondies en chimie organique*, Université de Sfax (2002), pp 34- 37.
- [60] A. Gannouni, A. Bellagi, M. Bagane. Preparation of activated clay for the bleaching of olive oil. *Ann. Chim. Sci. Mat* 24, (1999), pp 407-416.
- [61] I. Magued, S. Samer, G. Louis. Geotechnical properties of silica gels. *Modeling with transparent soils SSGG*, (2010), pp 85–115.
- [62] R. Ciriminna, A. Fidalgo, V. Pandarus, F. Béland, L. M. Ilharco, M. Pagliaro. The Sol–Gel route to advanced silica-Based materials and recent applications. *Chemical reviews* 113(8), (2013), pp 6592-6620.
- [63] M.K Titulaer, J.B.H Jansen, J.W. Geus. The preparation and characterization of sol-gel silica spheres, *journal of non- crystalline solids*, 168, (1994), p1- 13.
- [64] C. J. Brinker, G. W. Scherer. *Sol - Gel Science, The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, Inc, New York (1990).

- [65] Y. Osada, J.P. Gong, Y. Tanaka, Polymer gels, *Journal of macromolecular science Part C Polymer reviews*, 44, (2004), pp 87–112.
- [66] L. Payet. Viscoélasticité et structure de gels à base de chitosane- relation avec les propriétés diffusionnelles de macromolécules dans ces biogels, Thèse de doctorat Université Paris 7, (2005).
- [67] M. Barrow, McGraw-Hill, *Physical chemistry*, Gordon 4th Edition, New York, (1979).
- [68] G. Miquelard-Garnier, Synthèse et propriétés mécaniques d'hydrogels polyélectrolytes modifiés par des groupements hydrophobes, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (2007).
- [69] D. Durand. Les réseaux macromoléculaires et les gels. Groupe français d'étude et d'application des polymères, (1990), pp 121-182.
- [70] S. 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).
- [71] C. Despas. Analyse des propriétés de sorption de la silice vis-à-vis des bases et des espèces cationiques par les méthodes diélectriques et électrochimiques. Thèse de doctorat, université Henri Poincaré, Nancy I, (1998).
- [72] M. M. Helmkamp, M. E. Davis. Synthesis of porous silicates, *Annual Review Materials Science*, vol 25, (1995), pp 161- 192.
- [73] M. Minet Jérôme. Synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydratés hybrides. Thèse de doctorat, université de Paris XI. Orsay, (2003).
- [74] M. Besbes, N. Fakhfakh, M. Benzina. Characterization of silica gel prepared by using sol-gel process, *Physics Procedia*, 2, (2009), pp 1087-1095.
- [75] R. Chrysafi, Th. Perraki, G. Kakali. Sol-gel preparation of $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, *Journal of the European Ceramic Society*, 27, (2007), pp 1707-1710.
- [76] S. Sakka. Gel method for making glass. *Treatise on materials science and technology*, vol 22, Academic press, Inc, (1982).
- [77] S. Sallard. Etudes électrochimiques des cinétiques de polycondensation sol-gel et de la fractalité des xérogels, Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan, (2004).
- [78] F. Aoudjit. Synthèse et caractérisation des catalyseurs xérogels et aérogels à base de molybdène et de tungstènes leurs applications dans l'isomérisation des paraffines C5-C6, Thèse magister, Université de Boumerdes, (2008).

- [79] M.J. Munoz-Aguado, M. Gregorkiewitz. Sol-gel synthesis of microporous amorphous silica from purely inorganic precursors. *Journal of colloid and Interface Science*, vol 185, (1997), pp 459- 465.
- [80] S. Calas- Etienne. Matériaux issus du procédé Sol-gel : Aérogels et couche hybrides organiques- inorganiques. Université de Montpellier 2, (2012), pp 27, 29.
- [81] C. A. Garcia- Gonzalez, M. C. Camino- Rey, M. Alnaief, C. Zetzl and I. Smirnova. Supercritical drying of aérogels using CO₂ : Effect of extraction time on the end material textural properties. *Journal of supercritical fluids*, 66, (2012), pp 297- 306.
- [82] L. Hima Kumar. Sol- gel techniques : définitions général, mécanisme inorganique route- zeepedia.com, (2016).
- [83] J. Phalippou, T. Woignier, F. Despetis and S. Calas. Aerogel processing, chapitre 25, Sakka, KL3063A-25, (2004), p 559.
- [84] R. Abdelfetteh. Préparation et Caractérisation d'un Xérogel Monolithique de Silice par voie Sol-Gel, Université de Béjaia, (2016), p 28.
- [85] K. Rozga- Wijas, J. Chojnowski, M. Scibiorek and W. Fortuniak. Polysiloxane-silica hybrids from novel precursors by the sol- gel process. *Journal of Materials Chemistry*, 15, (2005), pp 2383- 2392.
- [86] P.B. Wagh, R. Begag, G.M. Pajonk, A. Venkateswara Rao, D. Haranath. Comparison of some physical properties of silica aerogel monoliths synthesized by different precursors. *Materials chemistry and physics*, 57, (1999), pp 214-218.
- [87] J.H. Clint. *Surfactant agrégation*. Blackie Chapman and hall, New York, (1992).
- [88] D. Dubé. Matériaux mésostructurés organosiliciques fonctionnalisés acides. Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques. Thèse de doctorat, Université Laval Québec, (2009).
- [89] F. Boukraa. Propriétés physico chimiques de phase micellaire d'un surfactant cationique partiellement fluoré. Thèse de magister, Université d'Oran, (2000).
- [90] N. Mohamed. Effet de la longueur de la chaîne sur les propriétés physico chimiques d'un système tensioactif mixte cationique non/ionique. Thèse de magister, Université d'Oran, (2010).
- [91] E. Steiner. Relaxométrie du proton pour l'étude de fluides à l'intérieur de milieux poreux. Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré- Nancy I, (2011).
- [92] S. Bouyahiaoui. Synthèse de tensioactifs anioniques à partir d'huiles naturelles et leur application industrielle. Mémoire de magister, Université de Boumerdes, (2000).

- [93] T. Abram, R. Chfaira. Study of micelle solubilization ionic of an organic pollutant case of phenol, *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (2), (2015), pp 491-498.
- [94] J. R. Stokes, D. F. Evans. *Fundamentals of interfacial engineering*, New York, Wiley V. C. H, (1997).
- [95] C. Rondel. Synthèses et propriétés de mélanges de nouvelles molécules polyfonctionnelles lipopeptidiques tensioactives. Thèse de doctorat, Université de Toulouse (2009).
- [96] R. Bleta. Systèmes fluorés pour la conception de matériaux poreux. Matrices pour la physisorption de biomolécules. Thèse de doctorat en chimie et physico-chimie moléculaires, Université Henri Poincaré (2007).
- [97] J.L. Salger. Surfactifs : types et usages. Cahier FIRP 300A, (2002).
- [98] M.G. Marti. Nouvelle voie de synthèse de tensioactifs zwitterioniques et mesoioniques, étude comparative de leur aggrégation moléculaire en solution dans l'eau, le formamide et le 3- méthylsydnone. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (1989).
- [99] D.Zhao, Q.Huo, J.Feng, B.F.Chmelka, G.D.Stucky. Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures, *Journal of American of Chemistry Society*, 120, (1998), pp 6024-6036.
- [100] L.L. Hench, J.K.West. *The Sol-Gel Process*. *Chemistry Revue*, 90, (1990), pp 33-72.
- [101] J.L.Blin, C.Carteret. Investigation of the Silanols Groups of Mesostructured Silica Prepared Using a Fluorinated Surfactant: Influence of the Hydrothermal Temperature, *J. Phys. Chem*, 111, (2007), pp 14380-14388.
- [102] N. Ettlili. Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en post- combustion. Thèse de doctorat, institut national polytechnique de Lorraine I.N.P.L, (2008).
- [103] N.Bouziane. Elimination du 2- mercaptobenzothiazole par voies photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Mémoire de magister, Université de Constantine, (2007).
- [104] C.J.R. Gonzalez- Oliver, M. Shneider, K. Nawata and H. Kusano. Porous silicate beads by gelation, *Journal of non- crystalline solids*, 100, (1988), pp 274-277.
- [105] P. Triboulot, B. Reitz. Le bois dans le contexte des matériaux de construction. *Rev. For. Fr.* LII - 4-, (2000).
- [106] S. Hafsi, M.Benbouzid. Slow and flash pyrolysis of Eucalyptus Globulus wood. *Research journal of applied sciences* 2 (7), (2007), pp 810-814.

- [107] P.Rousset. Détermination des propriétés de diffusion, de sorption et de perméation du bois de peuplier traité à haute température en vue d'une utilisation comme emballage alimentaire. Etude approfondies, Université de Montpellier, (1999).
- [108] M.J. Antal. G. Varhegyi, E.Jakab. Cellulose pyrolysis kinetics, revisited, Ind, Eng. Chem Res, 37, (1998), pp 1267-1275.
- [109] A. Abidat. Préparation et caractérisation d'un matériau poreux à partir du quartz. Mémoire de magister, Université Oum El Bouaghi, (2013).
- [110] P. Colombo, Conventional and novel processing methods for cellular ceramics, Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Science 364 (1838), 2006, pp. 109-124.
- [111] C.R. Raymond, L.R. Schimleck. Development of near infrared reflectance analysis calibrations for estimating genetic parameters for cellulose content in *Eucalyptus globulus*, Canadian Journal of Forest Research, vol. 32, (2002), pp170-176.
- [112] A. R. Studart, Urs T. Gonzenbach, E. Tervoort, L. J. Gauckler, Processing routes to macroporous ceramics : a review, Journal of The American Ceramic Society, 89 (6), 2006, pp 1771-1789.
- [113] S.Tesche, F.Metternich. The value of herbal medicines in the treatment of acute non-purulent rhinosinusitis. Results of a double-blind, randomised, controlled trial. Arch. Otorhinolaryngo, 1265 (11), (2008), pp 1355-1359.
- [114] B.Esteves. A. Velez Marques, I.Domingos, H. Pereira, Influence of steam heating on the properties of pine (*Pinus pinaster*) and eucalypt (*Eucalyptus globulus*) wood. Wood Science and Technology 41, (2007), pp 193-207.
- [115] N.Traore, L.Sidibe, S.Bouare, D.Harama, A.Somboro, B.Fofana, D.Diallo, G.Figueroa, et J.C. Chalchat. Activités antimicrobiennes des huiles essentielles de *Eucalyptus citriodora* Hook et *Eucalyptus houseana* W.Fitzg. ex Maiden. Int. J. Biol. Chem. Sci. 7(2), (2013), pp 800-804.
- [116] X.Fenga. Garboczia, E. J. Bentza, D. P. Stutzmana and T. O. Masonb. Estimation of the degree of hydration of blended cement pastes by a scanning electron microscopy point-counting procedure. Cement and Concrete Research 34 (2004), p 1787-1793.
- [117] N. Gherbi. Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Thèse de doctorat, Université de Constantine (2008).

- [118] J. Faerber. Microscopie électronique à balayage Microanalyse X par sonde électronique, Institut de physique et chimie des matériaux de Strasbourg (2004), pp 20- 21.
- [119] J. Lynch. Analyse physico- chimique des catalyseurs industriels, Manuel pratique de caractérisation, Editions Technip, Paris, (2001), pp 123-146.
- [120] S. Azalim. Synthèse et caractérisation d'oxydes mixtes à base de zirconium, cérium et manganèse, massiques ou supportés sur monolithe, destiné à l'oxydation catalytique totale du 1- butanol. Thèse de doctorat, Université de Lille 1, (2011).
- [121] P. Nguyen. Optimisation du catalyseur supporté sur β -SiC pour la réaction d'oxydation directe de l'H₂S en soufre élémentaire, du laboratoire à l'industrie, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg I, (2006).
- [122] G. Akcay, M. Akcay, K. Yurdakoc, The characterization of prepared organomontmorillonite (DEDMAM) and sorption of phenoxyalkanoic acid herbicides from aqueous solution, Journal of Colloid and interface Science 296, (2006), pp 428-433.
- [123] Q. Hu, Z. Xu, Sh. Qiao, F. Haghseresht, Michael Wilson, G. Q. Lu, A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, Journal of Colloid and Interface Science 308, (2007), pp 191-199.
- [124] S. Brunnaur, P. H. Emmett et E. Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. Contribution from the Bureau of chemistry and soils and george Washington university, vol 60, Feb (1938), pp 309- 319.
- [125] X. Secordel. Elaboration et étude structurale in situ de catalyseurs supportés à base de rhénium. Application à l'oxydation ménagée du méthanol en diméthoxyméthane. Thèse de doctorat, Université des sciences et technologies de Lille, (2009).
- [126] J. J.Thomas, H. M.Jennings and A. J.Allen. The Surface area of hardened cement paste as measured by various techniques. Concrete science and engineering 1, (1999), pp 45-64.
- [127] M. C. Garci Juenger, H. M.Jennings. The use of nitrogen adsorption to assess the microstructure of cement paste. Cement and concrete research, 31, (2001), pp 883-892.
- [128] D.H. Everett, IUPAC, Manual of Symbol and Terminology for Physico - chemical Quantities and Units, Appendix, Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry, Part I, Pure Appl. Chem., Vol. 31(4), (1972), p. 579.

- [129] UPAC Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, Butterworths, London, 1972.
- [130] Ch. Chitour, Physico-chimie des surfaces, les interfaces gaz-solide et liquides, vol 2 (1992).
- [131] M.Raymond Cahen. Mesure de surface spécifique des catalyseurs. Bulletin technique du suisse romand, 89 (1963).
- [132] G.Pirngruber. Physisorption and pore size analysis.IFP, (2016).
- [133] M. A. Slasli. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale.Thèse doctorat, Université de Neuchâtel, (2002).
- [134] F.Gomri. Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. Elimination des chlorophénols. Mémoire de magister, Université de Sétif, (2010).
- [135] Z.Cunyu, L.Lianjun, Z.Huilei, K.Andy, W.Zhenhai, C.Junhong, H.Patrick , J.Junwei, L.Ying. Sulfur-Infiltrated Porous Carbon Microspheres with Controllable Multi-Modal Pore Size Distribution for High Energy Lithium- Sulfur Batteries, The Royal Society of Chemistry, (2013).
- [136] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol. Texture des matériaux pulvérisent ou poreux, Technique de l'ingénieur, P1050, (2003).
- [137] V. Paixao, R. Monteiro, M. Andrade, A. Fernandes, J. Rocha, A.P. Carvalho, A. Martins. Desilication of MOR zeolite: Conventional versus microwave assisted heating. Applied Catalysis A: General 402 (2011), pp 59-68.
- [138] S. Tchemmou, A. Gherbi. Développement des zéolithes à porosité hiérarchisée : adsorbants pour la dépollution en solution aqueuse. Mémoire de Master, Université de Tizi-Ouzou, (2018).
- [139] A. Daoudi. F.Mahdi. Elimination du bleu de méthylène en phase aqueuse sur des solides de type aluminosilicates poreux (zéolithes et argile). Mémoire de master, Université Béjaia, (2012).
- [140] K. S. W. Sing,D. H. Everett ,R. A. W. Haul ,L. Moscou ,R. A. Pierotti ,J. Rouquerol, T. Siemieniowska. Reporting physisorption data for gas/ solid systems. with special reference to the determination of surface area and porosity. Pure and App.Chem, Vol 57, No. 4, (1985), pp 603-619.
- [141] S.Storck, H. Bretinger, Wilhelm F. Maier. Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis. Applied Catalysis A: General 174, (1998), pp 137-146.

- [142] N. Nomura, T. Tagawa, S. Goto, In situ FTIR study on hydrogenation of carbon dioxide over titania- supported copper catalysts, *Applied Catalysis A: General* 166, (1998), p 321- 326.
- [143] B. A. Morrow, A.J. McFarlan. Infrared and gravimetric study of an aerosil and a precipitated silica using chemical and hydrogen/deuterium exchange probes. *Langmuir*, vol 7, (1991), pp 1695- 1701.
- [144] M. Naseska. Fourier transform infrared spectroscopy. University of Ljubljana (2016).
- [145] G.L. Benmekideche. Etude de l'effet des paramètres de transformation et des extenseurs de chaîne sur les propriétés du polyéthylène téréphtalate (PET) recyclé. Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif, (2015).
- [146] G.A. Jouenne. *Traité de céramique et matériaux minéraux*. Edition Septima, Paris (1990), pp 294.
- [147] C. Daher. Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques issus d'objets du patrimoine : méthodologies et applications. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2012).
- [148] S. Sakrane. Préparation, caractérisation et réactivité catalytique des nanoparticules d'or supportées sur argile. Mémoire de magister, Université de Sétif, (2014).
- [149] F. Rouessac. A. Rouessac. *Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes*. Dunod, Paris 6^{ème} édition, (2004).
- [150] J. P. Eberhart. *Analyse structurale et chimique des matériaux*. Edition Dunod (1989).
- [151] R. K. Savia, P. Andrew. Silica gel from rice hull ash : preparation and characterization. *American association of cereals chemists* 75 (1998), pp 484- 487.
- [152] A. Talidi. Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. Thèse de doctorat Université Mohammed V- Agdal Rabat, (2006).
- [153] M.B. Abouchacra. Evaluation des capacités de la microscopie Raman dans la caractérisation minéralogique et physico-chimique de matériau archéologique : métaux, vitraux et pigments, Thèse du doctorat, Meusium national d'histoire naturelle, laboratoire de minéralogie (2001).
- [154] Opérateur d'analyseurs à fluorescence X portatifs. Livret de renseignements sur la certification et la préparation relatives aux évaluations, Ressources naturelles Canada (RNCAN), version 3 (2010), pp 11- 14.

- [155] Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation. Centre SPIN, école des mines de Saint-Etienne, p 5.
- [156] J. Lebasnier. Analyse élémentaire d'échantillons minéraux d'intérêt atmosphérique. Rapport Chimie-physique, (2002 -2003), p 14.
- [157] W. Smykatz-Kloss. Differential thermal analysis. Application and results in mineralogy, Springer science and business media, (2012).
- [158] H. Laamari. Etude thermodynamique des matériaux de référence et leurs applications dans les techniques d'analyse thermique et de calorimétrie. Mémoire de Magister, Université de Batna, (2008).
- [159] P. J. Haines. Principles of Thermal Analysis and Calorimetry. The Royal Society of Chemistry, (2002).
- [160] K. Sinko, A. Meiszterics, L. Rosta. Comparative Study of Calcium Silicate Bulk Systems Produced by Different Methods. Progr Colloid Polym Sci 135, (2008), pp 130–138.
- [161] Y. Kellouche, A. Bougara, K. Ezziane. Présentation et réalisation d'un essai thermogravimétrique sur le laitier d'el –Hadjar. Symposium international sur la construction en zone Sismique, Université Hassiba Benbouali de Chlef (Algérie), 26 - 27 octobre (2010), p 2.
- [162] C. Djilani, R. Zaghdoudi, A. Modarressi, M. Rogalski, F. Djazi. Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. Chem. Engin. J. (2012), pp 203-212.
- [163] C.J.Keatch. An introduction to thermogravimetry. Heyden, London, (1969).
- [164] C.Leroy. Oxalates de calcium et hydroxyapatite : des matériaux synthétiques et naturels étudiés par techniques RMN et DNP. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (2016).
- [165] A. Khelfa. Etude des étapes primaires de la dégradation thermique de la biomasse lignocellulosique. Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine Metz, (2018).
- [166] Méthodes thermiques. <https://fr.slideshare.net/chimie2014/cours-mthodes-thermiques-09-5>.
- [167] A-S. Vince. Etat de l'art des méthodes expérimentales d'analyse de risque de l'emballage thermique. Institut national de l'environnement industriel et des risques, (2000).
- [168] S.C. Sandu. R.S. Analyses thermiques. Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, (2004).

- [169] M. Prod'Homme. Application de l'analyse thermique différentielle à l'étude des verres. *Revue de physique appliquée*, (1977), 12 (5), pp 647-652.
- [170] P.Claudy. *Analyse calorimétrique différentielle, Théorie et applications de la d.s.c*, Ed Lavoisier, Tec et Doc, France, (2005).
- [171] C. Dalmazzone, C. Noik, D. Clause. Application of DSC for emulsified system characterization. *Oil & Gas science and technology -Rev. IFP*, vol 64, N° 5, (2009), pp 543-555.
- [172] E. Carsalade. *Transitions et relaxations dans les assemblages polymères à base polyester à finalité ballons stratosphériques*. Thèse de doctorat, université de Paul Sabatier, Toulouse III, (2009).
- [173] M.I.M.Habib. *Applications des méthodes de l'analyse thermique à l'étude de vieillissement des polymères*. Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, (2013).
- [174] F. Tharwat. Tadros. *Applied surfactants, principales and applications*. Willey- VCH (2005).
- [175] Jing Wang, Su-ping Huang, Kun Hu, Ke-chao Zhou, Hong Sun. Effect of cetyltrimethylammonium bromide on morphology and porous structure of mesoporous hydroxyapatite. *Transactions of nonferrous metals of society of China*, vol 25, issue 2, (2015), pp 483–489.
- [176] H. Mekellache. *Contribution à l'étude morphométrique d'Eucalyptus globulus Labill. (Myrtacées) dans la région de Tlemcen*. Mémoire de master, Université de Tlemcen, (2015).
- [177] N. Laadel. *Impact de la faune entomologique sur le dépérissement de l'Eucalyptus camaldulensis dans les régions de Sétif et Bordj Bou Arreridj*. Mémoire de magister, Université de Sétif 1, (2014).
- [178] W. Trabelsi, M.Benzina, S. Bouaziz. Physico- chemical characterization of Douiret Sand (Southern Tunisia) : Valorisation for the production of silica gel, *Physics procedia* 2, (2009), pp 1461- 1467.
- [179] D. Brahmi, D.Merabet, H.Belkacemi, T.A.Mostefaoui, N.AitOuakli. Preparation of amorphous silica gel from Algerian siliceous by-product of kaolin and its physico chemical properties. *Ceramics International* 40, (2014), pp 10499–10503.
- [180] J. Grynberg. *Mécanismes physiques et chimiques mis en jeu lors de la fusion du mélange SiO₂-Na₂CO₃*. Thèse de doctorat, Université de Pierre et Marie Curie - Paris VI, (2012).
- [181] M. T. Tognonvi. *Physico-chimie de la gélification du silicate de sodium en milieu basique*. Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2009).

- [182] 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* (9), (2007), pp 41-52.
- [183] M. J. Munoz-Aguado, M. Gregorkiewitz. Sol-Gel synthesis of microporous amorphous silica from purely inorganic precursors, *J. Colloid and Interface Sci*, vol 185, (1997), pp 459-465.
- [184] J. Bouaziz, B. Elleuch, R. El Gharbi. Synthèse et caractérisation de gels de silice obtenus à partir du sable Tunisien. *Journal de la société chimique de Tunisie*, vol III, N°6, (1993), pp 411- 419.
- [185] V. V. Potapov, L. T. Zhuravlev. Temperature Dependence of the Concentration of Silanol Groups in Silica Precipitated from a Hydrothermal Solution. *Glass Physics and Chemistry*, Vol. 31, No. 5, (2005), pp. 661-670.
- [186] T. Benamor. Synthèse et caractérisation de silices mésoporeuses hydrophobes à porosité contrôlée. Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace, (2011).
- [187] S. Dourdain. Caractérisation structurale, poreuse et mécanique de films minces de silice mésoporeuse. Influence de la fonctionnalisation, Thèse de doctorat, Université du Maine France, (2006).
- [188] C. Y. Chen, S. L. Burkett, H. X. Li, M. i. Davis. *Microporous mater*, 2, (1993), p 27.
- [189] S. Furuta, H. Nakao and H. Katsuki. Preparation of porous ceramics from industrial waste silica mineral. *Journal of materials science letters*, 12, (1993), pp 286- 287.
- [190] T. R. Taylor, A. T. Dinsdale. Thermodynamique and phase diagram data for the CaO-SiO₂ system. *CALPHAD*, vol 14, No 1, (1990), pp 71-88.
- [191] Michael Fleischer. *Data of geochemistry*, 6th Edition, (1964).
- [192] F. Jesse White, J. Lee, O. Hessling, B. Glaser. Reactions between liquid CaO-SiO₂ slags and graphite substrates, *Metallurgical and materials transactions B*, (2016).
- [193] A. R. Rashita, S. Roslinda, A. A. H. Muhammad. J. Azman. Low temperature production of wollastonite from limestone and silica sand through solid-state reaction. *Journal of Asian Ceramic Societies* 2, (2014), pp 77-81.
- [194] J.C. Zhao. *Methods for phase diagram determination*, Elsevier, (2007).
- [195] R. Shamsudin, F. Atiqah Abdul Azam, M. A. Abdul Hamid, I. Hamisah. Bioactivity and cell compatibility of β -wollastonite derived from rice husk ash and limestone. *Materials*, 10, (2017), pp 2-15.

- [196] C. N. Djangang, G. L. Lecomte, J. Soro, A. Elimbi, P. Blanchart, D. Njopwouo. Elaboration de céramiques poreuses à base de sciure de bois et de deux argiles du Cameroun. *Ann, Chim. Sci, Mat*, 35 (1), (2010), pp 1-16.
- [197] M. Hadioui. Synthèse d'hydroxyapatite et de silices greffées pour l'élimination de métaux toxiques en solution aqueuse. Thèse de doctorat, Université Toulouse III, (2007).
- [198] A. Chevet. Recherches préliminaires sur les spectres d'absorption infrarouges de gels de silice. *J. Phys. Radium*, (1953), pp.493-494.
- [199] P. Alfaro, A. Palavicini, C. Wang. Hydrogen, oxygen and hydroxyl on porous silicon surface: A joint density-functional perturbation theory and infrared spectroscopy approach. *Thin Solid Films*, vol 571, part 1, 28 November (2014), pp 206-211.
- [200] K. Singh, Indu Bala, Vishal Kumar. Structural, optical and bioactive properties of calcium borosilicate glasses. *Ceramics International* 35, (2009), pp 3401-3406.
- [201] H-Ulrich Gremlich, B. Yan. *Infrared and Raman Spectroscopy of Biological Materials*, by Marcel Dekker, Inc (2001).
- [202] M. Hadioui. Synthèse d'hydroxyapatite et de silices greffées pour l'élimination de métaux toxiques en solution aqueuse. Thèse de doctorat, Université Toulouse III, (2007).
- [203] M.Fouzi. Effet du taux de l'agent de traitement de surface et de compatibilisant sur les propriétés des composites à matrice thermoplastique /carbonate de calcium. Mémoire de magister, Université Setif 1, (2015).
- [204] F. Munawaroh, L. Khamsatul Muharrami, Triwikantoro, Z. Arifin. Synthesis and Characterization of Precipitated CaCO₃ from Ankerite Prepared by Bubbling Method. *International Conference on Basic Sciences and Its Applications*, (2019).
- [205] P.K. Jal, M. Sudarshan, A. Saha, S. Patel, B.K. Mishra. Synthesis and characterization of nanosilica prepared by precipitation method, *Colloids and surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol 240, (2004), pp 173-178.
- [206] G.Long, Y. Ji, H. Pan, Z. Sun, Y. Li, G. Qin. Characterization of thermal denaturation structure and morphology of soy glycinin by FTIR and SEM. *International journal of food properties*, issue 4, vol 18, (2015), pp 763-774.
- [207] V.Ramasamy, G. Suresh. Mineral characterization and crystalline nature of quartz in Ponnaiyar river sediments, Tamilnadu, India, *American-Eurasian. Journal of Scientific Research*, issue 4, vol 2, (2009), pp 103-107.

- [208] A. Tejeda Ochoa. Synthesis and characterization of sodium silicate obtained by different chemical routes. Thesis of master in materials science, advanced materials research center (Cimav), Chihuahua, Chi, Mexico, (2015).
- [209] T. Chelghoume. Préparation et utilisation des acides gras pour l'étude de leur adsorption sur les minéraux rentrant dans la composition du minerai de phosphate Algérien. Mémoire de magister, Université d'Oum El Bouaghi, (2103).
- [210] M. El-Shahate Ismaiel Saraya, H. H. Abdel Latif Rokbaa. Preparation of vaterite calcium carbonate in the form of spherical nano-size particles with the aid of polycarboxylate superplasticizer as a capping agent. *American Journal of Nanomaterials*, Vol. 4, No. 2 (2016), pp 44-51.
- [211] A. Meiszterics, K. Sinko. Sol-gel derived calcium silicate ceramics. *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 319, (2008), pp 143-148.
- [212] A. Malinge. Etude du frittage de poudre de carbure de silicium de taille nanométrique. Application à l'élaboration de fibres. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, (2011).
- [213] L. Sheng, Y. Zhang, F. Tang, S. Liu. Mesoporous/microporous silica materials: Preparation from natural sands and highly efficient fixed-bed adsorption of methylene blue in wastewater. *Microporous and Mesoporous Materials* 257, (2018), pp 9-18.
- [214] C. Zhao, L. Liu, H. Zhao, A. Krall, Z. Wen, J. Chen, P. Hurley, J. Jiang, Y. Li. Sulfur-Infiltrated porous carbon microspheres with controllable multi-Modal pore size distribution for high energy lithium- sulfur batteries. *The Royal society of chemistry*, (2013), pp 1-8.
- [215] Y. Zheng. Evaluation of a new method to estimate the micropore volume and external surface area of single-walled carbon nanotubes. Thèse master, Université de Tennessee, Knoxville, (2008).
- [216] J.Villarroel-Rocha, D. Barrera, A.A. García Blanco, M.E. Roca Jalil, K. Sapag. Importance of the α_s -plot method in the characterization of nanoporous materials. *Adsorption Science and Technology* Vol. 31 No. 2/3, (2013), pp 165-183.
- [217] M. Eriksson. Characterization of kiln feed limestone by dynamic heating rate thermogravimetry. *International Journal of Mineral Processing* 147, (2016), pp 31-42.
- [218] L.Rebiai, A.Bouyoucef, N.Boukheit, S.Hamamda. Caractérisation de la kaolinite et du mica dans un kaolin enrichi. *Sciences and Technologie A -N°31*, (2010), pp 20-25.

- [219] M. Chatterjee, M. K. Naskar. Sol-gel synthesis of lithium aluminum silicate powders: The effect of silica source. *Ceramics International* 32, (2006), pp 623–632.
- [220] 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*, 68 (2), (2009), pp 1-4.
- [221] Edwin Escalera Mejia. Characterization of some natural and synthetic materials with silicate structures. Licentiate thesis, University of technology, Luleå, (2013).
- [222] B. Ghouil, A. Harabi, F. Bouzerara, B. Boudaira, A. Guechi, M. M. Demir, A. Figoli. Development and characterization of tubular composite ceramic membranes using natural alumino-silicates formicrofiltration applications. *Materials Characterization* 103 (2015), pp 18-27.
- [223] A. Sdiri, T. Higashi, S. Bouaziz, M. Benzina. Synthesis and characterization of silica gel from siliceous sands of southern Tunisia. *Arabian journal of chemistry*, (2014), 7, pp 486- 493.
- [224] H. Meradi, L. H. Atouib, L. Bahloul, K. Boubendira, A. Bouazdia, F. Ismail. Characterization by thermal analysis of natural kieselguhr and sand for industrial application. *Energy Procedia* 74, (2015), pp 1282- 1288.
- [225] M. Sassi, V. Gramlich, J. M. Brendle, L. Josien, J.L. Paillaud, A. Benggedach, J. Patarin. Synthesis and characterization of a new one-dimensional sodium silicate named Mu-29, *Microporous and mesoporous materials* 64, (2003), pp 51-61.

Résumé

Dans l'industrie, l'utilisation du sable siliceux est l'un des nouveaux chemins pour la valorisation des matériaux locaux, ceux-ci ont des propriétés très spécifiques que leurs données une classification dans la préparation des matériaux poreux.

L'objectif de notre travail est la préparation et la caractérisation des matériaux poreux à partir d'un sable siliceux de la région d'El-Oued. Le silicate de sodium a été préparé par la fusion alcaline de sable siliceux brut et du carbonate de sodium à 1200 °C sous atmosphère pendant 2 heures du temps. Une solution de silicate de sodium peut être utilisée comme précurseur pour la formation de gel de silice par voie sol-gel, ou il doit être mis à réagir avec une solution d'un tensioactif de bromure de n-hexadécyltriméthylammonium (CTAB). Cette technique qui nécessite une étape de formation d'un -sol- sous forme d'une suspension colloïdale à partir d'une solution initiale de silicate de sodium et d'une étape de gélification, qui doit être suivie d'un traitement thermique. Le bois d'Eucalyptus Globulus est introduit pour préparer ce type des matériaux en le mélangeant avec du sable brut et du carbonate de calcium. Les matériaux ont été caractérisés par les techniques FRX, DRX, IRTF, MEB-EDX, BET et ATG-ATD-DSC pour avoir leurs structures et leurs morphologiques.

Mots clé : Sable, valorisation, matériaux poreux, sol-gel, gel de silice, silicate, Eucalyptus Globulus.

Abstract

In the industry, the use of siliceous sand is one of the new paths for the valorization of local materials, these have very specific properties that their a classification in the preparation of porous materials.

The objective of our work is the preparation and characterization of porous materials from silica sand in the El-Oued region. The sodium silicate was prepared by the alkaline melting of raw siliceous sand and sodium carbonate at 1200 °C under atmosphere for 2 hours of the time. A solution of sodium silicate can be used as a precursor for the formation of silica gel by the sol-gel method, or it must be reacted with a solution of n- hexadecylammonium bromide surfactant CTAB. This technique which requires a step of forming a -sol- in the form of a colloidal suspension from an initial solution of sodium silicate and a gelification step, it must be followed by a heat treatment. Eucalyptus Globulus is introduced to prepare this type of materials by mixing it with raw sand and calcium carbonate. The materials were characterized by XRF, XRD, MEB-EDX, FTIR, BET and TGA-TDA-DSC techniques to have their structures and their morphological.

Keywords : Sand, valorization, porous materials, sol-gel, silica gel, silicate, Eucalyptus Globulus.

الملخص

في الصناعة, يعتبر استخدام الرمل السيلييسي احد الطرق الجديدة لتثمين المواد المحلية, هذه الأخيرة لها خصائص محددة للغاية مما يعطيها تصنيفا مميزا في تحضير المواد المسامية.

الهدف من هذا العمل هو تحضير و توصيف المواد المسامية انطلاقا من الرمل السيلييسي المتواجد بمنطقة الواد. تم تحضير سيليكات الصوديوم بواسطة الذوبان القلوي للرمل السيلييسي الخام و كربونات الصوديوم عند درجة حرارة 1200°م لمدة 2 ساعة. يمكن استخدام محلول سيليكات الصوديوم لتشكيل هلام السيليكا بواسطة طريقة sol-gel, او يجب أن يتفاعل مع محلول Bromure n-hexadécyltrimethylammonium. هذه التقنية التي تتطلب تشكيل محلول على شكل معلق انطلاقا من المحلول الأولي لسيليكات الصوديوم ثم الانتقال إلى محلول هلامي, يتم إتمامها بمعالجة حرارية. يمكن استخدام نجارة خشب الاوكالبتوس لإعداد هذا النوع من المواد عن طريق مزجها بالرمل الخام و كربونات الكالسيوم. يتم تشخيص المواد باستعمال تقنيات الفلورة السينية FRX , حيود الأشعة السينية DRX, الأشعة تحت الحمراء IRTF, المجهر الالكتروني الماسح MEB-EDX, BET و التحليل الحراري ATG-ATD-DSC لمعرفة بنيتها و مورفولوجيتها.

الكلمات المفتاحية: الرمل, تثمين, المواد المسامية, هلام السيليكا, السيليكات, الاوكالبتوس.