

N° d'ordre : 30/2010-M/CH

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE**  
**“HOUARI BOUMEDIENE”**  
**FACULTE DE CHIMIE**



**MEMOIRE**

Présenté pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

EN : **CHIMIE**

Spécialité : **Chimie Physique des Matériaux Inorganiques**

Par : M<sup>elle</sup> **Roumila Yasmina**

Sujet :

**Propriétés d'adsorption et de catalyse de phosphates de cuivre synthétisés par voie hydrothermale en présence de structurant organique. Etude comparative**

Soutenu publiquement, le 22 /07/2010, devant le jury composé de:

Mme Z.Kerkouche	Professeur à L'USTHB	Présidente
Mme K.Abdmeziem	Professeur à L'USTHB	Directrice de mémoire
Mme Y.Gabes	Maître de conférences à L'USTHB	Examinatrice
Mme H.Ghoualem	Maître de conférences à L'USTHB	Examinatrice

***LABORATOIRE D'ELECTROCHIMIE-CORROSION  
METALLURGIE ET CHIMIE MINERALE  
Equipe de Chimie inorganique***

***Mémoire de Magister***

***Présenté par :  
M<sup>elle</sup> Roumila Yasmina***

**Sujet :**

**Propriétés d'adsorption et de catalyse de phosphates de cuivre synthétisés par voie hydrothermale en présence de structurant organique. Etude comparative**

***Directrice de Mémoire : Mme Kaïssa Abdmeziem  
Professeur à l'USTHB***

## REMERCIEMENTS

*Je remercie en premier lieu le Bon Dieu de m'avoir donné courage et patience afin d'accomplir ce travail.*

*Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au « Laboratoire d'Electrochimie-Corrosion, Métallurgie et Chimie Minérale » de la Faculté de Chimie de l'USTHB, dans l'équipe de « Chimie inorganique ».*

*Je remercie chaleureusement ma directrice de mémoire, Madame **Kaïssa Abdmeziem**, Professeur à l'USTHB, pour m'avoir accueillie au sein de son équipe. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance de m'avoir dirigée patiemment et développé en moi l'esprit de recherche et le goût du travail bien fait. Je vous remercie vivement pour votre écoute permanente, conseils, critiques que vous m'avez accordés tout au long de ce travail.*

*Je remercie sincèrement Madame **Zakia Kerkouche**, Professeur à l'USTHB, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant la présidence du jury de ce mémoire. Je tiens à la remercier pour son aide et ses conseils.*

*J'adresse mes respectueux remerciements à Madame **Yamina Gabès**, Maître de conférences à l'USTHB et Madame **Hafida Ghoualem**, Maître de conférences à l'USTHB, qui me font l'honneur d'examiner ce mémoire. Leurs critiques et suggestions seront certainement constructives.*

*Je tiens à remercier ma collègue **Radia Bagtache**, attachée de recherche au centre de recherche « C.R.A.P.C » et qui fait partie de notre équipe, pour nous avoir aimablement effectué les analyses par spectroscopie Infra rouge.*

*Je remercie également Madame **Yasmine Belaroussi**, du centre de recherche « C.D.TA » de Draria, pour les micrographies réalisées en microscopie électronique à balayage.*

*Permettez- moi de remercier encore toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce document.*

## DEDICACES

*Je dédie ce travail à :*

*Mes très chers **parents** pour tous les sacrifices qu'ils ont consentis pour moi et l'intérêt qu'ils n'ont cessé de porter à mes études.  
Je les remercie pour leur amour, confiance et surtout pour tout le soutien qu'ils m'ont toujours témoigné pendant mes études. J'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour.*

*Mes très chères sœurs **Nassira, Douniazed et Fouzia**  
Mes très chers frères **Samir, Mohand, Abdallah et Nadjim**  
Ma sœur **Karima** et son **mari**.  
Mes très chers **grands parents** que j'aime beaucoup.*

*Ma très chère amie et copine de chambre **Souad**. Tous les moments que nous avons partagés à l'USTHB et à El Alia et toutes les discussions qu'on a eues resteront de beaux souvenirs gravés à jamais.  
Merci pour ton amitié, ton soutien, ton écoute et tes conseils précieux.*

*Mes collègues doctorantes du laboratoire l'Electrochimie-Corrosion Métallurgie et Chimie Minérale de la Faculté de Chimie (USTHB)  
**Radia , Noura ,Ouardia, Hania, Hania et Assia**  
pour leur aide, gentillesse, conseils et encouragements.  
Merci de m'avoir accueillie parmi vous*

***Iness , Warda ,Hafida et Razika,** doctorantes à L'USTHB*

*Tous mes **amis** et tous ceux qui me sont chers.*

**SOMMAIRE**

<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b><u>INTRODUCTION GENERALE</u></b> .....	<b>1</b>
<b><u>OBJECTIFS</u></b>	
<b><u>CHAPITRE I : GENERALITES</u></b>	
<b>I.1- PHENOMENES D'ADSORPTION</b> .....	<b>5</b>
<b>I.1.1- Définition de l'adsorption</b> .....	<b>5</b>
<b>I.1.2- Les différents types d'adsorption</b> .....	<b>6</b>
<b>I.1.3- Les isothermes d'adsorption</b> .....	<b>6</b>
<b>I.1.4- Le mécanisme d'adsorption</b> .....	<b>8</b>
<b>I.1.5- Les facteurs influençant l'adsorption</b> .....	<b>9</b>
<b>I.1.5.1- La nature de l'adsorbant</b> .....	<b>9</b>
<b>I.1.5.2- La nature de l'adsorbat</b> .....	<b>10</b>
<b>I.1.5.3- Le pH de la solution</b> .....	<b>10</b>
<b>I.1.5.4- La température d'adsorption</b> .....	<b>11</b>
<b>I.1.6- Différents modèles théoriques de l'adsorption</b> .....	<b>11</b>
<b>I.1.6.1- Le modèle de Freundlich</b> .....	<b>11</b>
<b>I.1.6.2- Le modèle de Langmuir</b> .....	<b>12</b>
<b>I.1.6.3- Le modèle d'Elovich</b> .....	<b>13</b>
<b>I.1.6.4- Le modèle de Dubinin-Radushkevich</b> .....	<b>13</b>

I.1.7- Etude thermodynamique .....	14
I.1.8- Etude cinétique .....	15
I.1.8.1- Le modèle de Lagergren.....	15
I.1.8.2- Le modèle d'Elovich.....	16
I.1.8.3- Les cinétiques de second ordre.....	16
I.2- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	16
I.2.1- Les charbons actifs.....	17
I.2.2- Les zéolithes.....	19
I.2.3- Les argiles.....	19
I.2.4- Les silices mésoporeuses .....	20
I.2.5- Autres matériaux .....	21
I.3- LES COMPOSES PHENOLIQUES.....	21
 <b><u>CHAPITRE II : LES MATERIAUX POREUX DE SYNTHESE</u></b>	
II.1-LES COMPOSES MICROPOREUX.....	24
II.2-LES COMPOSES MESOPOREUX.....	25
II. 2.1- Les matériaux mésoporeux purement siliciques.....	26
II.2.2- Les matériaux mésoporeux non siliciques .....	29
II.2.3- Les matériaux mésoporeux hybrides organiques-inorganiques.....	31
 <b><u>CHAPITRE III : METHODOLOGIE EXPERIMENTALE</u></b>	
III.1-TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX.....	32

<b>III.1.1- Microscopie optique.....</b>	<b>32</b>
<b>III.1.2- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier ( IRTF).....</b>	<b>32</b>
<b>III.1.3- Diffraction des rayons X.....</b>	<b>32</b>
<b>III.1.4- Microscopie électronique à balayage.....</b>	<b>33</b>
<b>III.1.5- Analyse thermique.....</b>	<b>33</b>
<b>III.1.6- Spectrométrie de masse.....</b>	<b>34</b>
<b>III.1.7- Spectrophotométrie par reflectance UV-Visible- proche IR.....</b>	<b>36</b>
<b>III.1.8- Mesure texturale par la méthode BET.....</b>	<b>37</b>
<b>III.1.9- Spectrométrie de Fluorescence X (SFX).....</b>	<b>37</b>
<b>III.2- SYNTHESE DES MATERIAUX.....</b>	<b>38</b>
<b>III.2.1- Réactifs utilisés.....</b>	<b>38</b>
<b>III.2.2- Protocoles de synthèse.....</b>	<b>39</b>
<b>III.2.3- Protocole d'extraction du surfactant.....</b>	<b>41</b>
<b>III.3- METHODOLOGIE D'ADSORPTION ET FACTEURS ETUDIES.....</b>	<b>42</b>
<b>III.3.1- Méthodologie d'adsorption.....</b>	<b>42</b>
<b>III.3.2- Facteurs étudiés.....</b>	<b>42</b>
<b>III.3.2.1- Effet de la température et du pH .....</b>	<b>42</b>
<b>III.3.2.2- Effet de la masse d'adsorbant.....</b>	<b>43</b>
<b>III.3.2.3- Effet de la présence d'autres sels.....</b>	<b>43</b>
<b>III.4-APPROCHE CATALYTIQUE.....</b>	<b>44</b>

<b><u>CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION</u></b>	
<b>IV.1- CARACTERISATION DES MATERIAUX.....</b>	<b>45</b>
<b>IV.1.1-Caractérisation par Spectroscopie Infra Rouge (IRTF).....</b>	<b>45</b>
<b>IV.1.2-Caractérisation par Diffraction des rayons X.....</b>	<b>51</b>
<b>IV.1.3-Caractérisation par Microscopie électronique à balayage .....</b>	<b>53</b>
<b>IV.1.4-Analyse thermique et Spectrométrie de masse.....</b>	<b>57</b>
<b>IV.1.4.1- Etude du Structurant « HDTMA » pur.....</b>	<b>58</b>
<b>IV.1.4.2- Etude de la Phase (CuP- HDTMA – 6).....</b>	<b>60</b>
<b>IV.1.4.3- Etude de la Phase (CuP- HDTMA – 8).....</b>	<b>63</b>
<b>IV.1.4.4- Etude de la Phase (CuP- HDTMA – 13).....</b>	<b>65</b>
<b>IV.1.4.5- Etude de la Phase (CuP- HDTMA – 30).....</b>	<b>67</b>
<b>IV.1.4.6- Etude de la Phase (CuP- HDTMA – 32).....</b>	<b>68</b>
<b>IV.1.4.7- Etude de la Phase (CuP- HDTMA– 51).....</b>	<b>70</b>
<b>IV.1.5- Caractérisation texturale .....</b>	<b>82</b>
<b>IV.1.6 - Spectrophotométrie UV-Visible-Proche-Infrarouge.....</b>	<b>82</b>
<b>IV.1.7- Analyse par Spectrométrie de Fluorescence X.....</b>	<b>89</b>
<b>IV.2- APPLICATION A L'ADSORPTION DE PHENOL.....</b>	<b>90</b>
<b>IV.2.1- Isothermes d'adsorption en phase liquide.....</b>	<b>91</b>
<b>IV.2.1.1- Influence du temps de contact.....</b>	<b>91</b>
<b>IV.2.1.2- Influence du pH et de la température.....</b>	<b>92</b>
<b>IV.2.1.3- Effet de la masse d'adsorbant.....</b>	<b>96</b>

IV.2.1.4- Effet de la concentration initiale du phénol.....	97
IV.2.1.5- Effet de la présence de sel.....	97
IV.2.1.6- Etude comparative avec un adsorbant naturel.....	98
IV.2. 2- Modélisation cinétique.....	100
IV.2. 3- Modélisation des isothermes.....	103
IV.2.4- Etude thermodynamique .....	106
IV.3- RESULTATS DES TESTS CATALYTIQUES.....	109
<b><u>CONCLUSION GENERALE</u></b> .....	110
<b><u>BIBLIOGRAPHIE</u></b> .....	112
<b><u>LISTE DES TABLEAUX</u></b>	
<b><u>LISTE DES FIGURES</u></b>	

# *Introduction générale*

## **INTRODUCTION**

Les applications innombrables que peuvent offrir les matériaux poreux suscitent un intérêt considérable et sans cesse croissant porté sur le développement de nouveaux matériaux.

Depuis les synthèses des composés microporeux comme les zéolithes et les aluminophosphates qui sont actuellement très largement appliqués dans de nombreux processus industriels, la recherche se focalise de plus en plus sur la synthèse de matériaux à porosité plus large.

Cet intérêt est dicté par l'émergence considérable de nouvelles applications très spécifiques dans des domaines aussi variés que : la catalyse, l'adsorption, les séparations, l'optique, l'électronique ou la formulation des médicaments pour ne citer que ceux là.

Grâce aux nouvelles stratégies de synthèse, l'évolution est considérable.

Depuis les premiers matériaux rapportés dans les années 1990, introduisant la famille des M41S, silices mésoporeuses ordonnées, la synthèse de phases avec ce type d'architectures a littéralement explosé et révolutionné de nombreux secteurs de l'industrie.

De nombreux financements de programmes nationaux et internationaux sont alloués à la recherche, aussi bien académique qu'industrielle, dans ce domaine.

Parmi les matériaux émergents, les silices mésoporeuses occupent certes une place très importante mais d'autres composés inorganiques, à porosité ordonnée ou même désordonnée, ont vu le jour.

Les matériaux hybrides « inorganique-organique », qui ont déjà été synthétisés en tant que matériaux microporeux comme c'est le cas des phosphates et aluminophosphates, sont de plus en plus préparés avec une structure mésoporeuse.

La littérature rapporte également la préparation de matériaux de type oxydes et phosphates métalliques, avec l'utilisation de métaux de transition.

Ces matériaux, dont la stratégie de synthèse est basée sur l'utilisation d'agents structurants ou « templates », généralement des surfactants, présentent des structures mésoporeuses pouvant être cubiques, bidimensionnelles hexagonales ou encore en feuillets.

Grâce à la présence de pores de dimension moléculaire qui exercent sur toutes les molécules situées dans leur environnement immédiat une attraction dont la force dépend entre autres de la taille des pores, de leur géométrie, de leur connectivité mais aussi du nombre et de la nature des sites actifs présents à leur surface, ces matériaux sont des candidats potentiels pour le piégeage et la séparation des fluides, avec des applications entre autres en adsorption et catalyse pour la protection de l'environnement qui est un sujet crucial et d'actualité.

Dans le cas de l'adsorption, la dépollution est le pôle d'attraction majeur de bon nombre de chercheurs.

En effet, malgré l'existence de nombreuses technologies de traitement des eaux usées, les méthodologies basées sur la sorption des contaminants restent celles le plus souvent mises en œuvre pour la purification des effluents industriels.

## **OBJECTIFS**

De nombreux adsorbants conventionnels sont couramment utilisés pour la dépollution des eaux (charbons activés, résines, argiles et zéolithes naturelles ou modifiées ou encore phosphates.).

Les potentialités de nombreux autres matériaux naturels dits ‘verts’ (algues marines, écorces de noix de coco, alginates de calcium, coquilles de crustacés) sont également largement rapportées mais soulèvent néanmoins des problèmes de lixiviation de certains de leurs composants qui génèrent une pollution secondaire pouvant être tout aussi nocive.

Le recours à des matériaux de synthèse permet non seulement de contrôler la pureté mais également de gérer la structure et la porosité et même de greffer des fonctions appropriées permettant d’optimiser leur efficacité.

Notre objectif principal dans ce travail est d’apporter une contribution à la synthèse de nouveaux matériaux pouvant offrir des potentialités d’applications notamment dans les domaines précités de l’adsorption et de la catalyse.

Notre choix s’est porté vers les matériaux de type phosphates métalliques qui constituent l’un des thèmes de notre équipe de recherche et qui sont très peu rapportés dans la littérature pour ce type d’application.

Après les matériaux de type microporeux, hybrides ‘inorganiques –organiques’ cristallisés, qui font toujours l’objet d’un axe de recherche parallèle, nous nous sommes intéressés à la préparation de phosphates en présence de ‘templates’ de type surfactants.

Cette voie de synthèse peut donner lieu à des composés mésoporeux ou à des phases renfermant le surfactant dans leur structure avec la possibilité d’une optimisation afin de profiter des avantages que peut apporter ce type de molécules.

Dans ce premier travail, nous rapportons quelques uns des résultats des synthèses entreprises avec le cuivre II comme métal.

Des travaux concernant d'autres éléments de transition sont en cours.

Nous présentons la préparation de quelques phases originales que nous avons caractérisées par de nombreuses techniques physico- chimiques.

Notre laboratoire étant essentiellement à vocation de « synthèse de nouveaux matériaux », nous mettons plus l'accent sur l'exploitation des résultats de la caractérisation des phases obtenues en faisant varier le processus de synthèse.

En effet, une bonne connaissance des solides est importante pour appréhender au mieux une application éventuelle.

Dans une seconde partie de ce travail, nous avons testé les performances que pourraient offrir nos matériaux en tant qu'adsorbants et catalyseurs.

Pour l'adsorption, nous avons choisi une molécule modèle, le phénol, qui est un contaminant aromatique très toxique et l'un des plus fréquents dans les eaux résiduaires.

En ce qui concerne l'application en catalyse hétérogène, nous avons testé une réaction d'oxydation organique: l'oxydation de l'acétaldéhyde en présence d'eau oxygénée.

Cette application n'a pas été beaucoup développée dans ce mémoire car cela demanderait davantage de travail expérimental mais l'étude sera poursuivie dans le cadre d'un projet futur.

*Chapitre I*  
*Généralités*

La technologie d'adsorption est très utilisée dans l'élimination des composés organiques et inorganiques micropolluants des solutions aqueuses.

De nombreux matériaux naturels sont utilisés depuis très longtemps, comme les charbons actifs, les argiles, les zéolithes, les résines et les biopolymères.

Bien que les charbons actifs soient les plus rapportés, de par leur performance dans ce domaine, surtout pour l'élimination de substances aromatiques (Uddin et al., 2007), leurs traitements et leur régénération sont coûteux. Leur utilisation s'est également avérée limitée dans certaines applications.

La tendance des scientifiques est actuellement tournée vers la recherche de matériaux synthétiques inorganiques ou plus récemment de matériaux hybrides (organique- inorganiques) ou encore fonctionnalisés par des fonctions organiques efficaces.

De nombreux nouveaux adsorbants ont été élaborés ces dernières années comme les silices mésoporeuses, les argiles et zéolithes de synthèses modifiées et autres polymères (Sprynskyy et al., 2009). L'intérêt est de plus en plus porté vers des matériaux ayant des propriétés d'adsorption physique, permettant une régénération facile de l'adsorbant et la récupération de l'adsorbat.

## **I.1-PHENOMENES D'ADSORPTION :**

### **I.1.1- Définition de l'adsorption :**

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1981, pour différencier une condensation de gaz à la surface d'une absorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse.

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles. En d'autres termes c'est un processus au cours duquel des molécules d'une phase liquide ou gaz appelé adsorbat viennent se fixer sur la surface d'un solide appelé adsorbant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs.

### **I.1.2- Les différents types d'adsorption :**

Selon les forces intervenant entre l'adsorbat et l'adsorbant, l'adsorption peut être physique ou chimique.

#### **➤ L'adsorption physique**

L'adsorption physique (ou physisorption) est définie comme étant l'accumulation des molécules à la surface d'un solide. C'est la forme la plus simple d'adsorption en raison de la faible attractivité des forces mises en jeu telles que les forces de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Dans ce type d'adsorption la désorption peut être totale.

#### **➤ L'adsorption chimique**

L'adsorption chimique (ou chimisorption) se produit lorsqu'il se forme une liaison avec mise en commun ou transfert d'électrons. Ces interactions sont beaucoup plus fortes que les interactions de la physisorption et elles sont difficilement réversibles, ce qui rend la désorption difficile.

Dans la physisorption, l'espèce adsorbée (physisorbée) conserve sa nature chimique, tandis qu'une espèce chimisorbée subit une transformation plus ou moins intensive, pour donner une espèce différente. D'autre part, dans un processus de physisorption, l'adsorbat peut être adsorbé formant des couches successives, alors que le processus chimique est limité à une monocouche, dès que la surface solide est complètement recouverte de la substance adsorbée. La transformation chimique de l'espèce chimisorbée exige une certaine énergie d'activation qui n'est pas nécessaire à la physisorption, raison pour laquelle cette dernière arrive généralement à des températures plus faibles.

### **I.1.3- Les isothermes d'adsorption :**

L'isotherme d'adsorption représente la variation de la quantité d'adsorbat fixée sur le solide à température constante en fonction de la concentration résiduelle du soluté.

L'isotherme permet de déterminer la capacité d'adsorption du matériau et de rendre compte du mécanisme de la réaction d'adsorption. Elle permet en outre d'évaluer la façon dont on pourrait éventuellement améliorer le système d'adsorption.

La quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant  $q_e$  (qui peut être exprimée en mg/g) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution  $C_e$  (exprimée en mg/L) est calculée, à l'équilibre, à l'aide de l'équation suivante :

$$q_e = \left(\frac{V}{m}\right) \cdot (C_0 - C_e) \quad \text{équation (1)}$$

V : volume de solution (L)

m : masse de solide adsorbant (g)

$C_0$  : concentration initiale du soluté, en phase liquide ou gazeuse (mg/L)

Plusieurs auteurs, dont Giles et al. (1974), ont proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale. La revue de Limousin et al., (2007), présente une synthèse plus ou moins détaillée de cette classification. Parmi les formes d'isothermes, ces auteurs distinguent (Fig.1) :

- la forme C, dite de « Partition constante »
- la forme L, dite de « Langmuir »
- la forme H, dite de « Haute affinité »
- la forme S, dite « Sigmoidale ».

#### **La forme C :**

La « forme C » est une droite passant par l'origine, ce qui signifie que le rapport ( $q_e/c_e$ ) entre la concentration du composé adsorbé sur le solide et celle de celui restant en solution est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est souvent appelé coefficient de distribution  $K_d$  ( $L \cdot mg^{-1}$ ).

#### **La forme L :**

Dans la forme L, le rapport entre la concentration du composé restant dans la solution et celle adsorbée sur le solide décroît quand la concentration du soluté augmente. L'isotherme est de la forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide.

**La forme H :**

La forme H est un cas particulier de la forme L où la pente initiale est très élevée, signe d'une forte affinité du soluté pour le solide.

**La forme S :**

Quant à la forme S, elle présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, d'un phénomène d'adsorption en multicouches. Les composés organiques non polaires sont un cas typique d'adsorption en forme S.

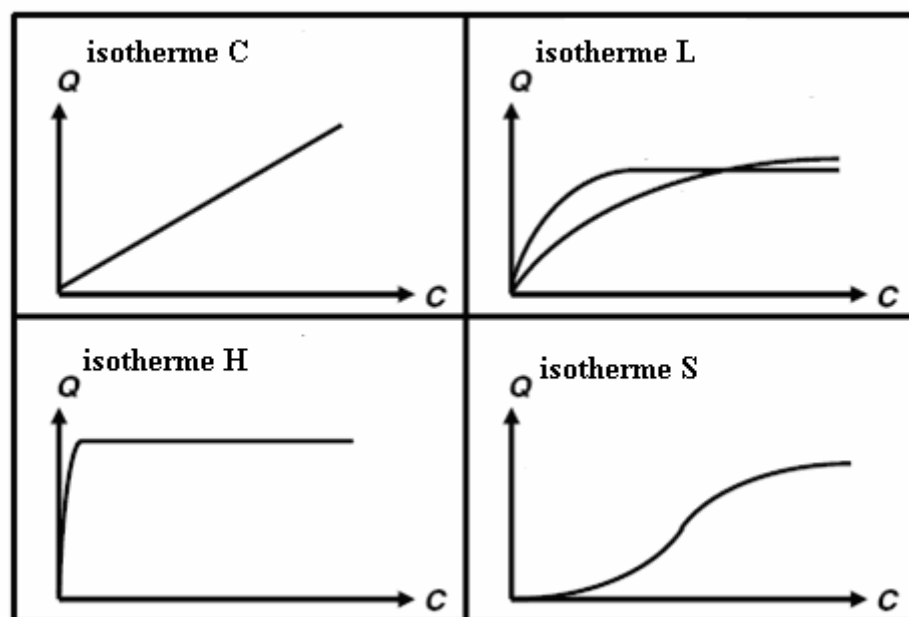


Fig. 1 : Les quatre types d'isothermes (d'après GILES et al., 1974 extrait de Limousin et al 2007)

Il est évident qu'il s'agit de formes extrêmes et que les solides réels sont souvent constitués de pores de tailles et de formes hétérogènes conduisant à des isothermes d'allure intermédiaire.

**I.1.4- Le mécanisme d'adsorption**

Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption se fait en quatre étapes:

- transfert des molécules de la couche externe d'hydratation vers la couche interne.
- transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant

- diffusion du soluté de la surface extérieure vers les sites actifs sous l'effet d'un gradient de concentration.
- adsorption dans les pores.

### **I.1.5- Les facteurs influençant l'adsorption :**

L'analyse et la conception d'un processus d'adsorption nécessitent l'équilibre d'adsorption qui est l'élément le plus important de l'information dans la compréhension de ce phénomène. Cet équilibre est gouverné par plusieurs paramètres et la moindre modification externe aura pour effet de le déplacer.

#### **I.1.5.1- La nature de l'adsorbant :**

Théoriquement tous les matériaux sont des adsorbants potentiels mais seuls ceux dont la capacité d'adsorption est importante sont dignes d'intérêt. Cette capacité est liée à la surface spécifique et à la porosité du matériau.

➤ *La surface spécifique:*

La surface spécifique ou aire massique (en  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) d'un matériau est la surface totale accessible aux molécules d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant ; elle comprend la surface externe ainsi que la surface interne.

➤ *La porosité : les micropores, mésopores et macropores :*

La classification des pores proposée par Dubinin (1979) et adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.) est fondée sur leurs tailles. Trois catégories de pores ont été définies :

- les micropores dont le rayon est inférieur à 2 nm ;
- les mésopores dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm ;
- les macropores dont le rayon est supérieur à 50 nm.

➤ *La polarité :*

Certains adsorbants présentent une forte polarité et d'autres non.

➤ *La structure des grains :*

Deux grandes classes d'adsorbants sont distinguées selon leur structure (Fig.2) :

- Les adsorbants homogènes dont la structure poreuse s'étale sur toute l'échelle d'un grain (tels que les charbons actifs)

- Les adsorbants hétérogènes dont les grains sont constitués de microparticules d'adsorbant homogène agglomérées par un liant (telles que les zéolithes).

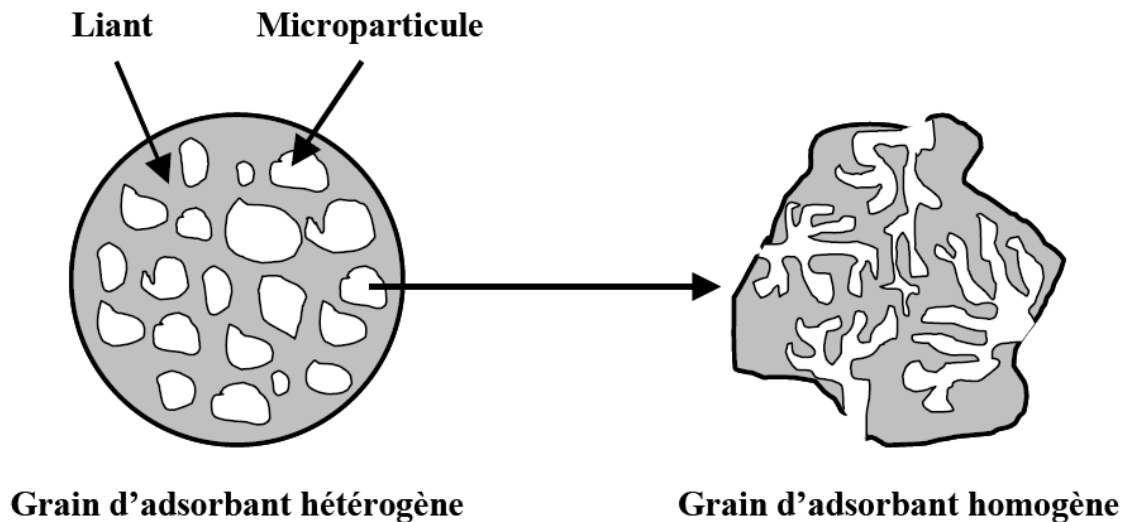


Fig.2. Représentation schématique de la structure de grains d'adsorbants hétérogènes et homogènes.

#### **I.1.5.2- La nature de l'adsorbat :**

La solubilité de l'adsorbat régit l'adsorption. Plus la solubilité est élevée plus les forces reliant le soluté au solvant sont fortes et plus l'adsorption sera généralement faible. La polarité, la taille de la molécule ainsi que sa structure peuvent également influencer sur l'adsorption.

#### **I.1.5.3- Le pH de la solution :**

L'influence du pH sur le taux d'adsorption se traduit par la nature des forces de liaisons « adsorbant-adsorbat » mises en jeu, comme par exemple les forces de Van Der Waals et les forces coulombiennes.

#### **I.1.5.4- La température d'adsorption :**

La température a un effet prononcé sur la capacité d'adsorption. Alors que l'adsorption physique est généralement exothermique et donc meilleure à froid, l'adsorption chimique est favorisée par une élévation de température car elle nécessite plus d'énergie.

Le phénomène d'adsorption dépend également de la force ionique de la solution aqueuse, des concentrations de l'adsorbant et de l'adsorbé et de la présence de Co- adsorbant. Tous ces facteurs peuvent se concurrencer.

#### **I.1.6- Différents modèles théoriques de l'adsorption :**

Certains modèles d'isothermes d'adsorption ont été décrits pour prévoir le mécanisme d'élimination des déchets des eaux résiduelles. Les isothermes de Langmuir et de Freundlich sont les plus utilisées car leurs expressions mathématiques sont simples et permettent de représenter correctement l'adsorption en phase aqueuse. Cependant, plusieurs autres modèles ont été développés dans la littérature et utilisés pour interpréter certains résultats expérimentaux. Nous présentons ci-dessous quelques modèles, parmi les plus courants :

##### **I.1.6.1- Le modèle de Freundlich :**

Ce modèle, développé par Freundlich (1906) est un modèle simple et empirique utilisé dans le cas d'une adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle ne se base sur aucune théorie et il n'est pas limité à une adsorption en monocouche.

L'équation correspondant au modèle de Freundlich est :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{équation (2)}$$

- $q_e$  : concentration du soluté adsorbé sur le solide à l'équilibre (mg/g)
- $C_e$  : concentration du soluté restant en solution à l'équilibre (mg/L)
- $K_F$  : constante indicative de la capacité d'adsorption ( $\text{mg}^{1-n} \cdot \text{l} \cdot \text{g}^{-1}$ )
- $1/n$  : indique l'intensité d'adsorption.

La forme linéaire de l'équation de Freundlich peut être écrite comme suit :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{équation (3)}$$

Les valeurs de  $K_F$  et  $n$  peuvent être calculées en traçant  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$ .

### **I.1.6.2- Le modèle de Langmuir :**

En 1916 Langmuir a proposé une théorie pour décrire l'adsorption des molécules de gaz sur une surface métallique.

Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- Tous les sites sont énergiquement équivalents.
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule et une seule couche de molécules peut se former.
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.
- Le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limite ( $q_m$ ).

Le modèle de Langmuir est représenté par la relation suivante :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{équation (4)}$$

- $q_m$  : la capacité d'adsorption en monocouche (mg/g),
- $K_L$  : l'énergie libre d'adsorption (L/mg),
- $q_e$  : la concentration du soluté adsorbé sur le solide à l'équilibre (mg/g)
- $C_e$  : la concentration du soluté restant en solution à l'équilibre (mg/L)

La forme linéaire de l'équation de Langmuir est :

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m}\right) + \left(\frac{1}{K_L \cdot C_e \cdot q_m}\right) \quad \text{équation (5)}$$

Les constantes de Langmuir peuvent être calculées en traçant  $1/q_e$  en fonction de  $1/C_e$ .

### **I.1.6.3- Le modèle d'Elovich :**

Le modèle d'Elovich (Elovich et Larinov, 1962) est basé sur un développement cinétique faisant l'hypothèse que les sites d'adsorption augmentent exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption en multicouches. Il est exprimé par la relation suivante :

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = K_E C_e \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right) \quad \text{équation (6)}$$

- $C_e$ : la concentration du soluté restant en solution à l'équilibre (mg/L)

- $q_e$  : la concentration du soluté adsorbé sur le solide à l'équilibre (mg/g)

- $K_E$ , constante d'Elovich (en L/mg)

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = -\left(\frac{q_e}{q_m}\right) + \ln(K_E \cdot q_m) \quad \text{équation (7)}$$

Le tracé de  $\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$  en fonction de  $q_e$  permet d'atteindre  $q_m$  et  $K_E$ .

### **I.1.6.4- Le modèle de Dubinin-Radushkevich :**

Le modèle de Dubinin-Radushkevich (cité par Foo et Hameed, 2010) ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le modèle de Langmuir. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores. L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est donnée par l'équation :

$$\frac{q_e}{q_{mDR}} = \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad \text{équation (8)}$$

-  $q_{mDR}$  : capacité maximum d'adsorption

-  $\beta$ : constante reliée à l'énergie d'adsorption par  $E = \frac{1}{(\beta)^{0,5}}$

-  $\varepsilon$ : potentiel de Polanyi =  $RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$

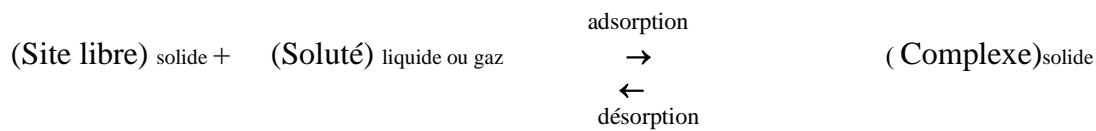
- $C_e$  : la concentration du soluté restant en solution à l'équilibre (mg/L)

L'équation de Dubinin-Radushkevich devient alors :

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad \text{équation (9)}$$

### **I.1.7- Etude thermodynamique :**

La sorption d'un composé chimique (organique ou minéral) à la surface d'un solide adsorbant est représentée par un équilibre entre la réaction d'adsorption et la réaction de désorption, qui peut être schématisé de la façon suivante :



Par suite, la sorption peut être caractérisée par une constante d'équilibre ( $K_e$ ) et par des constantes de vitesse d'adsorption ( $k_{\text{ads}}$  ou  $k_i$ ) et de désorption ( $k_{\text{dés}}$  ou  $k_r$ ).

Comme pour toute réaction chimique, la variation d'enthalpie libre en cours de réaction ( $\Delta G$ ) est la différence entre l'enthalpie libre des produits ( $G_{\text{complexe}}$ ) diminuée de la somme des enthalpies libres des réactifs ( $G_{\text{site libre}} + G_{\text{soluté}}$ ), aux coefficients stoechiométriques près, elle peut être exprimée par la relation suivante :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln (a_{\text{complexe}}/a_{\text{site libre}} \cdot a_{\text{soluté}}) \quad \text{avec}$$

$$R = 8,314 \text{ J.mol.K}^{-1} \text{ (constante des gaz parfaits)}$$

T : température absolue (K)

$\Delta G^0$  : variation d'enthalpie libre standard

$a_i$  : activité de chaque constituant i .

Etant négative en début de réaction, lorsque la réaction est spontanée dans le sens écrit, l'enthalpie libre de la réaction  $\Delta G$  devient nulle quand l'équilibre est atteint et  $\Delta G^0$  peut alors être exprimée par l'équation (10).

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_e \quad \text{équation (10)}$$

où  $K_e$  est la constante d'équilibre thermodynamique.

Les grandeurs thermodynamiques de réaction: l'enthalpie libre ( $\Delta G^0$ ), l'enthalpie ( $\Delta H^0$ ) et l'entropie ( $\Delta S^0$ ) sont déterminées à partir de l'équation suivante:

$$\ln K_e = -\frac{\Delta G^0}{RT} = \left(\frac{\Delta S^0}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H^0}{RT}\right) \quad \text{équation (11)}$$

La représentation de  $\ln K_e$  en fonction de  $1/T$  permet d'aboutir aux différentes grandeurs de réaction.

Dans le cas des phénomènes d'adsorption, l'étude thermodynamique est généralement menée par une approche en corrélation avec le modèle théorique qui reflète le mieux les résultats expérimentaux.

Les calculs mettent alors en jeu les constantes obtenues à partir de l'équation du modèle théorique choisi. Ils peuvent donc différer suivant le modèle et la meilleure approche qui est retenue est celle qui donne la meilleure corrélation avec l'expérience.

### **I.1.8- Etude cinétique :**

L'étude cinétique de l'adsorption est également suivie par des modèles théoriques dont nous présentons ici les plus courants (Srihari et Das, 2008) :

#### **I.1.8.1- Le modèle de Lagergren :**

Ce modèle est utilisé pour interpréter une cinétique du premier ordre, par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)^2 \quad \text{équation (12)}$$

où  $q_e$  et  $q_t$  sont les quantités de soluté (mg/g) adsorbées sur le solide, à l'équilibre et au temps  $t$ (min) respectivement, alors que  $K_1$  représente la constante de vitesse ( $\text{min}^{-1}$ ).

L'intégration entre  $t=0$  et  $t= q_t$  donne

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad \text{équation (13)}$$

La constante de vitesse  $K_1$  est déduite du graphe  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de  $t$ .

### **I.1.8.2- Le modèle d'Elovich :**

Le modèle le plus utilisé pour interpréter une chimisorption est celui d'Elovich décrit par l'équation

$$q_t = \left(\frac{1}{b}\right) \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln t \quad \text{équation (14)}$$

où  $\frac{1}{b}$  Indique le nombre de sites libres pour l'adsorption.

### **I.1.8.3- Les cinétiques de second ordre :**

Elles sont décrites par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_2 - q_t)^2 \quad \text{équation (15)}$$

où  $K_2$  est la constante de vitesse de second ordre en ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

L'intégration de cette équation donne:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{équation (16)}$$

où  $K_2$  et  $q_e$  sont déterminées en traçant  $t/q_t$  en fonction de  $t$ .

## **I.2- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE :**

Cette étude a pour but de situer un peu les adsorbants que nous avons préparés par rapport à ceux rapportés dans la littérature, notamment pour l'application en adsorption de polluants aromatiques. Dans chaque cas nous ne présentons que quelques exemples pour éviter de surcharger cette partie 'généralités'.

Il existe de nombreuses variétés d'adsorbants, largement utilisés, avec chacun ses avantages et ses limites.

### **I.2.1-Les charbons actifs :**

Les charbons actifs sont depuis longtemps très couramment utilisés comme matériaux adsorbants pour l'élimination d'une variété de composés organiques des eaux résiduaires.

Ils sont constitués d'un matériau carboné essentiellement amorphe doté d'une porosité très développée; ils ont une surface spécifique allant de 500 à 2000 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Cette propriété leur donne une très grande capacité d'adsorption. La présence d'une variété de groupements fonctionnels sur la surface du charbon actif joue un rôle vital grâce à la formation de liaisons chimiques adsorbat- adsorbant, spécialement avec les composés organiques.

Le charbon actif est obtenu par pyrolyse du bois, de la noix de coco, du charbon, du lignite ou autres produits naturels. Cette pyrolyse est suivie d'une oxydation à haute température.

Sook Jin Kim et ses collaborateurs ont étudié l'élimination des composés aromatiques acides 2,4-dichlorophénoxyacétique et 2-4-dinitrophénol en utilisant trois types de charbons granulaires F400, SLS 103 et WWL. L'effet de la température et du pH a été illustré dans ce travail et plusieurs modèles d'isothermes ont été appliqués afin de développer les résultats expérimentaux (Kim et al., 2002).

Du charbon actif a été préparé à base de houille grasse afin de l'utiliser comme adsorbant de trois composés (acide gallique, acide p- hydroxybenzoïque et acide syringique (Garcia-Araya et al., 2003).

Gulbeyi Dursun et son équipe ont utilisé la pulpe de betteraves carbonisée qui a une surface spécifique de 47,5m<sup>2</sup>/g. Le maximum de phénol adsorbé était de 89,5mg.g<sup>-1</sup> pour une concentration initiale de 500 mg/l, une température de 60°C et un pH de 6. Les résultats ont été exploités par les deux modèles : Langmuir et Freundlich mais ce dernier a été le plus approprié ( Dursun et al., 2005).

L'adsorption du phénol sur le lignite a été étudiée par le groupe de H. Polat. Le lignite est caractérisé par une très faible surface spécifique de 7.7m<sup>2</sup>/g. Sa capacité d'adsorption n'est que de 10mg/g. Le mécanisme d'adsorption se fait par des ponts « hydrogène » entre les OH phénoliques et les sites « oxygène » du lignite (Polat et al., 2006).

L'équipe de V. Fierro a mené une étude sur l'adsorption du phénol par des charbons activés ayant différentes propriétés de surface et de texture (six types ont été utilisés, trois commerciaux et trois autres obtenus de lignite Kraft activé chimiquement par l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de sodium ou l'acide orthophosphorique). Les plus grandes capacités d'adsorption ont été obtenues avec les charbons activés par NaOH et KOH (Fierro et al., 2008).

Des études d'adsorption de phénol ont également été réalisées sur des charbons à base d'enveloppes de riz ou de lentilles (Srihari et Das., 2008). Seules de faibles concentrations de phénol ont pu être adsorbées.

Azam T.Moh Din et ses collaborateurs ont utilisé du charbon actif préparé à base de coques de noix de coco dont ils ont obtenu des surfaces spécifiques élevées, de l'ordre de  $1026 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . L'équilibre d'adsorption est atteint après cinq heures de contact mais le pourcentage d'adsorption diminue lorsque la concentration initiale de l'adsorbat augmente (Moh Din et al., 2008).

L'adsorption du phénol a également été étudiée sur des charbons actifs de types Carbochem PS230 et FAS (Blanco -Martinez et al., 2009 ),( Krasil nikova et al., 2009).

Les interactions solide-solution ont été interprétées par l'analyse d'isothermes d'adsorption obtenues en faisant varier le pH et la température.

Très récemment encore de nombreux travaux sont rapportés sur les charbons actifs comme adsorbants. L'équipe de Kwang-Hyun Park (Park et al., 2010) les a préparés à partir de grains de maïs (ils ont pu montrer que le diamètre des pores de la surface avait une meilleure influence sur l'adsorption du phénol que la surface spécifique du matériau adsorbant), celle de Ulker Beker a utilisé des noyaux de cerise activés par de l'hydroxyde de potassium et du chlorure de zinc (Beker et al., 2010). Ces auteurs ont également mené une étude comparative entre l'élimination du phénol par du charbon actif commercial (chemviron CPG-LF) et celle utilisant les polymères MN-200 et XAD-2 contenant du styrène-divinylbenzène.

Les charbons actifs sont connus pour avoir des caractéristiques d'adsorption excellentes mais leur activation est très coûteuse et leur régénération difficile.

### **I.2.2- Les zéolithes :**

Les zéolithes sont des matériaux adsorbants microporeux. Le nom « zéolithe » leur est donné par Gronstedt décrivant les mots grecs « *zein-lithos* » : la pierre qui bout.

Ce sont des aluminosilicates cristallisés qui existent à l'état naturel. La maille élémentaire est un assemblage de tétraèdres associant, dans des proportions variables, des complexes d'oxydes d'aluminium  $[AlO_4]^{5-}$  et d'oxydes de silicium  $[SiO_4]^{4-}$  partageant des atomes d'oxygènes.

Actuellement une quarantaine de zéolithes existent à l'état naturel et plus de 150 ont été synthétisées. L'utilisation des matériaux naturels zéolitiques pour le traitement des eaux est stimulée par leurs propriétés de sorption (Ruggieri et al., 2008). Il existe une large variété d'espèces mais seulement sept types (mordénite, clinoptilolite, chatabazite, erionite, ferrierite, philipsite et analcime) existent à l'état suffisamment pur et en quantité appréciable pour être exploités (Lin et Juang, 2009). Elles ont reçu une très grande attention dans le domaine du contrôle de la pollution (Wang et Peng, 2010).

De nombreux chercheurs ont modifié les zéolithes pour améliorer leurs capacités d'adsorption. L'utilisation de surfactants (généralement du bromure de cétyltriméthylammonium) a été rapportée dans de nombreux articles (Kuley et al., 2007), (Kamble et al., 2008).

Dans leurs travaux, ces derniers auteurs ont synthétisé des zéolithes de type faujasite Y, à base de cendres siliciques ou aluminosiliciques, sous produits industriels. Ces zéolithes, ultérieurement modifiées par un surfactant, se sont avérées plus efficaces que les zéolithes commerciales dans le cas de l'adsorption du phénol et du dichlorophénol.

Des études d'adsorption de phénol sur des zéolithes naturelles et modifiées sont également rapportées par les équipes de Myroslav Sprynskyy et Ruchdi I.Yousef (Sprynskyy et al., 2009), (Yousef et El-Eswed, 2009).

### **I.2.3- Les argiles :**

L'argile est un matériau naturel provenant d'une roche sédimentaire. Elle existe sous forme de trois grands types: smectite (comme la montmorillonite), kaolinite et mica. L'argile minérale est abondante dans la nature et son utilisation comme adsorbant, entre autres applications, est

très largement rapportée dans la littérature. De par ses propriétés, ce matériau peut aussi bien adsorber des espèces cationiques, anioniques ou encore neutres (F.Ayari et al., 2005), (Mekhezoumi et al., 2006).

A l'état naturel brut, les argiles n'ont pas une capacité d'adsorption très élevée mais comme pour les zéolithes, cette dernière peut être améliorée par des modifications, généralement au moyen de surfactants.

Plusieurs études ont été faites sur l'adsorption du phénol et ses dérivés par de l'argile bentonite (smectite) organiquement modifiée (Yu et al., 2004), (Yildiz et al., 2006), (Zhu et Zhu., 2008), (Boufatit et al, 2008), (Senturk et al., 2009), (Alkaram et al., 2009), (Froehner et al 2009). Les molécules de phénol sont soit insérées dans les espaces interlamellaires soit reliées au surfactant par des interactions de nature hydrophobe. En plus de la bentonite, ces auteurs ont également traité de la kaolinite et de la vermiculite.

Pour améliorer les capacités d'adsorption de la rectorite (argile du groupe des smectites) cette dernière a également été modifiée organiquement à l'aide de trois surfactants différents: du chlorure de benzyle diméthylammonium, du bromure d'hexadécyltriméthylammonium et du bromure d'octadécyltriméthylammonium (Huang et al., 2008).

Dans tous ces travaux, des études complètes sur les processus d'adsorption ont été menées (influence des paramètres d'adsorption: pH, température, concentrations d'adsorbats, masses d'adsorbants et autres.) Les résultats expérimentaux ont été exploités à l'aide de modèles théoriques. Les aspects thermodynamique et cinétique des processus d'adsorption ont été traités.

#### **I.2.4- Les silices mésoporeuses**

Plusieurs silices mésoporeuses comme les familles des MCM, des SBA et HMS offrent un avantage potentiel comme adsorbants grâce aux larges diamètres des pores et à leurs volumes élevés, conférant à ces matériaux des surfaces spécifiques importantes (Hu et al., 2009).

Priti A-Mangrulkar et ses collaborateurs ont utilisé de la MCM41 pour l'adsorption du phénol et de l'ortho-chlorophénol. Les résultats ont montré que la capacité d'adsorption est constante et plus élevée entre pH 7 et 11 (Mangrulkar et al., 2008).

D'autres auteurs ont utilisé des silices fonctionnalisées pour améliorer leurs potentialités d'adsorption (Baccile et Babonneau, 2008), (Anbia et Lashgari, 2009).

Les silices mésoporeuses ont également permis de préparer des charbons mésoporeux de type CMK qui ont été utilisés pour l'adsorption de composés organiques.

Du charbon mésoporeux CMK-3 a été préparé à partir de SBA-15 (silice mésoporeuse) comme structurant puis oxydé chimiquement par du persulfate d'ammonium et de l'acide sulfurique avant une réaction d'estérification avec le 1-octanol dans du m-xylol. Les tests d'adsorption ont montré que la capacité d'adsorption du CMK-3 est améliorée après la modification avec la chaîne alkyle. Le maximum d'adsorption a été observé à pH 4 (He et al., 2009).

### **I.2.5- Autres matériaux**

D'autres substances adsorbantes ont été rapportées dans la littérature comme le  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  (Sobczynski et al., 1997), la chitine (Dursun et Kalayci, 2005), les hydroxydes de Fe (III)/Cr(III) (Namasivayam et Sumithra, 2007), les copolymères styrène-divinyl benzène (Neagu et al., 2007), du PEI/SiO<sub>2</sub> (An et Gao, 2008), du gel hybride (Pan et Kurumada, 2008), des résines polymériques (Caetano et al., 2009), les nanopoudres d'hydroxyapatite (Lin et al., 2009), le mélange de calcium- chitosan (Nadavala et al., 2009), du chitosan fonctionnel (Li et al., 2009), des adsorbants polymériques (Zeng et al., 2009), de la pierre ponce, pierre ponce/Cu et pierre ponce/Zn (Bardakci 2009), des capsules contenant du 1-nonanol ( Zhao et al., 2010), de la cellulose (Zakharov et al., 2010).

L'utilisation de phosphates pour des applications dans le domaine de l'adsorption a été très peu rapportée dans la littérature (Algarra et al., 2009).

### **I.3- LES COMPOSES PHENOLIQUES :**

Les polluants organiques les plus rencontrés dans les sols et les déchets industriels font partie des hydrocarbures aromatiques polycycliques, des composés phénoliques et leurs dérivés chlorés.

Les composés phénoliques sont aromatiques et hydroxylés. Ils peuvent selon le nombre d'hydroxyles attachés au noyau benzénique aromatique être monohydriques comme le phénol, les crésols (méthylphénols), les xylénols (diméthylphénols) ou dihydriques comme les catéchols

(o-dihydroxybenzènes), les résorcinols (m-dihydrooxybenzènes) ou encore polyhydriques (présentant trois groupes hydroxyles ou plus).

Les principales sources anthropiques de ces produits sont les effluents industriels et les eaux usées domestiques. Les résines phénoliques qui sont utilisées comme liants dans les matériaux isolants, les peintures et les fonderies de moulage en sable, représentent les principales sources d'émissions de phénol.

Les phénols constituent aussi un important sous produit des industries des pâtes et du papier. Ils sont utilisés comme désinfectants, biocides, agents de préservation, colorants, pesticides et produits organiques médicaux et industriels.

Les phénols peuvent exister à l'état naturel dans les milieux aquatiques. Ils proviennent de la décomposition de la végétation aquatique.

Le phénol est un solide cristallin de couleur blanche à rose pâle. Il possède une odeur âcre caractéristique et un goût donnant une vive sensation de brûlure.

Il est encore appelé hydroxybenzène, oxybenzène, acide phénique ou encore hydroxyde de phényle.

C'est principalement un produit chimique d'origine anthropique, mais qui existe à l'état naturel dans le matériel organique en décomposition, dans les déchets animaux et dans le goudron de houille.

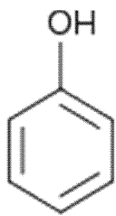
Le phénol est difficile à dégrader biologiquement et du fait de sa très forte solubilité dans l'eau, plus tenace à l'élimination que ses dérivés chlorés par exemple. Toxique même à faible concentration, sa présence dans l'eau peut engendrer des impacts néfastes pour l'environnement et l'humanité (effets toxiques chroniques : maux de tête, vomissements, difficultés respiratoires, lésions hépatiques et rénales, désordres mentaux, propriétés cancérigènes et mutagènes).

Le phénol fait partie des polluants prioritaires d'après les différentes organisations internationales de la santé, si bien que des normes strictes de réglementation sont adoptées par les organismes concernés. La concentration maximale tolérée est inférieure à 1ppm, allant

jusqu'au 1/1000 de ppm pour l'eau potable. Le phénol est souvent choisi comme modèle de polluant des eaux.

Le tableau n° 1 rassemble ses différentes caractéristiques.

**Tableau n°1** : Propriétés chimiques et physiques du phénol

Formule brute et développée	 $C_6H_6O$
Poids moléculaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )	94,11
Point d'ébullition sous pression atmosphérique ( $^{\circ}C$ )	182
Solubilité	Soluble dans l'eau ( $98g l^{-1}$ ). Il est également très soluble dans de nombreux solvants organiques usuels, notamment l'éthanol et l'oxyde de diéthyle.
Point de fusion ( $^{\circ}C$ )	43
Densité ( $d_4^{25}$ ) ( $cm^{-3}$ )	1,071
Densité de vapeur	3,24 (air=1)
pKa ( $pK_{a_{PhOH/PhO^-}}$ )	9,98 à $20^{\circ}C$

## *Chapitre II*

# *Les matériaux poreux de synthèse*

Selon la définition de l'IUPAC, les composés poreux sont répartis en trois classes suivant leurs tailles d'ouverture de pores (Taguchi et Schuth, 2005). La figure suivante en donne quelques exemples.

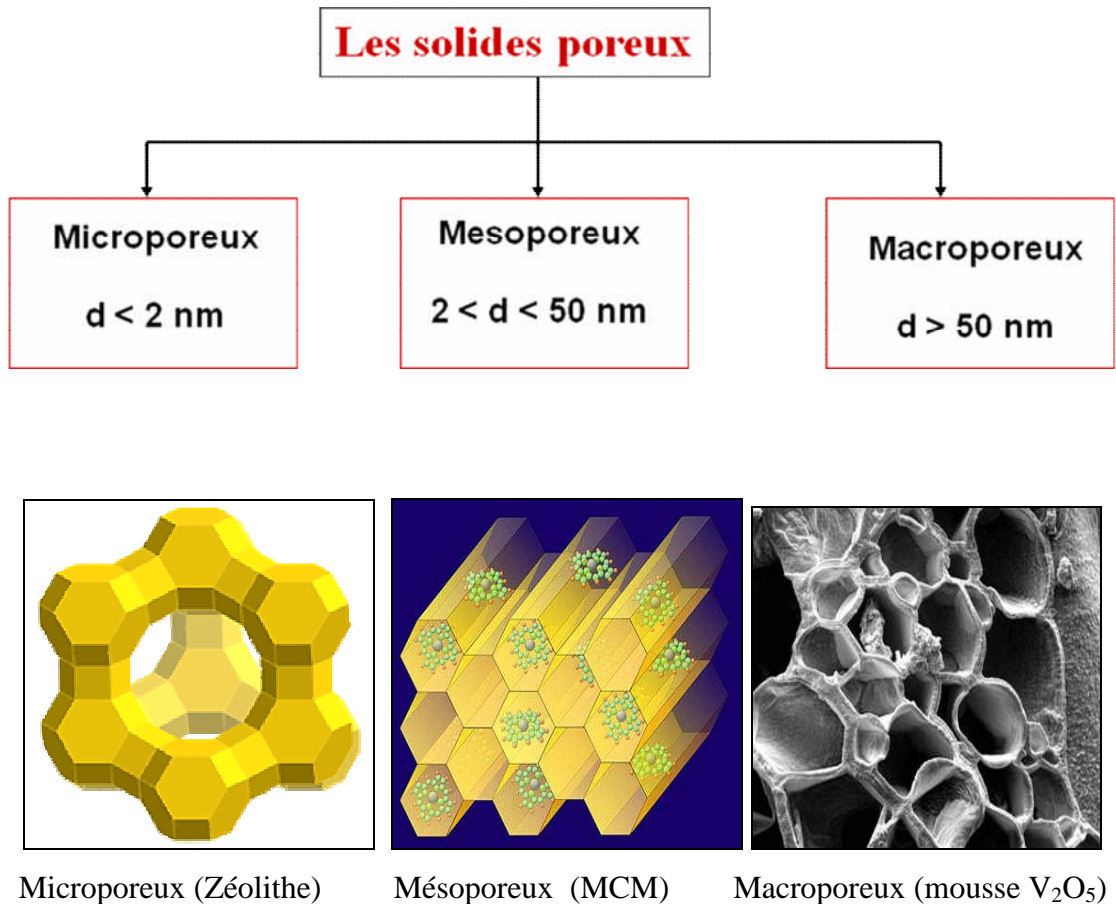


Fig.3. Classification des solides poreux

### **II.1-LES COMPOSES MICROPOREUX :**

Nous avons déjà décrit précédemment ces aluminosilicates cristallisés microporeux appelés « zéolithes » qui ont connu un essor considérable à partir des années 1950 lorsqu'elles ont pu être synthétisées et commercialisées à grande échelle (Barrer et al, 1948). Les zéolithes de types A, X, Y et ZSM5 notamment ont connu un succès remarquable pour leurs applications dans les domaines de la catalyse, de l'adsorption et de l'échange d'ions.

Leurs applications ont tout de même été limitées par les faibles dimensions de leurs pores.

Pour palier ces insuffisances et répondre aux besoins dans certains domaines d'application, les matériaux de type aluminophosphates ( $\text{AlPO}_4\text{-n}$ ) ont fait leur apparition. Ils ont été découverts en 1982 par les chercheurs de la "union carbide corporation" (Wilson et al., 1982).

Les aluminophosphates cristallisés encore appelés sous l'acronyme CAPO's pour « Cristalline Alumino Phosphates » ont été synthétisés par voie hydrothermale ou solvothermale en présence d'amines comme agents structurants organiques.

Ce sont des solides microporeux constitués par une alternation des tétraèdres de  $\text{AlO}_4$  et  $\text{PO}_4$  par mise en commun d'atomes d'oxygènes. La substitution partielle des atomes Al ou/et P dans la charpente des aluminophosphates par un élément divalent  $\text{Me}^{2+}$  ou par  $\text{Si}^{4+}$  a donné naissance à d'autres familles, les métallo-aluminophosphates ( $\text{MeAPO}$  Me=Mg, Zn, Co.....) et les silicoaluminophosphates SAPO-n respectivement (Zhao et Lu, 2001), (Kimura 2005).

D'autres matériaux ont vu le jour par la substitution totale de l'aluminium par des métaux de transition. Parmi ces nouveaux matériaux appelés « métallo-phosphates », on peut citer les gallophosphates et les borophosphates synthétisés par l'incorporation de Galium ( $\text{Ga}^{3+}$ ) et de Bore ( $\text{B}^{3+}$ ) respectivement.

Bien que les tailles des pores de ces nouveaux matériaux soient supérieures et plus variées que celles des zéolithes, elles sont encore trop faibles pour certaines applications, entraînant notamment des limitations diffusionnelles et également des bouchages de pores.

De nombreux chercheurs ont donc porté leur attention sur la synthèse de matériaux présentant des pores plus larges, c'est-à-dire des mésopores, de manière à disposer de tamis moléculaires pour de grosses molécules mais aussi pour que la diffusion ne soit pas un facteur limitant.

## **II.2-LES COMPOSES MESOPOREUX :**

Nos objectifs de synthèses étant tournés vers l'élaboration de matériaux mésoporeux, nous nous étendrons davantage sur ce type de matériaux.

## II. 2.1- Les matériaux mésoporeux purement siliciques :

La première synthèse d'un matériau mésoporeux est décrite dans la littérature d'invention en 1969, cependant, par manque d'analyses, leurs caractéristiques remarquables n'ont pas été reconnues (Chiola et al., 1971).

Ce n'est qu'au début des années 1990 que les chercheurs de Mobil ont synthétisé la première famille de mésoporeux siliciques organisés (M41 S) « Ordered Mesoporous Silica » ou (OMS) (Beck et al 1992) en réalisant le co-assemblage de micelles tensioactives avec un précurseur silicique .

La famille des M41S est constituée de plusieurs membres de différentes structures : MCM-41, MCM-48 et MCM-50 (MCM est l'acronyme de « Mobil Composition of Matter ») obtenues en variant les conditions de synthèse (Eimer et al., 2002)

La figure 4 schématise ces structures.



Fig.4. Structure des principaux membres de la famille M41 S

- MCM-41 : structure hexagonale avec des pores unidimensionnels.
- MCM-48 : structure cubique avec un système de pores tridimensionnel.
- MCM-50 : structure lamellaire.

Il est important de préciser que Kuroda et ses collaborateurs, à la même époque que Mobil, ont obtenu un matériau mésoporeux organisé hexagonal en utilisant une argile (la kanémite) comme source de silice, dans laquelle un tensioactif a été intercalé entre les feuillets de la structure.

Ces auteurs lui ont donné le nom de FSM-n: «Folded Sheet Mesoporous Materials», où n représente le nombre de carbones de la chaîne alkyle du tensioactif utilisé pour la synthèse (Kuroda, 1996). Par exemple, la FSM-16 signifie que le surfactant utilisé est du bromure d'hexadécyltriméthylammonium (Hashizume, 2004).

Le groupe de Pinnavaia est le second, après Mobil, à avoir obtenu un matériau mésoporeux organisé, en utilisant un tensioactif neutre, à savoir des amines primaires ou l'oxyde de polyéthylène (PEO), en présence de précurseurs siliciques neutres.

Ils ont obtenu deux matériaux de structure hexagonale (HMS et MSU: «Hexagonal Mesoporous Silica» et « Michigan State University material ») (Bashaw et al 1995).

En 1998 une nouvelle famille de mésoporeux a été synthétisée en utilisant des copolymères à deux et trois blocs comme agents structurants organiques, notamment (PEO)<sub>x</sub>-(PPO)<sub>y</sub>-(PEO)<sub>x</sub> (PEO: Poly(EthyleneOxide) et PPO: Poly(PropyleneOxide)). Les différents mésoporeux produits sont nommés SBA (Santa Barbara), suivi d'un nombre, tel que par exemple la SBA-15 (Zhao et al .,1998)

Les propriétés du matériau final dépendent de plusieurs paramètres. La source de silice, la nature ainsi que la longueur de la chaîne carbonée du tensioactif sont des facteurs liés aux réactifs de la synthèse. Le pH, la température du milieu et l'agitation sont des paramètres réactionnels qui influencent fortement les propriétés finales du matériau (diamètre des pores, surface spécifique, volume poreux ...).

Nous donnons ci-dessous quelques informations concernant tous ces facteurs.

### ***1- Les agents tensioactifs :***

Un tensioactif est une molécule qui contient une tête hydrophile et une queue hydrophobe. En raison de ce caractère amphiphile, les tensioactifs peuvent s'arranger en réseaux de « supermolécules ». Dans l'eau, les groupes de la tête hydrophile forment la surface extérieure et les queues hydrophobes pointent vers le centre alors que dans un solvant hydrophobe, c'est le contraire.

Les tensioactifs nommés aussi surfactants, sont classés selon la nature de leur pôle hydrophile en quatre grandes familles :

- Tensioactif anionique : le groupe hydrophile porte une charge négative ; ce sont les sels d'acides carboxyliques  $R-COO^- M^+$ . On retrouve les sulfates, les sulfonates, les phosphates et les acides carboxyliques. Le plus connu est le dodécylsulfate de sodium (SDS) dérivé du dodécanol.
- Tensioactif cationique : le groupe hydrophile porte une charge positive ; on retrouve les sels d'alkylammonium, les sels de cétyléthylpipéridinium et les sels bi-chaînes (dialkyl-diméthylammonium). Les plus fréquemment utilisés sont les halogénures d'alkyltriméthylammonium comme le CTAB (bromure de cetyltriméthylammonium:  $CH_3(CH_2)_{15}N^+(CH_3)_3Br^-$ ).
- Tensioactif non ionique ou neutre : le groupe hydrophile n'est pas chargé ; on y trouve les amines primaires et les copolymères « bloc ».
- Tensioactif zwitterionique ou amphotère: la partie hydrophile possède à la fois une charge positive et une charge négative. Ce type de tensioactifs peut alors aisément devenir cationique ou anionique selon le pH de la solution dans laquelle il est solubilisé.

Suivant le choix du tensioactif et la quantité utilisée, différentes structures peuvent être obtenues (Pang et al.,2005).

### **2- Le milieu réactionnel :**

Le contrôle du pH est un paramètre important dans la synthèse des matériaux mésoporeux. L'introduction de sel dans la réaction joue un rôle semblable à celui du pH sur l'épaisseur des parois. Ceci permet d'obtenir des stabilités thermique et hydrothermique plus élevées.

### **3- L'élimination de l'agent tensioactif :**

L'agent tensioactif est généralement éliminé par calcination à des températures comprises entre 550 et 600°C ou par extraction par solvant. L'extraction est avantageuse d'un point de vue économique et écologique.

#### 4- Le contrôle de la taille des pores :

La modulation du diamètre des pores des matériaux mésoporeux dépend de la longueur de la chaîne hydrophobe du tensioactif utilisé. Les chercheurs de Mobil ont trouvé que le diamètre des pores augmente de 1,8nm à 3,8nm avec l'augmentation de la chaîne de groupe alkyle utilisée ( $n= 8, 9, 10, 12, 14, 16$ ) (Beck et al., 1992) . Ainsi, l'utilisation d'un surfactant gonflant est un autre moyen de contrôler le diamètre des pores.

#### 5- Le mécanisme de synthèse :

La figure 5 représente deux mécanismes de synthèse de la MCM41 proposés par les chercheurs de Mobil (Beck et al., 1992) en se basant sur la chimie du tensioactif. La voie 1 suppose que les molécules tensioactives forment des micelles puis s'organisent en arrangement hexagonal de cylindres. Les ions silicates en solution interagissent alors avec les têtes polaires du tensioactif jusqu'à obtenir la condensation des silicates, conduisant à la formation d'un polymère inorganique. La dernière étape consiste à extraire le tensioactif afin de libérer la porosité et ne conserver ainsi que le squelette silicique poreux. La voie 2, quant à elle, suggère que l'arrangement hexagonal de la MCM-41 se produit au moment de l'addition du précurseur silicique.

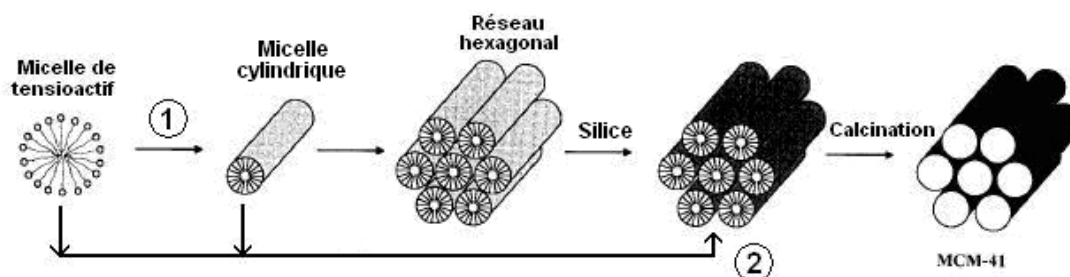


Fig.5. Principe et mécanisme de synthèse d'un matériau MCM 41

#### II.2.2- Les matériaux mésoporeux non siliciques :

Depuis quelques années, plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude des matériaux mésoporeux non siliciques. Ces nouveaux matériaux possèdent une surface spécifique et un diamètre de pores élevés et offrent des propriétés nouvelles utilisées dans de nombreux

domaines où les mésoporeux purement siliciques ne sont pas ou peu performants (Tarafdar et al., 2006).

La méthodologie a été étendue à la synthèse de divers matériaux mésoporeux non siliciques, tels que les métallophosphates, les carbones, les polymères organiques et les oxydes métalliques comme  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MgO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (Du et al., 2008), (Blanchard et al., 2000).

Les métallophosphates sont parmi les matériaux intéressants, en raison de leur potentielle application en catalyse et adsorption. Néanmoins leur mauvaise stabilité thermique, comparativement aux matériaux mésoporeux à base de silice, a fortement limité leur grande portée d'application.

Récemment, des phosphates mésoporeux avec une grande stabilité thermique 600-900°C ont été synthétisés en utilisant des copolymères mais ces matériaux exposent généralement de faibles surfaces spécifiques. La synthèse des phosphates mésoporeux thermiquement stables et avec une grande surface spécifique reste donc difficile (Du et al., 2008).

Récemment, plusieurs métallophosphates ont été synthétisés à base de fer ( Rajic et al., 2002) titane (Pan et al.,2006), (Bhaumik, 2002) nickel et cobalt (Xie et al., 2005), zirconium (Alberti 1999) , (Jung et Sohn, 2007) chrome (Tarafdar et al., 2006) calcium (Schmidt et al., 2006) , (Ikawa et al., 2008) vanadium (Dasgupta et al.,2004), dioxyde de zirconium (Struzhko et al., 2006), zinc (He et al.,2009), lanthane (Rajesk et al.,2008), lanthanide (Ho et al., 2006) et des oxophosphates comme celui de niobium par exemple ( Sarkar et al.,2009),( Mal 2006).

La plupart de ces métallophosphates mésoporeux ont été préparés dans l'eau à l'aide d'un surfactant cationique comme le bromure ou le chlorure de cetyltriméthylammonium (Sarkar et al.,2009).

Certains auteurs ont montré qu'une substitution progressive des atomes d'oxygène des tétraèdres ( $\text{PO}_4$ ) par des atomes d'azote conduisait à la formation de nouvelles familles que sont les phosphates oxynitrides. Cette substitution est vraisemblablement un moyen efficace pour modifier les propriétés acido- basiques des métallophosphates (Wang et Liu, 2008).

**II.2.3- Les matériaux mésoporeux hybrides organiques-inorganiques :**

Les mésoporeux hybrides « organique –inorganique » constituent la famille la plus récente des solides mésostructurés. Ils ont reçu un intérêt considérable tout au long de ces dernières années grâce à leurs surfaces spécifiques exceptionnelles, à la possibilité d'y incorporer une variété de groupements fonctionnels et à leur capacité de sorption des gaz. Ces matériaux ont un fort potentiel puisqu'ils combinent les avantages de la chimie organique et inorganique. Les variétés de leurs structures leur donnent une utilité remarquable dans plusieurs applications comme la séparation sélective, la catalyse, l'optoélectronique, la photocatalyse (Sarkar et al., 2008) et autres.

## *Chapitre III*

# *Méthodologie expérimentale*

### **III.1- TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX:**

#### **III.1.1- Microscopie optique :**

C'est la première méthode que nous avons utilisée pour obtenir des informations préliminaires sur la cristallinité, la morphologie, la taille approximative ainsi que la couleur des cristaux synthétisés.

L'observation est réalisée sur un microscope optique de type ZEISS.

Les produits qui nous ont paru homogènes ont alors été soumis à d'autres tests pour une caractérisation approfondie.

#### **III.1.2- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une méthode analytique importante qui permet, à partir de la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'identifier les molécules organiques et inorganiques présentes.

L'analyse est faite sur des pastilles au KBr, comprenant l'échantillon à étudier. Ces pastilles sont préparées au moyen d'une presse de Type Specac.

Les spectres IR sont réalisés sur un spectrophotomètre de type Bruker Vector 22 dans le domaine de fréquence 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **III.1.3- Diffraction des rayons X :**

La diffraction des rayons X est la méthode la plus utilisée pour déterminer la cristallinité d'un solide, elle est basée sur la mesure de l'angle de diffraction. Elle apporte des informations essentielles concernant l'arrangement périodique des atomes.

Les spectres de diffraction des RX sur poudre ont été tracés à l'aide d'un diffractomètre de type Bruker Advanced D8, en utilisant la radiation  $K\alpha$  de Cu ( $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$ ). Les mesures particulières aux petits angles ont été réalisées de  $1^\circ$  à  $7^\circ$  ( $2\theta$ ) par paliers de  $0,02^\circ$  avec un temps de comptage de 6 secondes.

### **III.1.4- Microscopie électronique à balayage:**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode d'observation très précise basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images tridimensionnelles avec un fort grossissement et une profondeur de surface.

Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Suite à l'excitation des atomes présents dans le matériau par interaction avec les électrons incidents, des photons X sont émis. L'analyse par énergie dispersive des rayons X (EDX) consiste en une détection de ces photons.

L'énergie de ces photons X est caractéristique des atomes dont ils sont issus, d'où la possibilité de réaliser une analyse élémentaire. On obtient un spectre de raies (en réalité une succession de pics), chacune correspondant à des photons X d'énergie donnée, donc à un élément donné. L'intensité des raies caractéristiques étant proportionnelle à la concentration de l'élément dans le volume analysé, cette analyse est en théorie quantitative. Elle est effectuée sous azote liquide.

Nos échantillons ont été observés à l'aide d'un appareil de marque JEOL JSM- 6360 LV, du CDTA (Centre de Développement des Techniques Avancées) situé à Draria (Alger). Le microscope est doté d'un équipement d'analyse par spectrométrie EDX.

### **III.1.5- Analyse thermique :**

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique expérimentale, fondamentalement quantitative qui permet de mesurer la variation de masse des produits en fonction de la température. Il est possible, en analysant la dérivée de la masse en fonction de la température (DTG) sous atmosphère contrôlée, d'identifier les différents paliers de dégradation.

La dégradation thermique des matériaux se traduit par l'émission de substances volatiles (eau, molécules provenant du craquage des molécules organiques). L'étude des variations des masses

accompagnant ces modifications de structure apportent des informations intéressantes sur le mécanisme de dégradation.

La D.S.C. (analyse calorimétrique différentielle) sert à mesurer la variation de flux thermique entre l'échantillon et une référence inerte (dépourvue d'effets thermiques dans le domaine de température étudié).

Elle nous renseigne sur les phénomènes physiques ou chimiques qui se déroulent sous l'influence de la température

Les analyses ont été effectuées simultanément sur le même échantillon afin de mettre en évidence, dans les mêmes conditions expérimentales, les transformations qui s'effectuent avec variation de masse et celles qui correspondent à des variations structurales (changement de phase).

Les spectres d'analyse thermique ont été obtenus à l'aide d'un appareil de type SDT Q600 (Simultaneous DSC-TGA) et enregistrés pour la plupart sous atmosphère d'azote et jusqu'à 600°C à une vitesse de 5°C par minute. Des variantes ont été parfois réalisées (analyses poussées jusqu'à 900°C, utilisation d'atmosphère d'oxygène, vitesse de 10°C par minute).

### **III.1.6- Spectrométrie de masse :**

La spectrométrie de masse est une technique extrêmement sensible pour la caractérisation de la matière. Elle repose sur la détermination des masses atomiques ou moléculaires des espèces individuelles présentes dans les échantillons.

Le principe de la spectrométrie de masse est d'ioniser une molécule qui est alors dissociée en plusieurs espèces chargées qui sont séparées par leur trajectoire différente dans l'analyseur du spectromètre.

Selon l'échantillon à analyser, il existe plusieurs méthodes d'ionisation mais la plus utilisée pour les masses inférieures à 1000 unités de masse atomiques est *l'ionisation électronique* qui consiste à bombarder une substance inconnue par un faisceau d'électrons. Les ions résultant de ce bombardement sont séparés selon leurs masses ou plus précisément selon leur valeur masse/ charge.

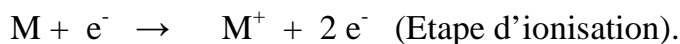
La représentation graphique des abondances relatives des divers fragments ioniques en fonction de leurs masse/ charge constitue le spectre de masse du composé introduit dans la chambre d'ionisation.

Le pic de masse le plus élevé correspond au pic moléculaire, c'est celui de l'ion moléculaire non fragmenté ou pic parent.

La rupture d'une liaison dans l'ion parent dépend de l'énergie de cette liaison. Dans une certaine mesure, il est possible de prévoir les divers modes de fragmentation de l'ion parent en se basant sur les informations de la dégradation thermique.

D'une façon générale, les pics les plus intenses correspondent aux ruptures les plus favorisées de la molécule.

On peut représenter ainsi schématiquement le principe de l'ionisation électronique :



Où M représente la molécule « parent » initiale et  
X et Y des fragments provenant de la molécule dissociée.

Il existe d'autres techniques pour l'ionisation des molécules. Elles sont choisies de façon à être le plus performantes possible en fonction du type et de la masse du composé étudié.

On peut citer : L'ionisation chimique, la photoionisation, l'ionisation par désorption d'ions, l'ionisation par nébulisation (thermospray et électrospray) ou encore la thermoionisation.

Le spectromètre de masse que nous avons utilisé dans le cadre de l'étude de nos matériaux est associé à l'appareil d'analyse thermique pour permettre l'association d'un fragment de molécule à une perte de masse enregistrée sur la courbe thermogravimétrique. L'appareil est de type Thermostar GSD 301 T3. Ces analyses ont été faites dans le laboratoire de réactivité de surface (LRS) de l'Université Pierre et Marie Curie (Jussieu, Paris, France).

### **III.1.7- Spectrophotométrie par réflectance UV-Visible- proche IR :**

C'est une méthode très pratique pour nous car elle permet l'étude des matériaux dans leur état solide. Les échantillons pulvérulents sont soumis à un rayonnement incident dont ils peuvent absorber une partie et réfléchir l'autre. La partie réfléchie est recueillie et son intensité mesurée. Dans le cas des poudres, la réflexion diffuse (dans toutes les directions de l'espace) est prédominante.

L'allure des spectres de réflexion diffuse va dépendre principalement de la structure électronique du matériau, définissant les transitions électroniques permises.

Dans le cas des métaux de transition ( sous- couche d incomplète) on observe deux grandes classes de transitions électroniques: les transitions *intra-atomiques* permises ou qui le deviennent sous l'effet du champ des ligands et celles *inter-atomiques*, dues aux transferts de charge « ligand- métal» entre l'entité qui constitue généralement la bande de valence (les orbitales p des oxygènes dans le cas des oxydes) et celle qui constitue la bande de conduction ( les orbitales vides du cation métallique).

Les spectres optiques permettent de déterminer la nature de la transition.

Les transitions électroniques sont liées à plusieurs paramètres tels que: la nature des ligands, le degré d'oxydation du cation métallique et la géométrie du composé formé.

Les spectres de réflexion UV-Visible- proche infra rouge ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre de type Varian Cary 5E (en France). La gamme de longueurs d'onde est comprise entre 200 et 2500 nm. La ligne de base est réalisée à partir du spectre de réflexion du sulfate de barium qui sert de référence. Ces analyses ont été faites dans le laboratoire de réactivité de surface ( LRS ) de l'Université Pierre et Marie Curie ( Jussieu, Paris, France) .

### III.1.8- Mesure texturale par la méthode BET :

Les isothermes d'adsorption d'azote ont été tracées à 77K à l'aide d'un appareil de type Micromeritics ASAP 2010. Les échantillons ont été préalablement dégazés à 473 K jusqu'à ce qu'un vide d'une pression de  $2 \times 10^{-3}$  Torr soit atteint.

La distribution de la taille des pores et les volumes spécifiques poreux ont été calculés suivant le modèle BJH (Barrett–Joyner–Halenda) à partir de la branche de désorption des isothermes d'adsorption d'azote. Les surfaces spécifiques ont été évaluées par la méthode BET (Brunauer–Emmett–Teller). Ces analyses ont été faites dans le laboratoire de réactivité de surface (LRS) de l'Université Pierre et Marie Curie (Jussieu, Paris, France).

### III.1.9- Analyse par spectrométrie de fluorescence X (SFX) :

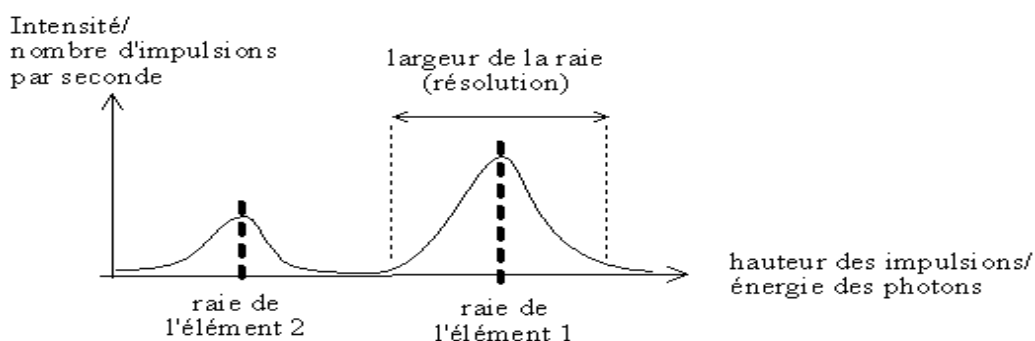
C'est une méthode d'analyse chimique, utilisant une propriété physique de la matière : la fluorescence de rayons X. C'est une technique à la fois qualitative et quantitative.

Le principe de la méthode est le suivant : lorsque l'on bombarde de la matière avec des rayons X, cette dernière réémet de l'énergie sous la forme, entre autres, de rayons X ; c'est la fluorescence X, ou émission secondaire de rayons X.

En analysant le spectre des rayons X émis par l'échantillon analysé, on en déduit sa composition élémentaire sous forme généralement des concentrations massiques en éléments.

Pour pouvoir analyser le rayonnement fluorescent, il faut pouvoir compter le nombre de photons de chaque type émis. On représente alors un «spectre» qui donne le nombre de photons en fonction de leur énergie.

Le schéma ci-dessous donne une représentation typique d'un spectre en énergie obtenu par spectroscopie en énergie dispersive.



L'analyse par spectrométrie de fluorescence X est cependant une méthode qui est limitée en ce qui concerne les éléments légers comme l'hydrogène, le carbone ou l'azote.

Le Spectrophotomètre que nous avons utilisé est un: « Spectro Xepos » type Varian VF 50J-pD (anode Pd). Ces analyses ont été faites dans le laboratoire de réactivité de surface ( LRS ) de l'Université Pierre et Marie Curie ( Jussieu, Paris, France ) .

### **III.2- SYNTHÈSE DES MATÉRIAUX :**

#### **III.2.1- Réactifs utilisés :**

Le tableau n° 2 rapporte les réactifs que nous avons utilisés pour les synthèses de nos matériaux.

**Tableau n°2 : Liste des réactifs utilisés**

Réactif	Pureté (%)	Marque	Abréviation	Formule brute	Formules développées
Bromure d'hexadécyltriméthylammonium	99	Fluka	HDTMA	$C_{19}H_{34}BrN$	$CH_3(CH_2)_{15}-N-(CH_3)_3Br$
Chlorure de cuivre II dihydraté	99	Merck.		$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	-
Acétate de cuivre II monohydraté	99	Fluka		$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$	
Acide orthophosphorique	85	Fluka		$H_3PO_4$	
Hydroxyde de tétraméthylammonium	25	Fluka.	TMAOH	$C_4H_{13}NO$	$(CH_3)_4NOH$

### **III.2.2- Protocoles de synthèse :**

Les matériaux ont été synthétisés par voie hydrothermale.

La synthèse hydrothermale est basée sur le chauffage d'un milieu réactionnel dans un réacteur hermétiquement clos et résistant à la pression à laquelle il est soumis. Dans notre cas, les synthèses ont été menées sous pression autogène.

Nous utilisons des autoclaves en acier inoxydable, à l'intérieur desquels sont placées des chemises en polytétrafluoroéthylène (Téflon) de capacité 23 cm<sup>3</sup>.

Pour les synthèses à des températures inférieures à 100°C nous avons utilisé de simples réacteurs en téflon.

Nos synthèses ont été réalisées en présence d'un structurant en l'occurrence le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA). Les structurants, encore appelés « templates », sont généralement des molécules organiques. Ils jouent un rôle important dans la formation des phases car ils orientent la structure. Suivant l'architecture des matériaux recherchés, différents types de structurants sont utilisés dont principalement des dérivés aminés cycliques ou linéaires et des surfactants.

Nous avons utilisé de l'eau distillée comme solvant. Sa présence dans le milieu réactionnel permet la mobilité des espèces actives et leur arrangement autour de l'agent structurant.

Plusieurs protocoles de synthèse ont été tentés afin d'espérer obtenir des composés nouveaux et différents les uns des autres. Nous proposons ci- dessous trois d'entre eux.

#### **➤ Premier protocole :**

Le sel de cuivre est solubilisé dans de l'eau distillée contenant au préalable la source de phosphore. L'hydroxyde d'ammonium à 25% est ensuite versé goutte à goutte puis le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 30 min pour homogénéisation. On verse alors le surfactant dissout dans de l'eau distillée et on continue l'agitation pendant environ 2h.

Les constituants du mélange sont pris dans les rapports molaires suivants :

Cu : 1    P : 37    H<sub>2</sub>O :332    HDTMA : 0 ,39    NH<sub>4</sub>OH : 422

➤ **Deuxième protocole :**

Le sel de cuivre est d'abord solubilisé dans de l'eau distillée avant que l'acide orthophosphorique ne soit ajouté. On laisse homogénéiser un moment puis on ajoute successivement l'hydroxyde d'ammonium à 25% puis le surfactant.

Le mélange est de nouveau homogénéisé avant l'ajout de TMAOH puis l'agitation est poursuivie pendant 2h environ.

Les rapports molaires sont les suivants :

Cu : 1    P :5    H<sub>2</sub>O :333    HDTMA :1    NH<sub>4</sub>OH :211    TMAOH:54,5

➤ **Troisième protocole :**

On dissout le sel de cuivre et de l'hydrogénophosphate de potassium dans de l'eau distillée. Après agitation, on ajoute quelques gouttes d'acide fluorhydrique à 40% puis on verse le surfactant et on laisse agiter pendant environ 2h. L'acide fluorhydrique est utilisé comme minéralisateur.

Ce mélange donne les rapports molaires:

Cu : 1    P : 1,515    H<sub>2</sub>O :319,09    HDTMA : 0,30

Lorsque le temps d'homogénéisation est écoulé, le mélange réactionnel est alors transvasé dans un réacteur puis mis à l'étuve à la température désirée.

Pour chaque essai le pH du milieu est mesuré et la masse du mélange pesée avant et après chauffage.

Lorsque le temps de chauffage est écoulé, le produit est filtré et lavé abondamment à l'eau distillée avant d'être mis à sécher à l'étuve, à 60°C durant une nuit.

Le tableau n°3 fait un récapitulatif des conditions de synthèse et de l'aspect des différentes phases.

Les rendements des synthèses ont varié entre 70 et 80 % par rapport à la quantité de cuivre utilisée.

**Tableau n° 3 : Conditions de synthèse et aspect du produit**

Phase synthétisée	pH <sub>f</sub>	Température de chauffage (°C)	Durée du chauffage (jours)	Aspect du produit de synthèse	Protocole utilisé
CuP- HDTMA -6	1,7	180	1	Poudre verte	1
CuP- HDTMA -8	7,34	65	2	Poudre verte	2
CuP- HDTMA -13	1,6	75	4	Cristaux verts	1
CuP- HDTMA -21	3,2	60	2	Mélange de cristaux verts	3
		90	1		
CuP- HDTMA -30	2,75	65	6	Poudre bleue	2
CuP- HDTMA -32	10,51	65	8	Poudre bleue	2
CuP- HDTMA -51	3,1	180	1	Poudre verte	3

Certaines phases ont subi par la suite soit une calcination à 350°C soit une extraction à l'alcool éthylique pour essayer de voir leur stabilité sous ces traitements.

### **III.2.3- Protocole d'extraction du surfactant :**

Pour certains échantillons, l'extraction du surfactant a été effectuée par l'éthanol à l'aide d'un soxhlet, à la température de 100°C maintenue constante grâce à un thermostat plongeant dans un bain d'huile de silicone.

### **III.3- METHODOLOGIE D'ADSORPTION ET FACTEURS ETUDIÉS :**

#### **III.3.1- Méthodologie d'adsorption :**

La méthode analytique que nous avons utilisée pour suivre la concentration du phénol en solution est la spectrophotométrie ultraviolette (UV), à l'aide d'un appareil de type VARIAN GARY 50 Con.

La technique classique consiste à tracer au préalable une courbe d'étalonnage à partir de laquelle les concentrations des solutions inconnues sont par la suite déduites.

Nous rappelons ici la relation de Beer Lambert, représentant l'absorbance, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration C.

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \varepsilon .l.C$$

A : absorbance.

$I_0$  : Intensité du flux lumineux incident.

$I$  : Intensité du flux lumineux émergent.

$\varepsilon$  : Coefficient d'absorbance (  $\text{mol}^{-1} . \text{l} . \text{cm}^{-1}$  )

$l$  : longueur de la cuve en quartz (cm).

#### **III.3.2- Facteurs étudiés :**

Après chaque synthèse d'un produit, des tests d'adsorption de phénol sont réalisés en faisant varier les paramètres suivants :

##### **III.3.2.1- Effet de la température et du pH :**

Dans le but d'étudier l'effet de la température et du pH sur l'adsorption du phénol, nous avons préparé des solutions de phénol à différentes concentrations ( 8, 20, 40, 60g/l ), sauf en milieu acide ( pH 2) dans lequel les essais ont été peu concluants.

Le phénol utilisé est de marque Riedel-de Haën (à 99,5%).

Les essais d'adsorption ont été réalisés dans des erlens, sous agitation magnétique, à 300 tr.min, pendant 24h.

Pour suivre l'influence du pH et de la température, les contacts ont été effectués dans le rapport expérimental « Masse d'adsorbant solide / Volume de solution d'adsorbat » de  $4.10^{-2}$  (g/ml) .

Le pH des solutions est réajusté par de l'acide HCl (0,1N) ou de la base NaOH (0,5N) suivant le cas.

Le pH a été pris à l'instant initial (au moment du contact) et à l'instant final (après les 24h d'agitation).

L'analyse de l'influence de la température a été effectuée dans un bain thermostaté contenant un contrôleur de température.

### **III.3.2.2- Effet de la masse d'adsorbant :**

L'étude de l'influence de la masse de l'adsorbant a été réalisée sur la solution de phénol à 60g/l.

Le rapport « Masse d'adsorbant solide / Volume de solution d'adsorbat » a été varié de  $4.10^{-3}$  à  $4.10^{-2}$  g/ml en augmentant progressivement la masse d'adsorbant.

Le mélange est agité pendant 24h à 300 tr.min et sans réajustement du pH.

### **III.3.2.3- Effet de la présence d'autres sels :**

Pour l'étude de l'effet de la présence de sels sur l'adsorption du phénol, nous avons travaillé avec une solution de phénol à 60g/l.

Le tableau suivant présente les différents sels dont l'influence a été testée.

**Tableau n°4 :** Caractéristiques des sels utilisés

Réactif	Pureté (%)	Marque	Formule
Chlorure de sodium	99,5	Prolab	NaCl
Sulfate de sodium	99	Biochem	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Nitrate de sodium	98	BDH Laboratory reagents	NaNO <sub>3</sub>

### **III.4- APPROCHE CATALYTIQUE :**

Les catalyseurs sont largement utilisés en laboratoire et dans l'industrie.

Ce sont des substances qui accélèrent une réaction chimique sans être consommées. Elles réagissent généralement avec un ou plusieurs réactifs pour former un intermédiaire qui donne le produit de la réaction tout en régénérant le catalyseur.

Un catalyseur augmente la vitesse d'une réaction en introduisant un nouveau mécanisme réactionnel qui permette d'abaisser l'énergie d'activation.

Il existe plusieurs types de catalyse : la catalyse homogène, la catalyse hétérogène et les réactions autocatalytiques.

La catalyse est hétérogène lorsque le catalyseur et les réactifs ne sont pas sous la même phase. Généralement, le catalyseur est sous forme solide et les réactifs à l'état gazeux et/ou liquide. L'avantage de ce type de catalyse qui concerne 80% des procédés industriels catalysés est la grande facilité de séparation du catalyseur des produits et réactifs. Une simple filtration peut suffire.

Le choix d'un catalyseur est très important car on peut avoir une sélectivité pour un produit de réaction ou un autre.

On peut classer les catalyseurs suivant le type de réaction catalysée dont les plus courantes en ce qui nous concerne sont :

La catalyse acido-basique : Dans ces réactions, le catalyseur est un acide ou une base. Si la réaction est accélérée par tous les acides (ou toutes les bases) on dit qu'elle est générale sinon elle est spécifique.

La catalyse d'oxydo-réduction : La catalyse des réactions d'oxydo réduction a généralement lieu en présence de métaux de transition qui peuvent présenter plusieurs degrés d'oxydation. Pour tester l'aptitude catalytique des matériaux que nous avons synthétisés, nous avons choisi une réaction d'oxydation organique : l'oxydation de l'acétaldéhyde en acide acétique par l'eau oxygénée. Nous avons utilisé un montage réalisé au laboratoire qui est représenté dans le chapitre des résultats.

*Chapitre IV*  
*Résultats et discussion*

## **IV.1- CARACTERISATION DES MATERIAUX :**

Après avoir observé les produits de synthèse au microscope optique pour avoir une idée de leur homogénéité et de leur aspect, nous nous sommes préoccupés de savoir si nos produits avaient fixé le surfactant ou pas. Nous avons donc passé les échantillons d'abord en spectroscopie Infra rouge qui était la méthode la plus disponible pour nous. Les autres caractérisations ont suivi.

Les résultats sont donnés successivement ci-après.

### **IV.1.1- Caractérisation par spectrométrie infra rouge à transformée de Fourier :**

Les figures 6 à 11 présentent les spectres 'infrarouge' des différentes phases.

Les propositions d'attribution des bandes ont été faites au regard de différentes références bibliographiques. Elles sont consignées dans les tableaux 5 à 10 respectivement.

#### **Phase (CuP- HDTMA -6) :**

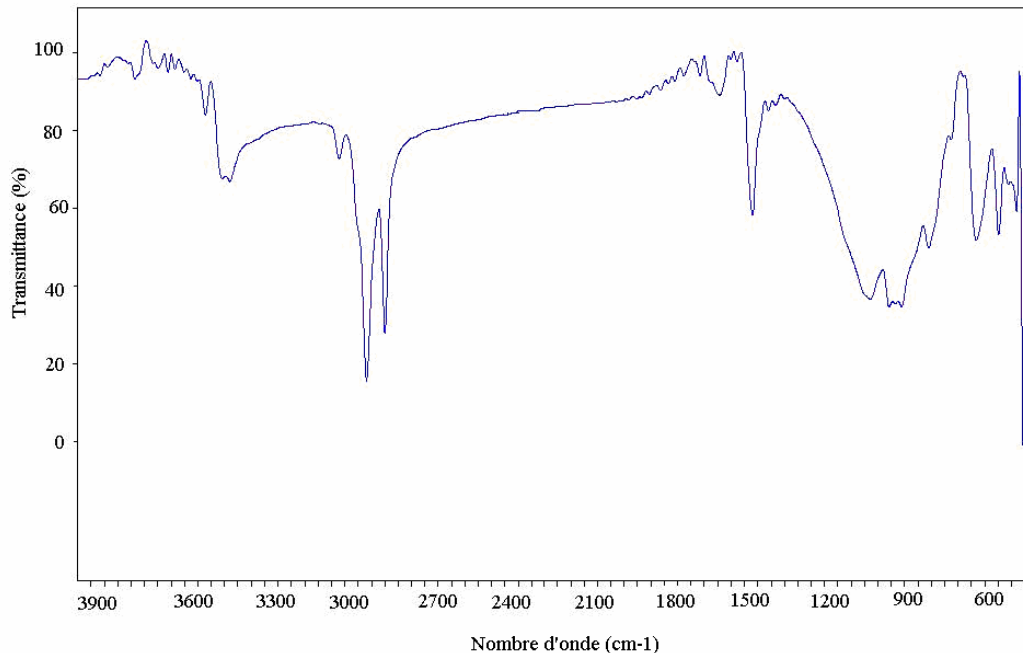


Fig. 6. Spectre Infra Rouge de (CuP- HDTMA – 6).

**Tableau n° 5:** Attribution des bandes IR de (CuP- HDTMA – 6).

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	Référence
2920 ; 2850	Respectivement : Elongation asymétrique et symétrique des liaisons CH <sub>2</sub>	Dasgupta et al., 2004
1469	Vibration de déformation des liaisons CH <sub>2</sub>	Ma et al., 2009
725	Oscillations des liaisons CH <sub>2</sub>	Jung et al., 2007
3430 ; 3520	Vibrations d'élongation des liaisons O-H	Ma et al., 2009 ; Zhang et al., 2007; He et al., 2009.
1640	Vibration de déformation des molécules d'eau.	Eimer et al., 2002
860-1100	Elongation symétrique des espèces PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	He et al., 2009 ; Zhang et al., 2007 ; Ananthmohan et al., 1990

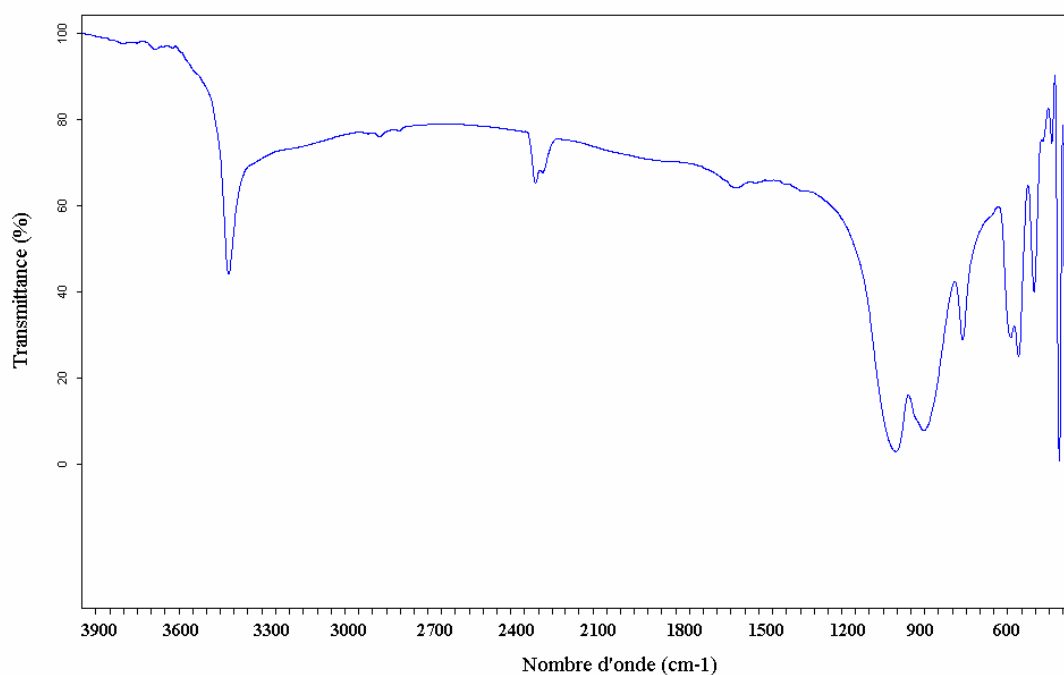
**Phase (CuP- HDTMA -8) :**

Fig.7. Spectre Infra rouge de (CuP- HDTMA –8).

**Tableau n° 6** : Attribution des bandes IR de (CuP- HDTMA – 8).

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	Référence
3469	Vibrations d'élongation des liaisons O-H	Ma et al., 2009 ;Zhang et al., 2007 ; He et al., 2009.
1055 ; 554	Bandes caractéristiques de PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Tarafdar et al., 2006 ; He et al., 2009.
2360 ; 953 ; 639	Bandes caractéristiques des liaisons P-O-H	Dasgupta et al., 2004 ; Ma et al., 2009
463	Vibration de déformation PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Jung et al., 2007
812-1100	Elongation symétrique des espèces PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	He et al., , 2009 Zhang et al., 2007 Ananthmohan et al., 1990

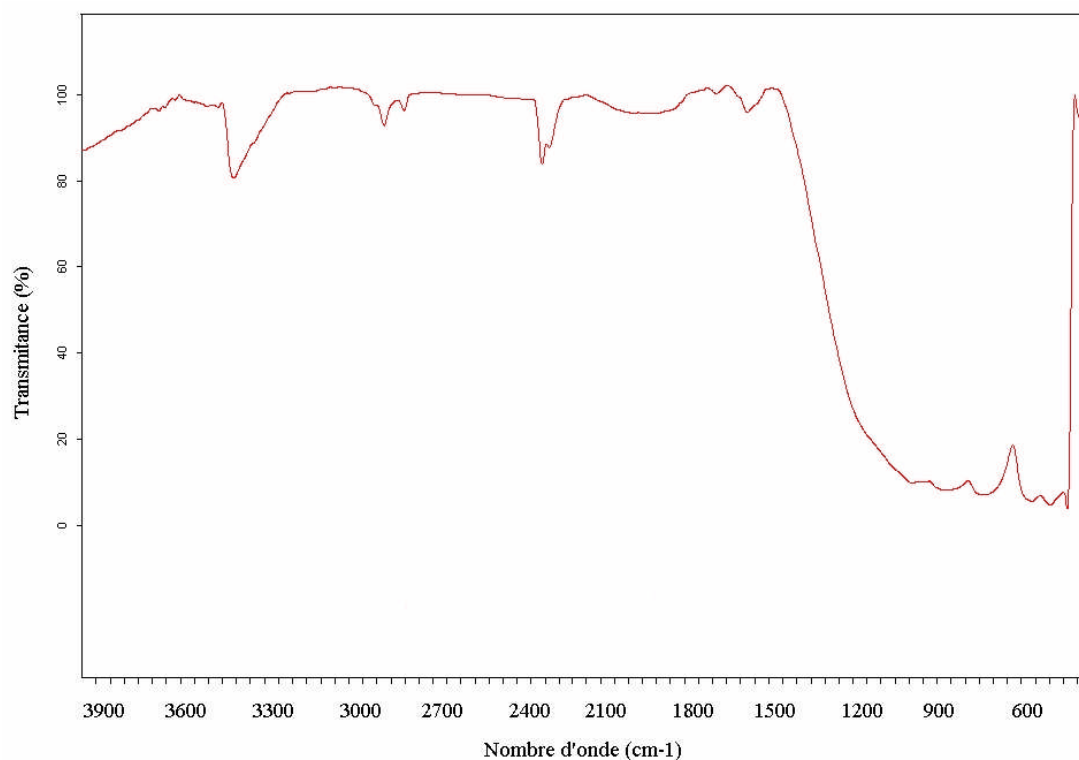
**Phase (CuP-HDTMA-13) :**

Fig.8. Spectre Infra rouge de (CuP- HDTMA –13)

**Tableau n°7** : Attribution des bandes IR de (CuP- HDTMA - 13).

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	Références
3160	Vibration d'élongation des liaisons OH	Ma et al., 2009; Zhang et al., 2007 ; He et al., 2009
2924 ; 2853	Respectivement : Elongation asymétrique et symétrique des liaisons CH <sub>2</sub>	Dasgupta et al., 2004
2361 ; 907	Bande caractéristique des liaisons P-O-H	Dasgupta et al., 2004 ; Hunt et al., 1972
1626	Vibration de déformation de H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	Eimer et al., 2002
545	Vibrations caractéristiques des espèces PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Jung et al., 2007 ; Struzho et al., 2006.

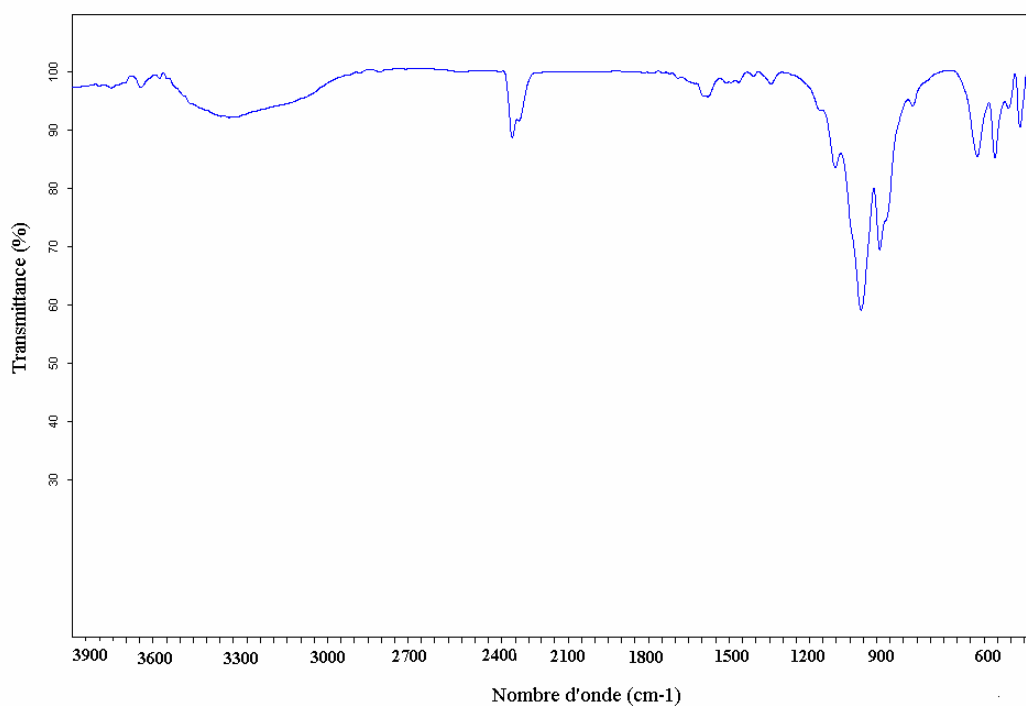
**Phase (CuP- HDTMA -30) :**

Fig.9. Spectre Infra Rouge de (CuP- HDTMA -30).

**Tableau n°8:** Attribution des bandes IR de (CuP- HDTMA -30)

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	Références
3311	Vibration d'élongation des liaisons OH	Ma et al., 2009 ; Zhang et al 2007 ; He et al.,2009
2359	Bande caractéristique des liaisons P-O-H	Dasgupta et al., 2004 ; Hunt et al. 1972
1623	Vibration de déformation de H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	Eimer et al. ,2002
1060 ; 559 ; 485;	Vibrations caractéristiques des espèces PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Jung et al., 2007 ; Struzho et al., 2006.

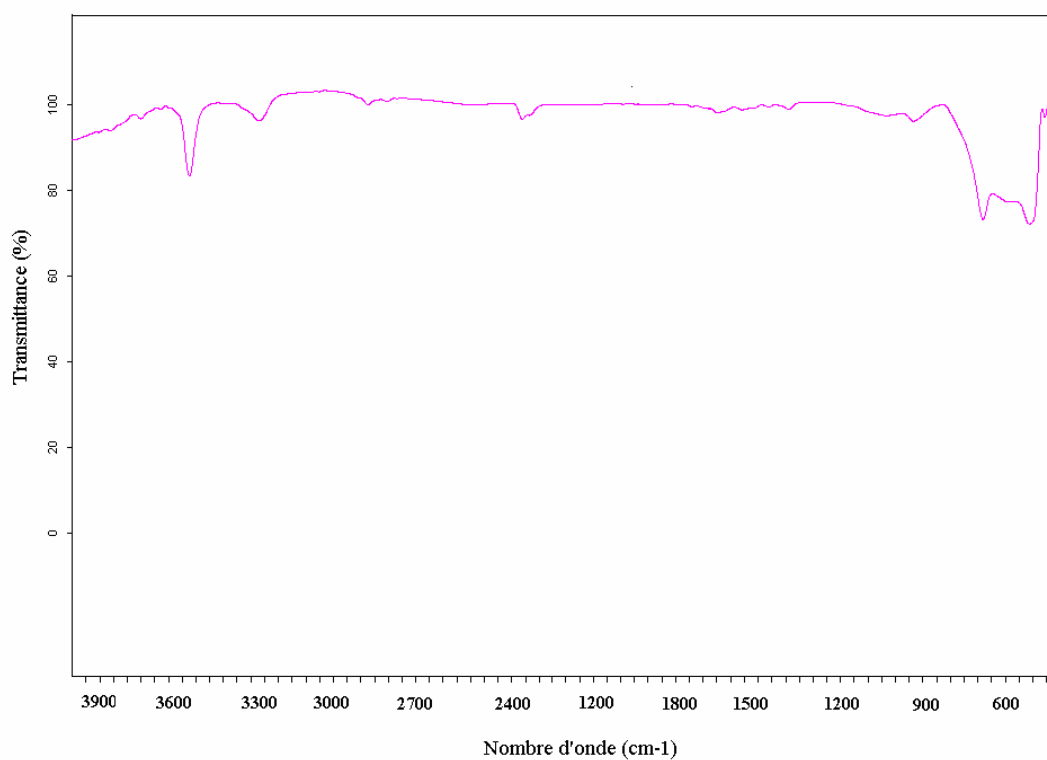
**Phase (CuP- HDTMA -32) :**

Fig.10. Spectre Infra Rouge de (CuP- HDTMA -32).

**Tableau n° 9:** Attribution des bandes IR de (CuP- HDTMA -32).

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	Références
3573 ; 3320	Vibration d'élongation des liaisons OH	Ma et al., 2009 ; He et al., 2009.
1623	Vibrations de déformation de H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	Eimer et al., 2002
928 ; 2362	Bandes caractéristiques des liaisons P-O-H	Dasgupta et al., 2004 ; Jung et al. ,2007 ; Hunt et al., 1972
483	Bande attribuée à l'entité PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Jung et al., 2007

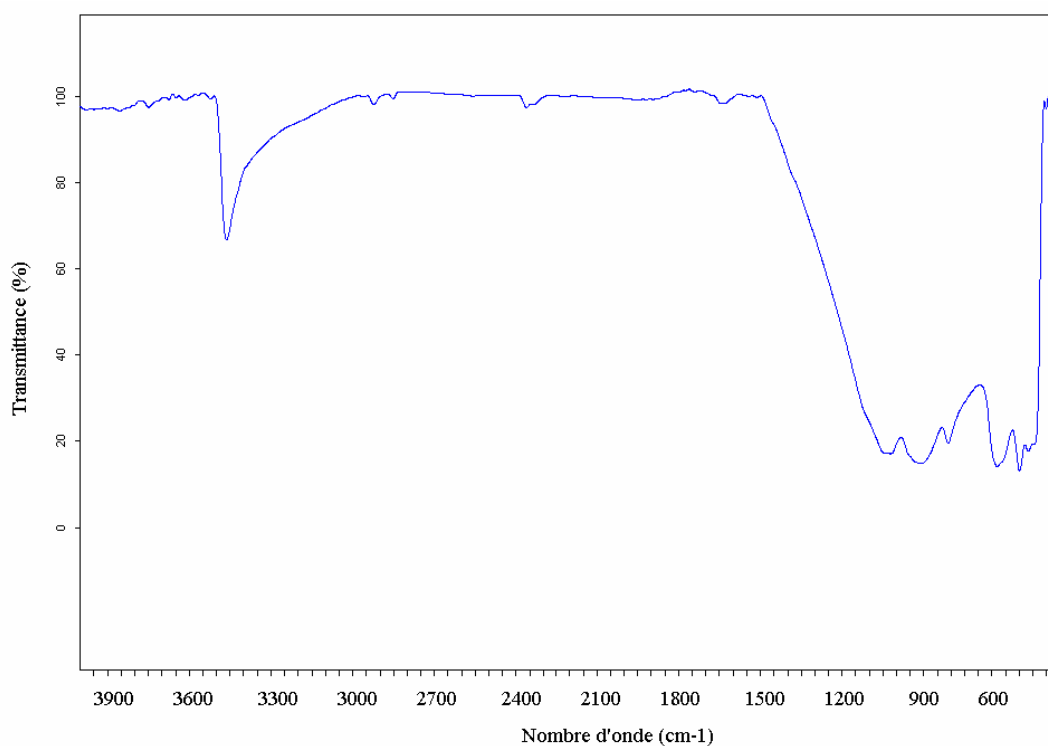
**Phase (CuP- HDTMA - 51) :**

Fig.11.Spectre Infra Rouge de (CuP- HDTMA – 51).

**Tableau n°10** : Attribution des bandes IR de (CuP- HDTMA – 51).

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	Référence
3462	Vibrations d'élongation des liaisons OH	Ma et al., 2009 ; Zhang et al., 2007 ; He et al., 2009
2922	Vibrations d'élongation asymétrique des liaisons CH <sub>2</sub>	Dasgupta et al., 2004
1631	Vibrations de déformation des molécules d'eau	Eimer et al., 2002
1021 ; 548	Bandes caractéristiques des espèces PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Tarafdar et al., 2006
908 ; 2362	bandes caractéristiques des liaisons P-OH	Dasgupta et al ., 2004 ; Hunt et al., 1972

De cette étude par spectroscopie Infra rouge, on peut conclure que tous les composés présentent les bandes caractéristiques des espèces phosphates.

En ce qui concerne le surfactant, représenté essentiellement par le doublet des liaisons C-H entre 2900 et 3000 cm<sup>-1</sup>, il n'est pas présent dans toutes les phases.

Comme on peut le constater, il semble être fortement retenu dans la phase (CuP- HDTMA-6), comme il pourra être confirmé par la suite.

Toutes les phases exhibent un pic dans la région hydroxyle, sauf la phase (CuP- HDTMA -30) qui y présente une large bande.

#### **IV.1.2- Caractérisation par Diffraction des rayons X :**

Les spectres de diffraction des rayons X des différents matériaux sont rassemblés dans les figures n°12 et 13.

Les spectres de diffraction aux petits angles d'une part et ceux aux grands angles d'autre part, ont été présentés sur le même graphe pour chaque série dans le souci de pouvoir comparer les phases entre elles.

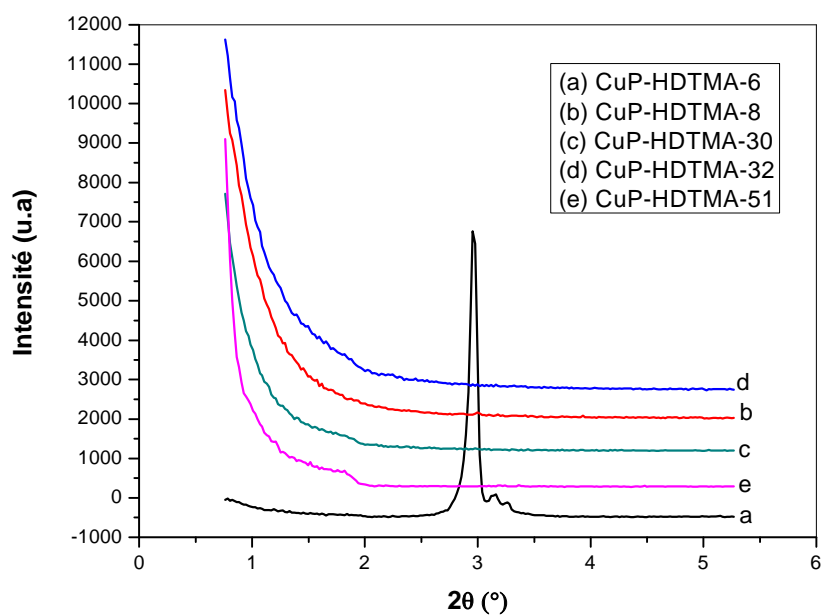


Fig.12.Spectres de diffraction des Rayons X aux petits angles.

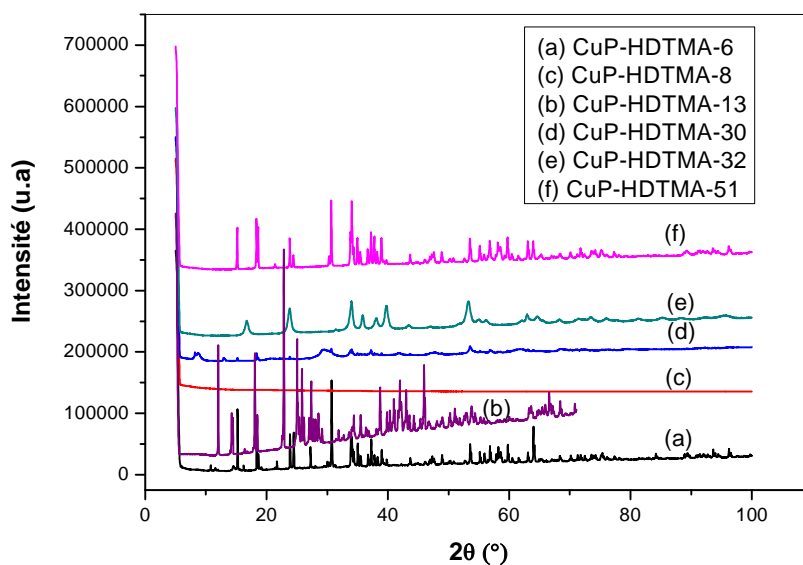


Fig. 13. Diffraction des RX aux grands angles

Dans la série des spectres de diffraction aux petits angles présentés sur la figure n°12, nous pouvons constater qu'il se détache celui de la phase (CuP-HDTMA-6).

En effet, comparativement aux spectres des autres phases, ce dernier présente un pic intense suivi de deux autres plus petits, rappelant les spectres des structures de type MCM.

Ces pics aux petits angles montrent une certaine organisation de porosité dans ce domaine de dimension des angles de diffraction et donc de distances inter réticulaires  $d$ .

Ce cas de figure est très fréquent avec les composés mésoporeux dont les pores présentent une certaine organisation.

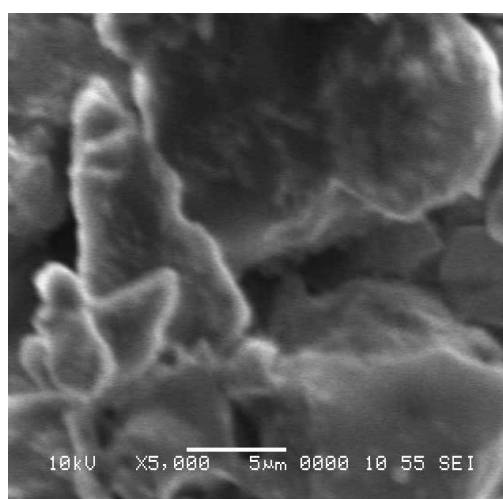
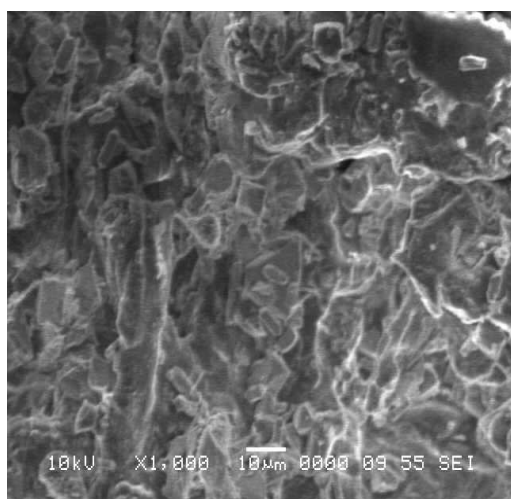
Les spectres de diffraction des rayons X aux grands angles (Fig.13) montrent que, mis à part les composés (CuP-HDTMA-8) et (CuP-HDTMA-30) (le premier étant pratiquement amorphe et le second très mal cristallisé), les autres matériaux présentent une cristallinité avec des structures différentes non répertoriées dans la banque de données de l'appareil de diffraction des RX.

Le composé (CuP-HDTMA-13) est le mieux cristallisé de tous.

#### **IV.1.3- Caractérisation par microscopie électronique à balayage avec EDAX :**

La caractérisation par cette technique n'a pas pu être faite pour tous les matériaux, faute d'appareillage. Nous présentons néanmoins les échantillons qui ont pu être caractérisés par cette technique.

##### **Phase (CuP- HDTMA – 6) :**



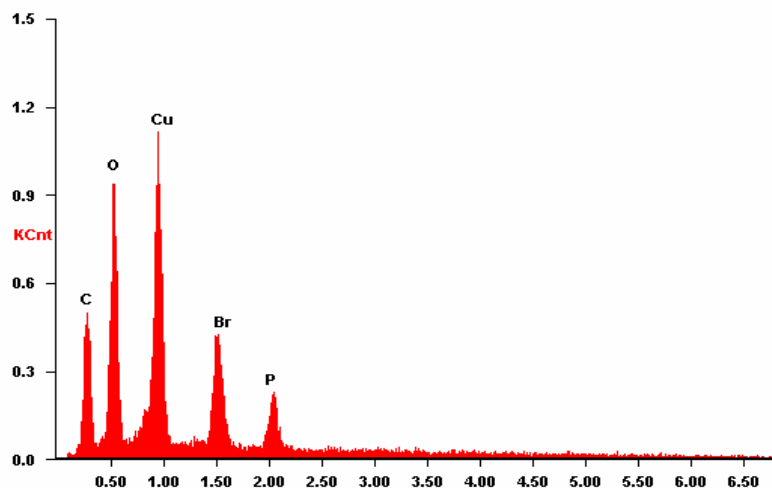


Fig.14. Micrographies et analyse par EDAX de la phase (CuP- HDTMA – 6).

**Phase (CuP- HDTMA – 8) :**

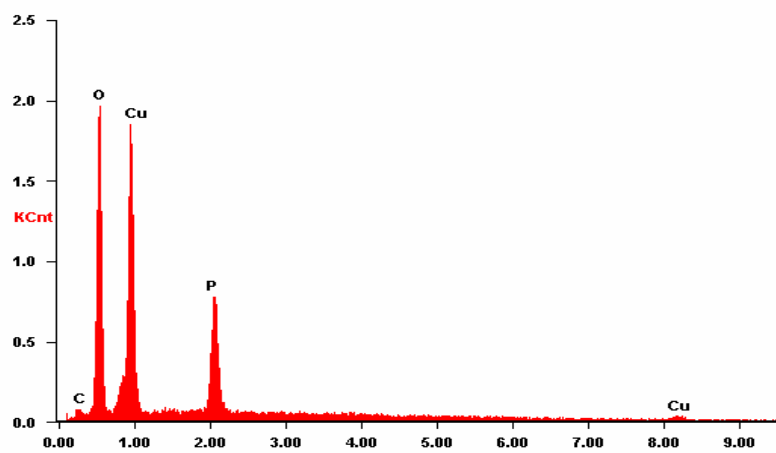
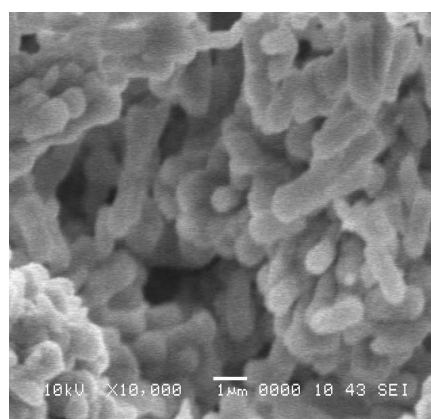
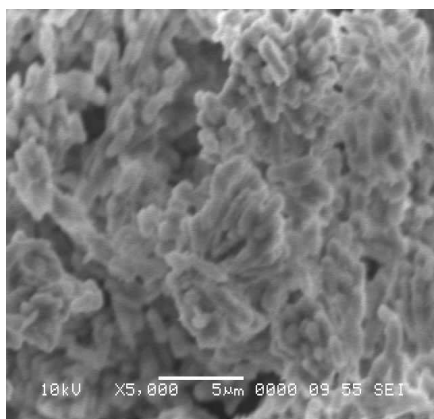


Fig.15. Micrographies et analyse par EDAX de la phase (CuP- HDTMA – 8)

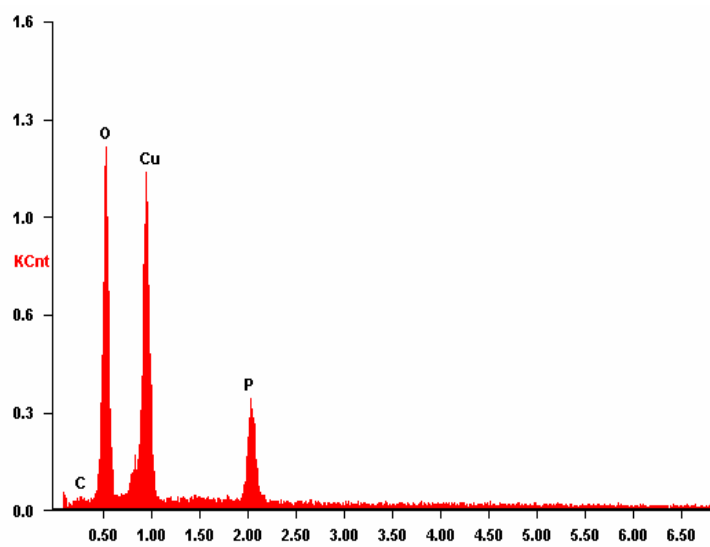
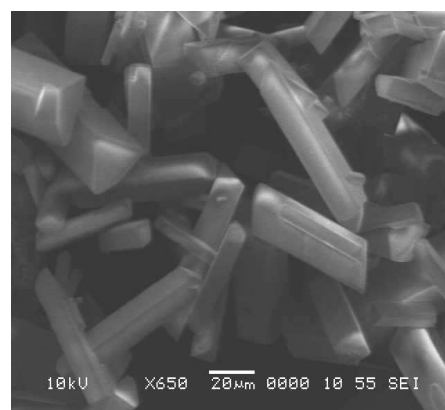
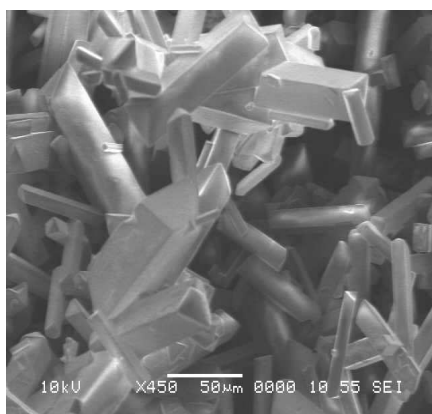
**Phase ( CuP- HDTMA – 13 ) :**

Fig.16. Micrographies et EDAX de la phase (CuP- HDTMA – 13)

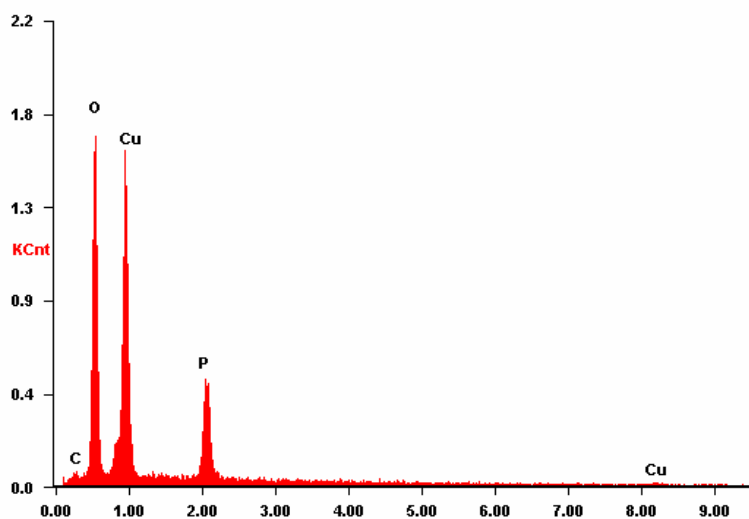
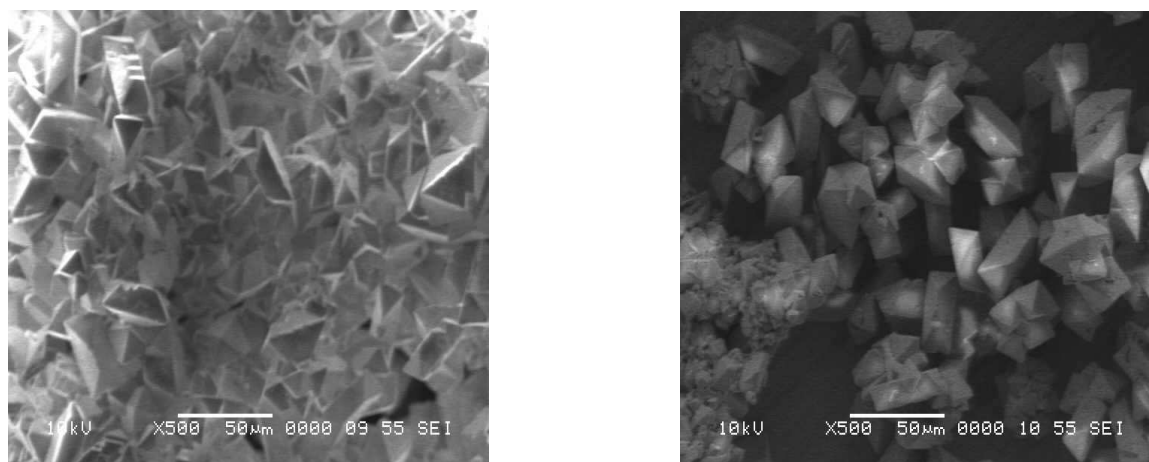
**Phase CuP-HDTMA-21 :**

Fig.17. Micrographies et EDAX de la phase (CuP- HDTMA – 21)

Cette étude en microscopie électronique à balayage nous a permis de faire les constatations suivantes sur les phases étudiées:

- Le composé (CuP- HDTMA – 13) se présente sous la forme de cristaux bien structurés et uniformes, de morphologie prismatique et de dimensions allant de 60 à 100 µm environ.
- Les phases (CuP-HDTMA–6) et (CuP-HDTMA –8) sont complètement différentes de la précédente; elles ne présentent pas de cristaux individualisés.

La morphologie de la phase (CuP- HDTMA – 8) rappelle pour cela celle de la SBA-15, une silice mésoporeuse dont nous présentons des micrographies sur la figure n° 18 (He et al.,2009) ; (Meynen et al.,2009).

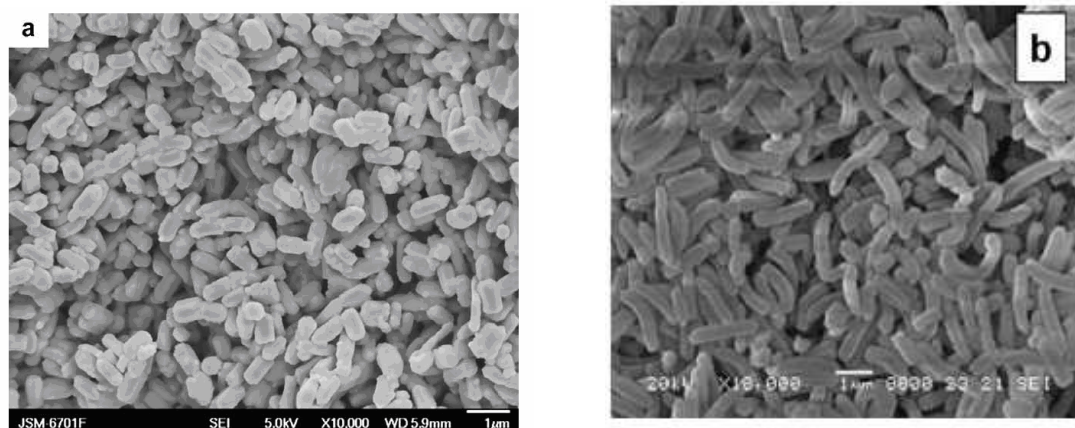


Fig. 18. Micrographies d'une phase SBA 15

- Quant à la phase (CuP- HDTMA – 21), les deux micrographies prises à deux endroits différents montrent que c'est en fait un mélange de phases.
- L'étude des spectres EDAX montre que le surfactant est bien présent dans la phase (CuP- HDTMA – 6). En effet, les pics des éléments carbone et brome y sont intenses. Il n'en est pas de même dans les spectres des autres phases où le pic du brome est inexistant et celui du carbone insignifiant.

#### **IV.1.4-ANALYSE THERMIQUE ET SPECTROMETRIE DE MASSE :**

Nous présenterons dans cette partie l'étude thermique de nos matériaux, associée à la spectrométrie de masse.

Les deux études étant réalisées sur le même échantillon en simultanément, nous ne présenterons que les courbes nécessaires à la compréhension et à l'interprétation des résultats.

Pour l'analyse thermique, le logiciel nous donne des données concernant simultanément : l'analyse thermogravimétrique (ATG), la dérivée (DTG) ainsi que l'analyse calorimétrique différentielle (DSC). Il est donc possible de tracer les trois courbes sur une même figure mais par clarté, nous ne présenterons ici que les courbes de l'ATG et de sa dérivée. La

première nous donne la perte en masse et la seconde nous renseigne sur les différents paliers de dégradation. L'ensemble des deux nous suffit largement pour les besoins en caractérisation que nous recherchons.

En ce qui concerne l'analyse en spectrométrie de masse, elle a été réalisée d'abord en « bargraphscan » puis en « trendscan ». Dans le premier cas, l'appareil enregistre toutes les masses allant de 1 à 100, avec leurs variations en fonction du temps (représentées par des cycles) et en fonction de la température. Dans le second cas, on propose à l'appareil des masses prédéfinies dont on lui demande de suivre l'évolution.

Ici également, nous pourrions donc tracer l'évolution de toutes les masses données par le bargraphscan mais elles ne nous intéressent pas toutes.

Nous avons donc représenté uniquement celles pouvant nous renseigner sur la présence d'eau ou de matière organique (seuls constituants pouvant se dégrader dans le domaine de température étudié).

Avant de présenter les différentes phases, nous donnerons d'abord l'étude du structurant « HDTMA » pur afin d'évaluer sa stabilité thermique et sa présence éventuelle au sein des matériaux.

#### IV.1.4.1- ETUDE DU STRUCTURANT « HDTMA » PUR :

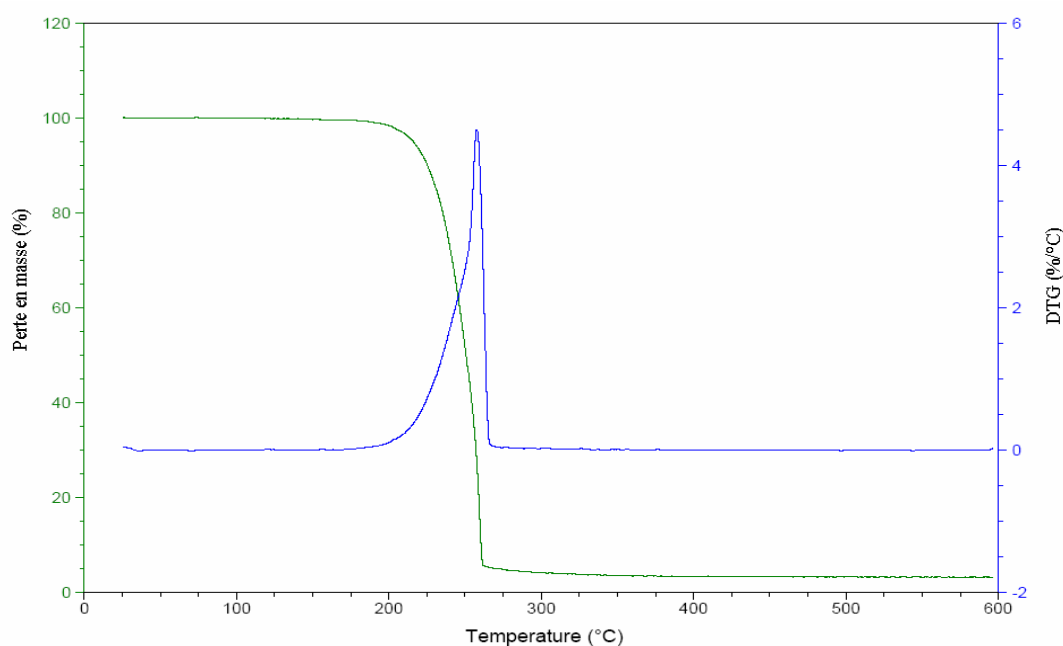
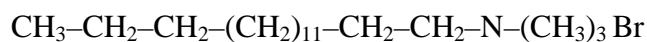


Fig. 19. Courbes ATG/DTG de l' HDTMA pur

Nous rappelons la formule moléculaire du structurant :



Les courbes ATG/DTG montrent qu'à 300 °C ( le maximum du pic de DTG étant à 266 °C environ), la presque totalité de la masse est consommée.

Les résultats obtenus en spectrométrie de masse et dont nous présentons les courbes les plus significatives dans la figure n°20, ont montré l'évolution essentiellement des rapports  $m/e = 12$ , 15, et 44 représentant respectivement les entités C,  $\text{CH}_3$  et  $\text{N(CH}_3\text{)}_2$ .

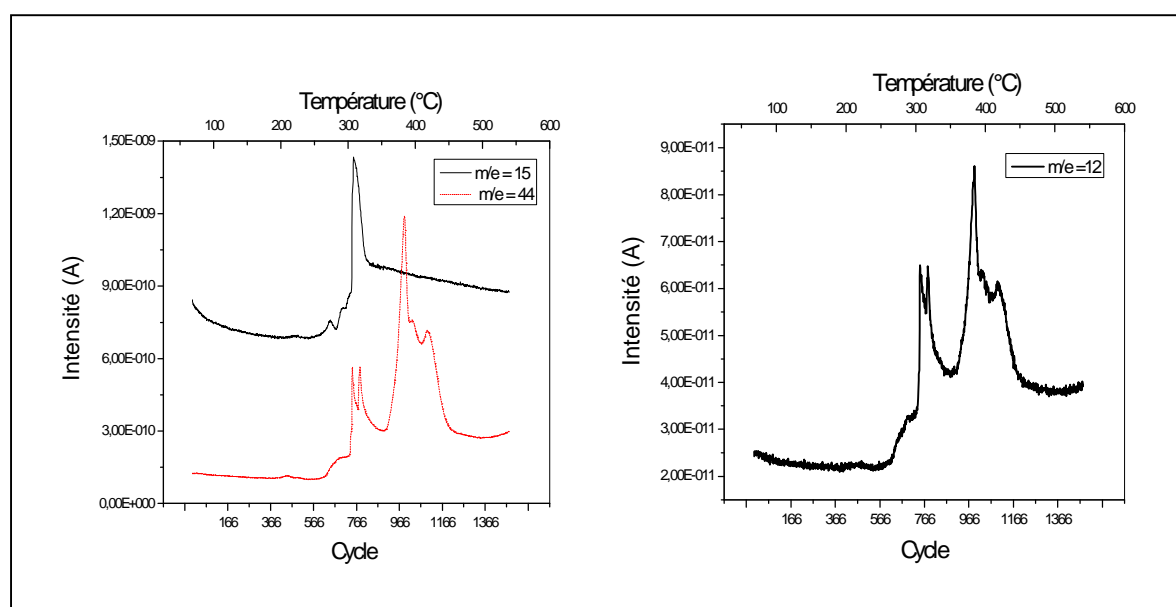


Fig. 20. Étude en spectrométrie de masse du HDTMA pur.

On a pu aisément constater que les espèces prédominantes aux environs de 300°C sont les  $\text{CH}_3$ , par lesquels la molécule se fragmente préférentiellement.

L'espèce de rapport  $m/e = 44$  est prépondérante à température plus élevée, vers 370°C.

Des rapports massiques de 55 et 58 ont été relevés mais à moindre intensité.

Par rapport au comportement thermique du structurant, nous pouvons ainsi étudier la décomposition des matériaux synthétisés.

**IV.1.4.2- Phase (CuP- HDTMA – 6) :**

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique et dérivée (ATG/DTG) sont présentés sur les figures n°21 et 22.

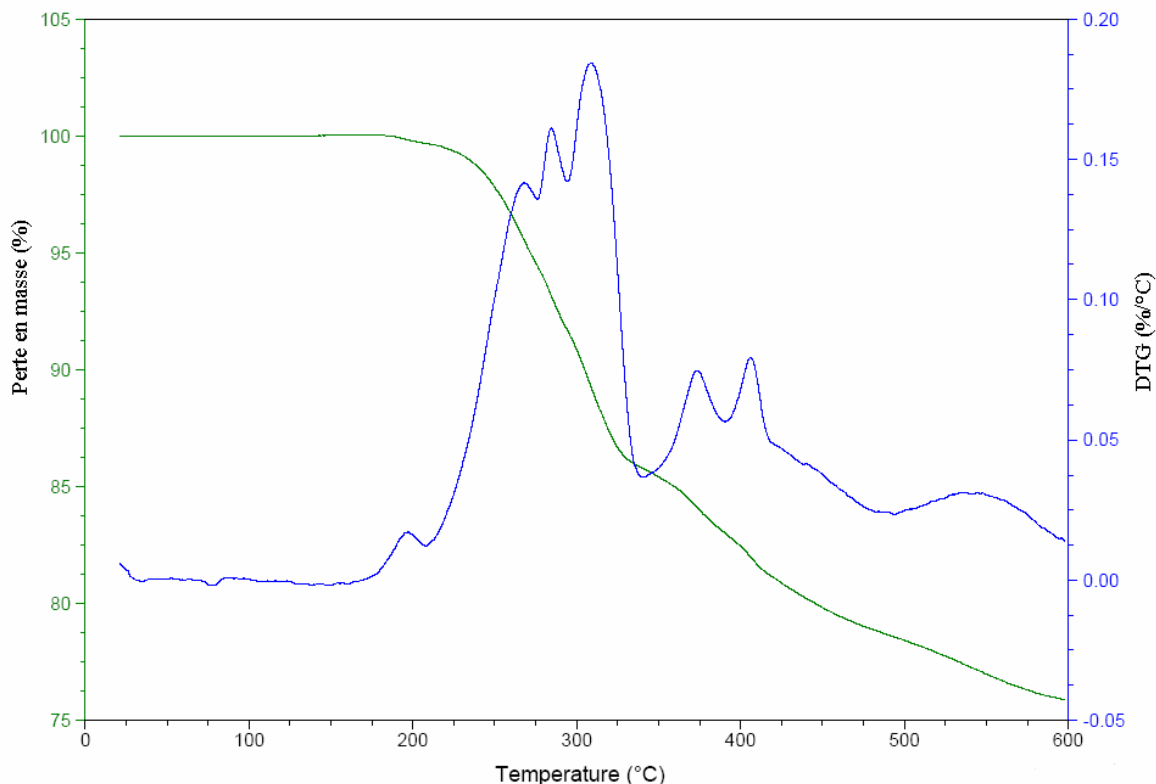


Fig.21. Courbes ATG/DTG de (CuP-HDTMA-6).

Les spectres sont beaucoup plus complexes et différents du cas précédent où le HDTMA pur est libre. Ceci montre que le structurant n'est pas seulement posé en surface du matériau mais qu'il a des interactions avec ce dernier.

La multiplication des pics de DTG montre qu'il y a probablement des molécules de structurant dans des sites différents. Les molécules qui seraient liées par des liaisons de faible intensité (de Van der Waals), partiraient à des températures inférieures à celles qui seraient en forte interaction ou coincées à l'intérieur d'une porosité.

La spectrométrie de masse a révélé que la petite perte en masse de 0,3 % environ, à une température inférieure à 200°C était de l'eau (rapports m/e de 18 et 17).

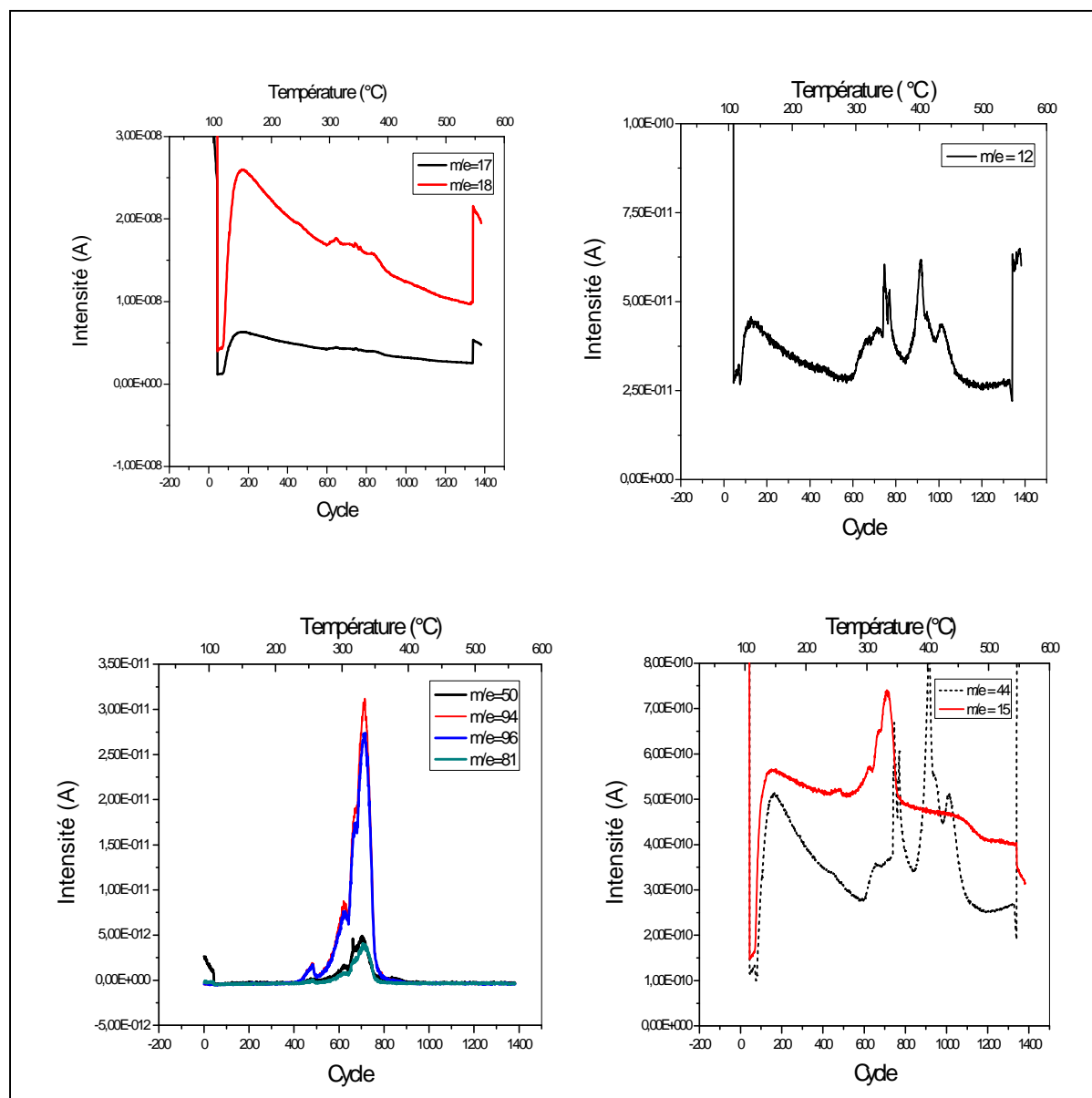


Fig. 22. Courbes de l'analyse en spectrométrie de masse de (CuP- HDTMA – 6).

On retrouve, en plus des rapports 15 et 44 déjà vus précédemment, d'autres comme les rapports 50, 94 ou encore 81 mais en plus faible intensité. Les ruptures du structurant semblent se dérouler différemment.

Afin d'évaluer la force d'interaction entre le structurant et la charpente phosphatée de la phase CuP-HDTMA-6, nous avons traité cette dernière en lui faisant subir une extraction à l'éthanol suivant le protocole précédemment décrit. Les résultats de l'analyse thermique

ont montré que ce traitement a complètement éliminé le structurant. En effet, les courbes ATG/DTG ne présentent plus les pertes qui étaient présentes, aux environs de 300-400°C, dans la phase synthétisée. Les seuls départs qui restent sont attribués à de l'eau (Fig.23). Le pic de DTG aux environs de 500°C est représentatif de l'étape de déshydroxylation.

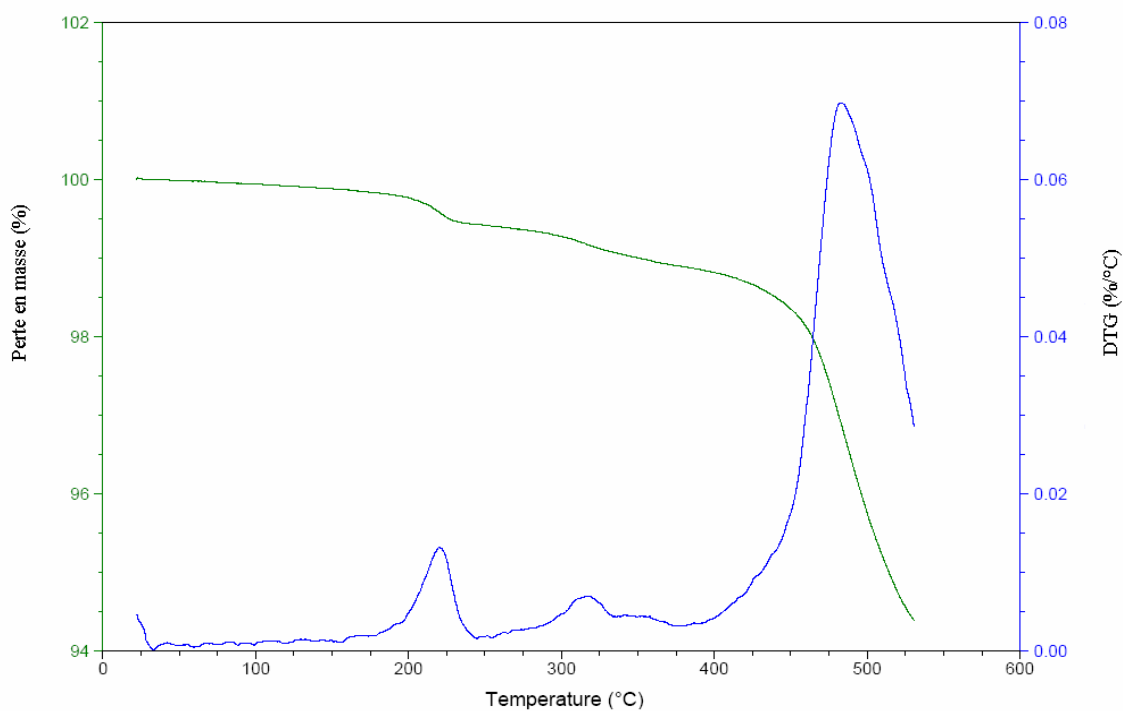


Fig.23. Courbes ATG/DTG de (CuP-HDTMA-6) extrait à l'alcool.

Les résultats de l'étude en spectrométrie de masse confirment ces constatations (Fig.24).

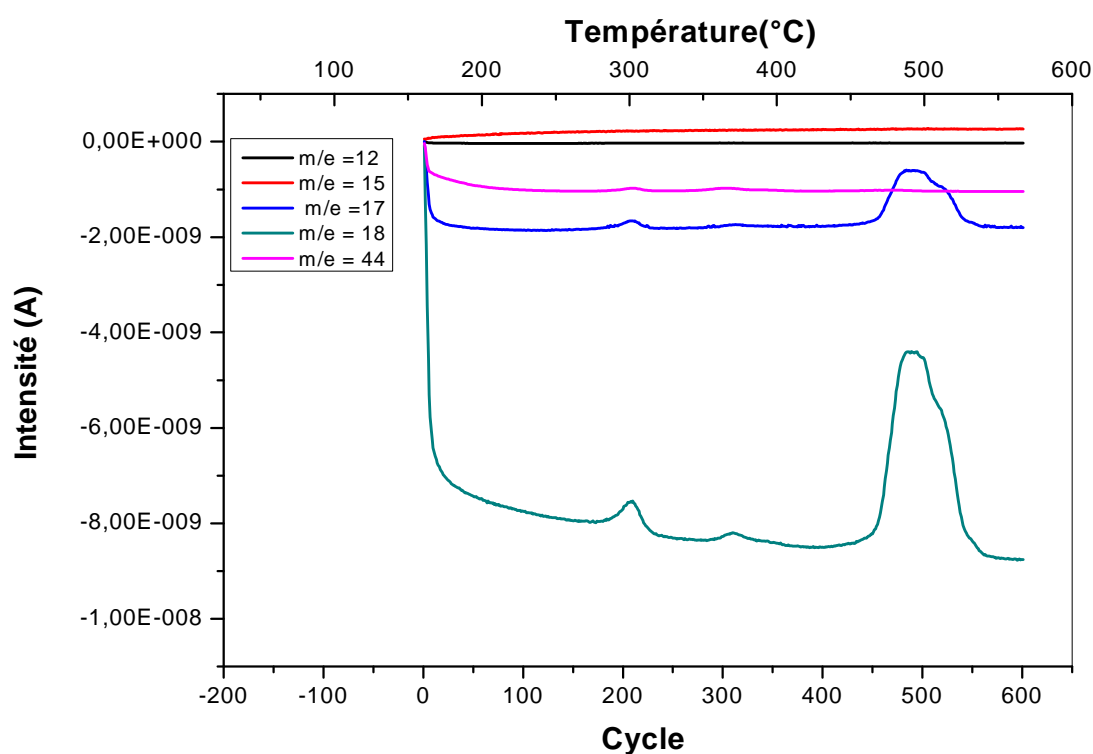


Fig. 24 Courbes de l'analyse en spectrométrie de masse de (CuP- HDTMA – 6) extrait à l'alcool.

Après l'étude de cette phase assez complexe comme nous le verrons plus loin dans les autres caractérisations, les autres sont apparues beaucoup plus simples.

#### IV.1.4.3-Phase (CuP- HDTMA – 8) :

Les courbes d'analyse ATG/DTG de la phase ( CuP- HDTMA – 8) (Fig.25) associées à celles obtenues en spectrométrie de masse (Fig. 26), montrent que la perte en masse d'environ 10,08 % observée entre 270 et 380°C avec un maximum du pic de DTG à 324,60°C, est essentiellement due à un départ d'eau.

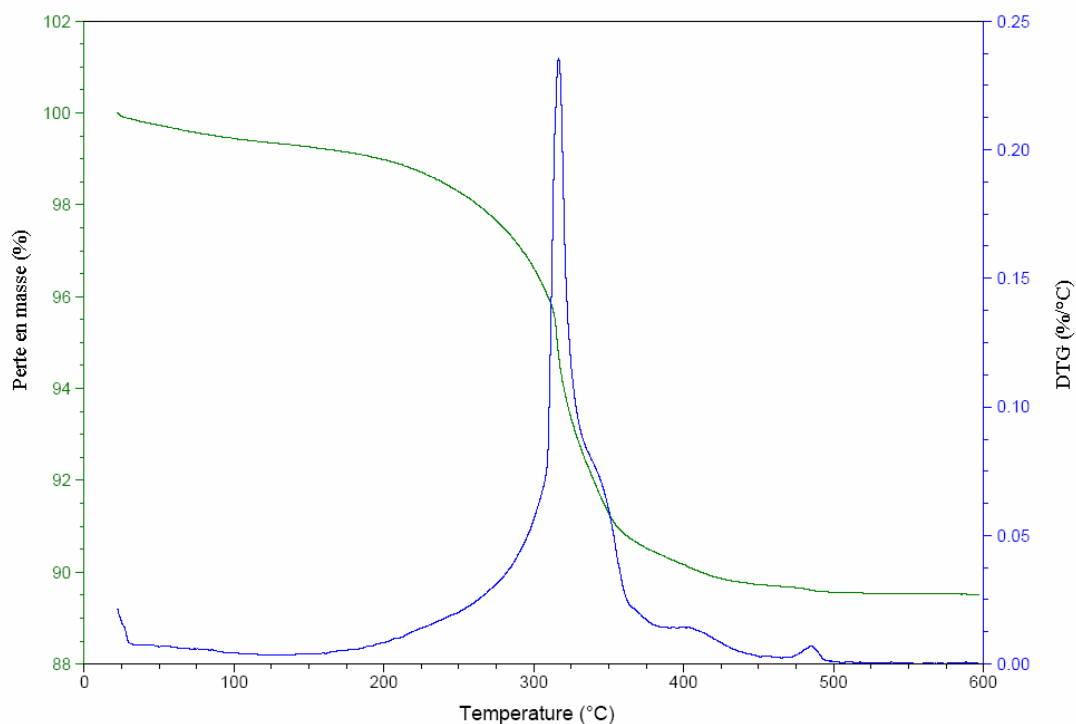


Fig.25. Courbes ATG/DTG de ( CuP- HDTMA – 8)

En effet, d'après les résultats de la spectrométrie de masse, les pics les plus intenses sont ceux de rapports 18 et 17. Le pic 15 est inexistant et le pic 44 très faible.

Ces résultats confirment ceux de l'infra rouge et de l'EDAX.

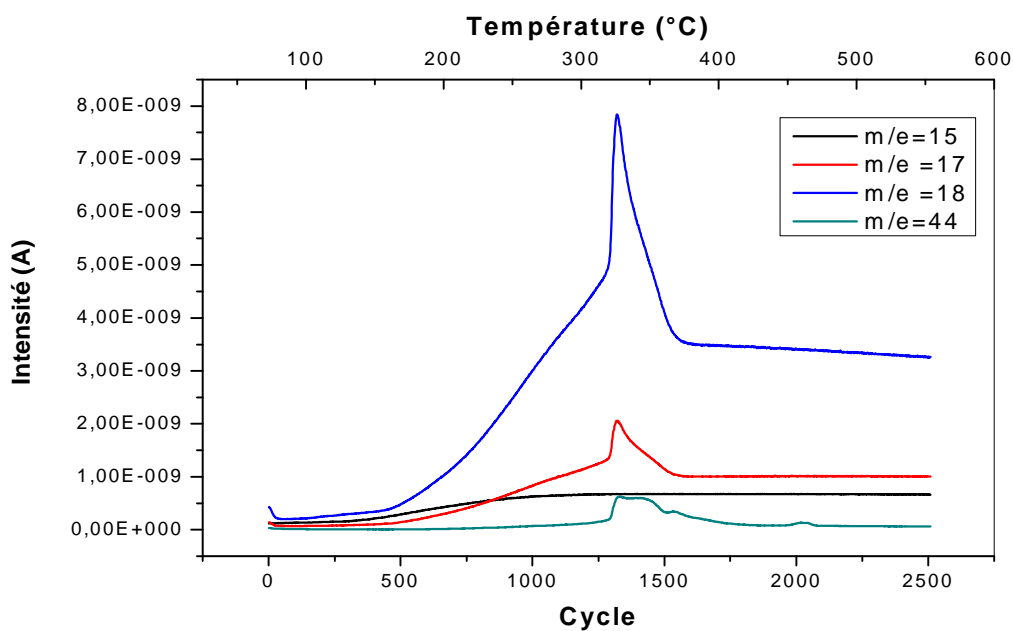


Fig. 26. Courbes de l'analyse en spectrométrie de masse de (CuP- HDTMA – 8).

Une extraction du composé (CuP- HDTMA – 8) à l'alcool a fait disparaître les traces de matière organique (Fig. 27).

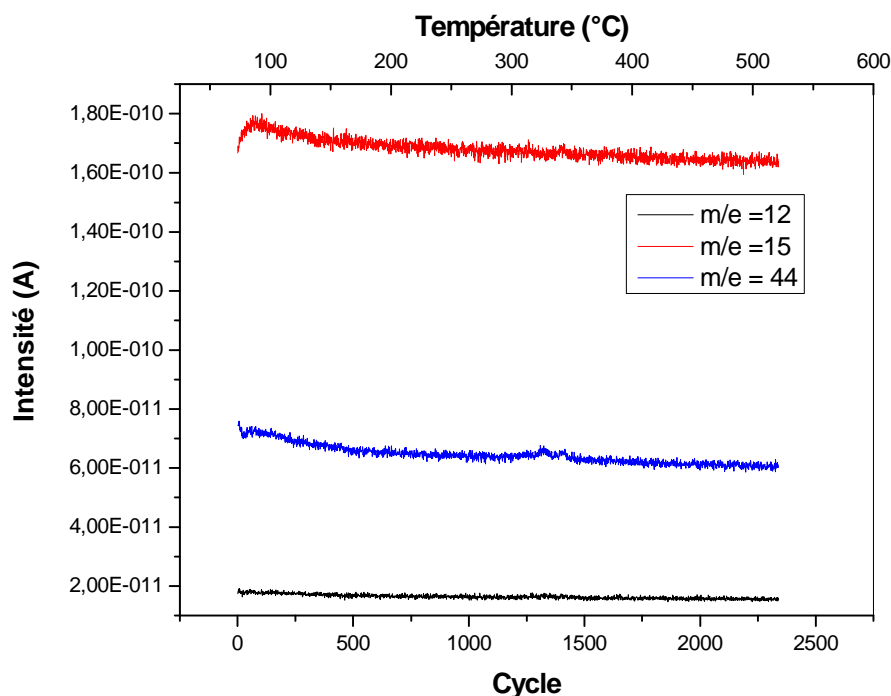


Fig. 27. Etude en spectrométrie de masse de la phase (CuP-HDTMA-8) extraite à l'alcool

#### IV.1.4.4- Phase (CuP- HDTMA – 13) :

Les courbes ATG/DTG de la phase (CuP-HDTMA-13) sont données sur la figure n°28. Les résultats montrent que la phase est stable jusqu'à 550°C environ. Elle ne renferme donc pas de matière facilement volatile (eau d'hydratation ou matière organique).

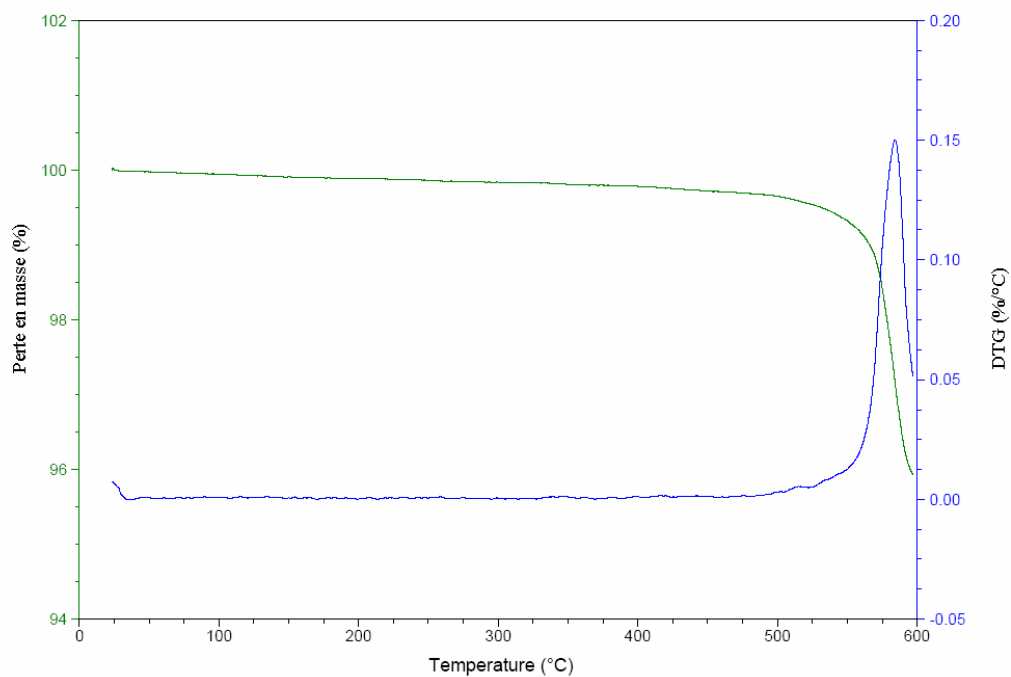


Fig.28.Courbes ATG/DTG de la phase (CuP-HDTMA-13).

L'étude en spectrométrie de masse a montré que la perte en masse représentée par le maximum du pic DTG à 583°C est due à un phénomène de déshydroxylation ( Fig 29).

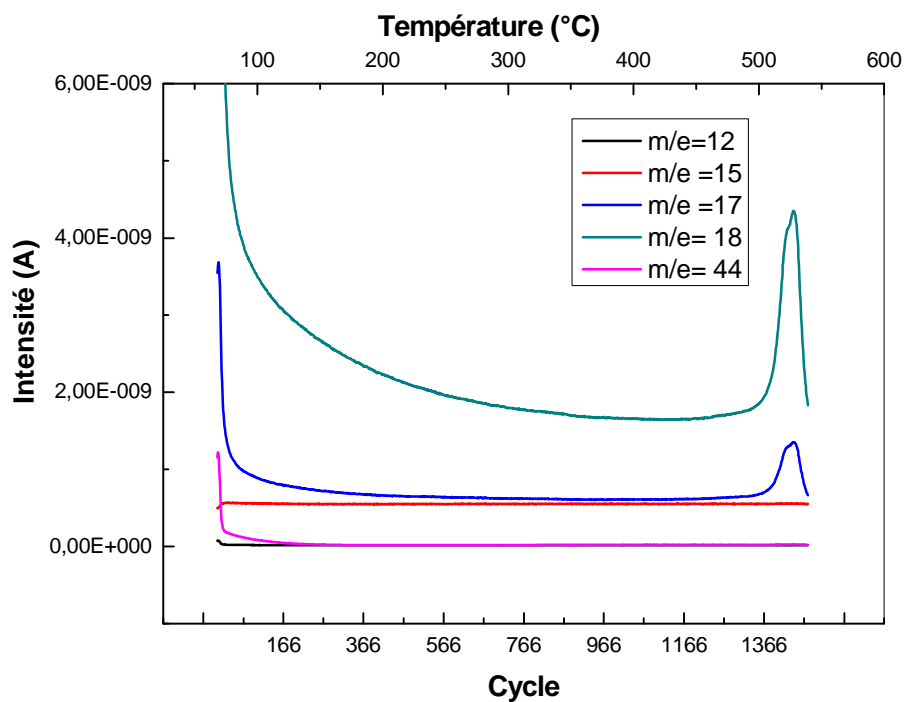


Fig. 29. Etude en spectrométrie de masse de la phase (CuP-HDTMA-13).

**IV.1.4.5- Phase (CuP- HDTMA – 30) :**

Si l'on regarde l'échelle des intensités du courant de spectrométrie de masse, la plus grande partie des pertes en masse sont celles de l'eau d'hydratation ou de phénomènes de déshydroxylation.

Dans cette phase également, il existe donc très peu de matière organique mais l'eau y est fortement adsorbée, signe d'une porosité ou de la présence de sites hydrophiles.

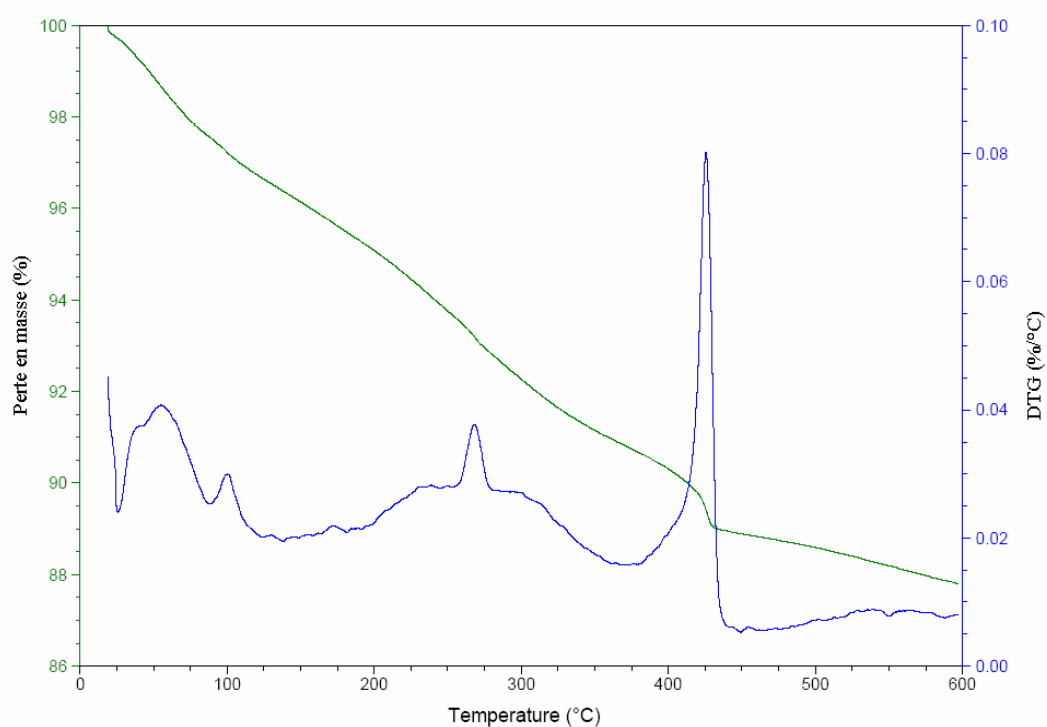


Fig.30. Courbes ATG/DTG de la phase (CuP- HDTMA– 30)

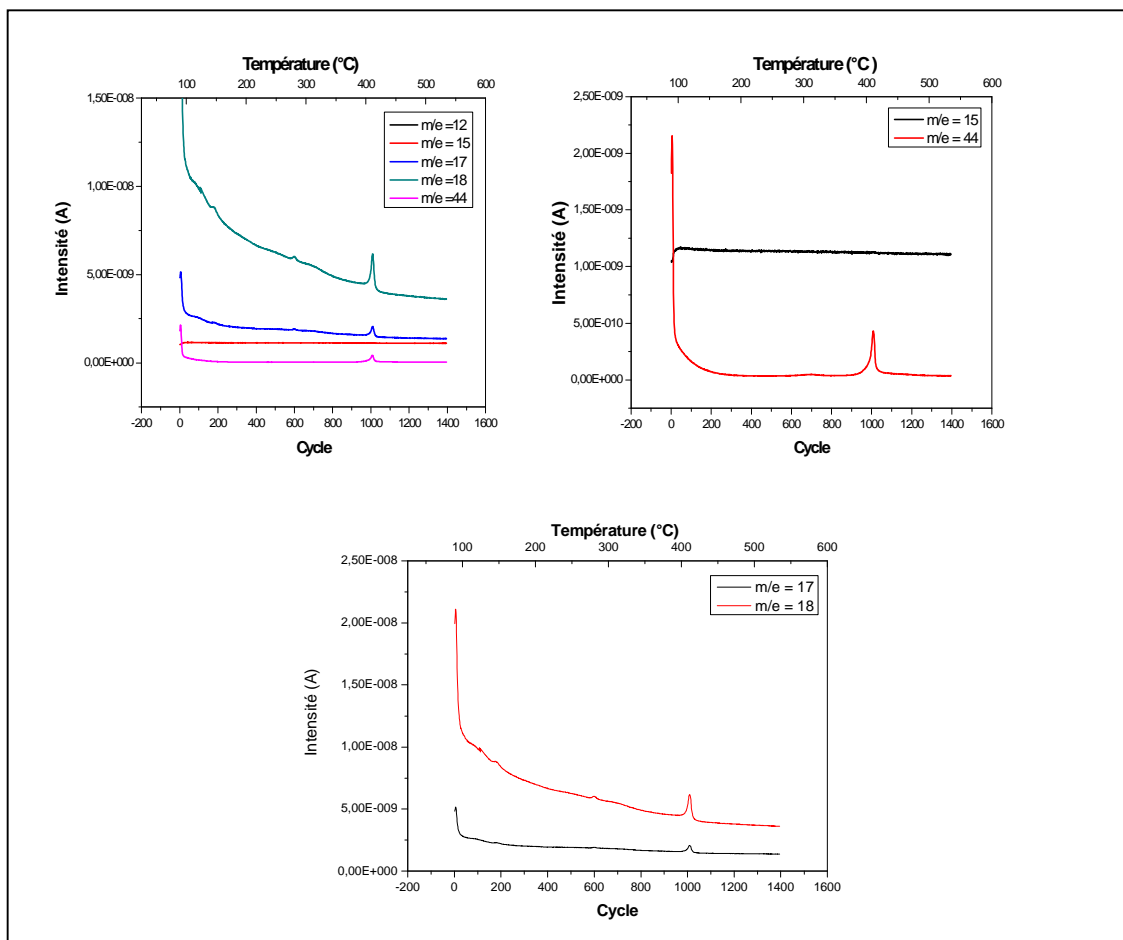


Fig. 31. Etude en spectrométrie de masse de la phase (CuP-HDTMA-30)

#### IV.1.4.6- Phase (CuP- HDTMA – 32) :

La phase (CuP- HDTMA – 32) se présente sous le même aspect que la (CuP- HDTMA – 30), avec la même couleur d'un bleu turquoise intense.

Elles présentent pourtant des différences de structure.

Un pic très fin et intense en DTG (Fig.32), avec un maximum aux environs de 167°C a pu être attribué avec certitude à un départ d'eau grâce à l'analyse par spectrométrie de masse (Fig.33).

A une température un peu plus élevée (230°C), une légère bande, large et peu intense, est caractérisée par un rapport m/e de 44.

Ce qu'il faut remarquer dans cette dernière phase c'est que toute la perte en masse s'effectue avant 250°C (Fig.32), ce qui nous a permis par la suite de bien la dégazer afin de libérer toute sa porosité éventuelle sans détruire sa charpente.

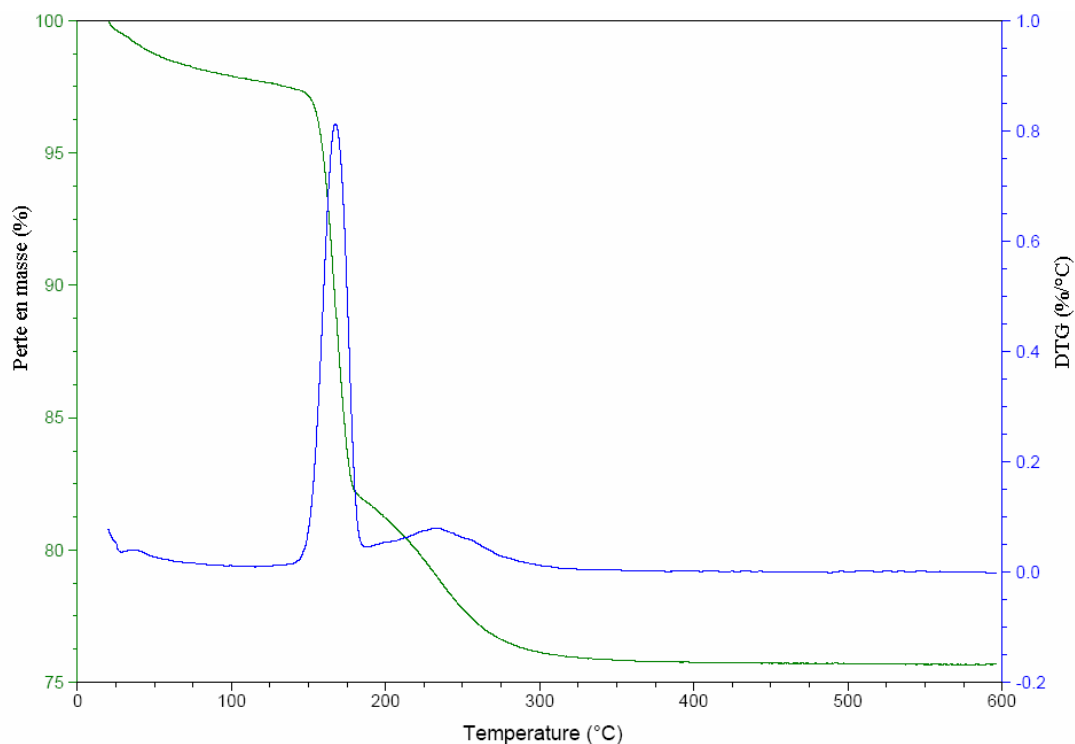


Fig.32. Courbes ATG/DTG de la phase (CuP-HDTMA-32).

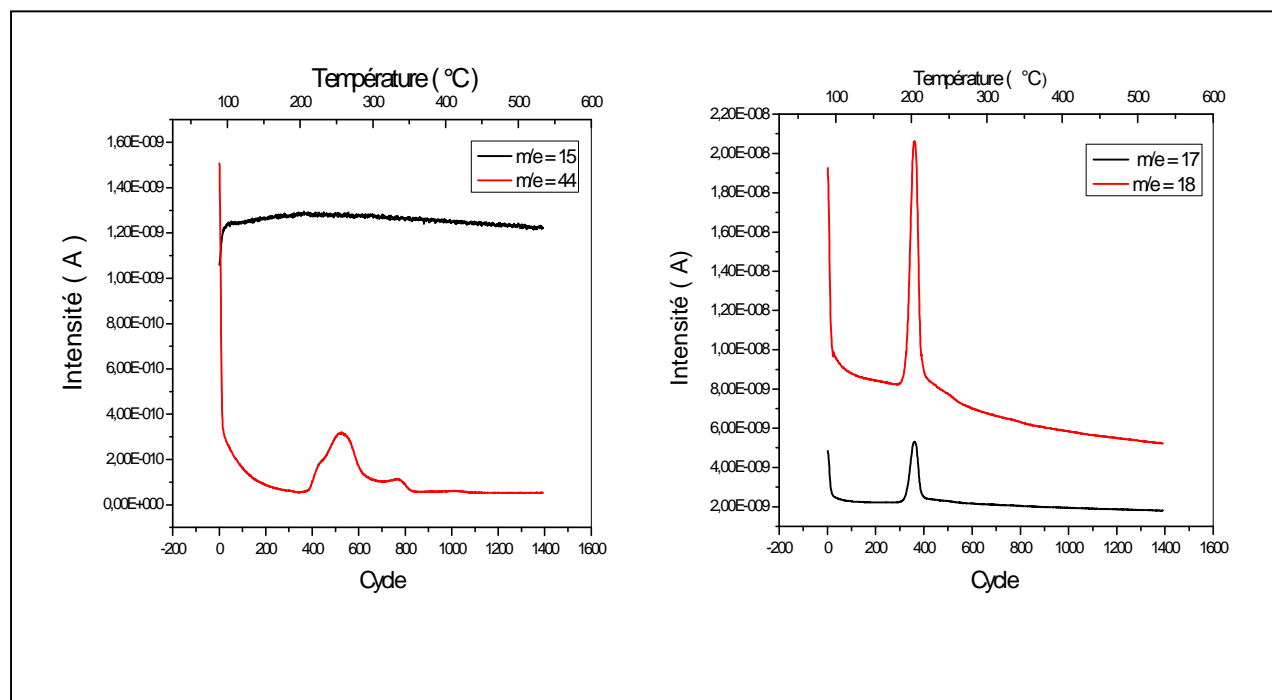


Fig. 33. Etude en spectrométrie de masse de la phase ( CuP- HDTMA – 32).

**IV.1.4.7- Phase (CuP- HDTMA -51) :**

Dans la phase ( CuP- HDTMA – 51), la présence d'une certaine quantité de structurant a été mise en évidence aux environs de 330°C (Fig. 34) sous la forme du rapport m/e égal à 44 . Son intensité est très faible, au vu de l'étude en spectrométrie de masse (Fig.35), comparativement à celle observée avec le matériau ( CuP- HDTMA – 6). Cette légère présence du surfactant avait déjà été rapportée par l'étude en spectroscopie IRTF.

Un départ plus important, à une température proche de 500°C s'est avéré être une déhydroxylation que nous avons retrouvée pratiquement dans tous nos matériaux.

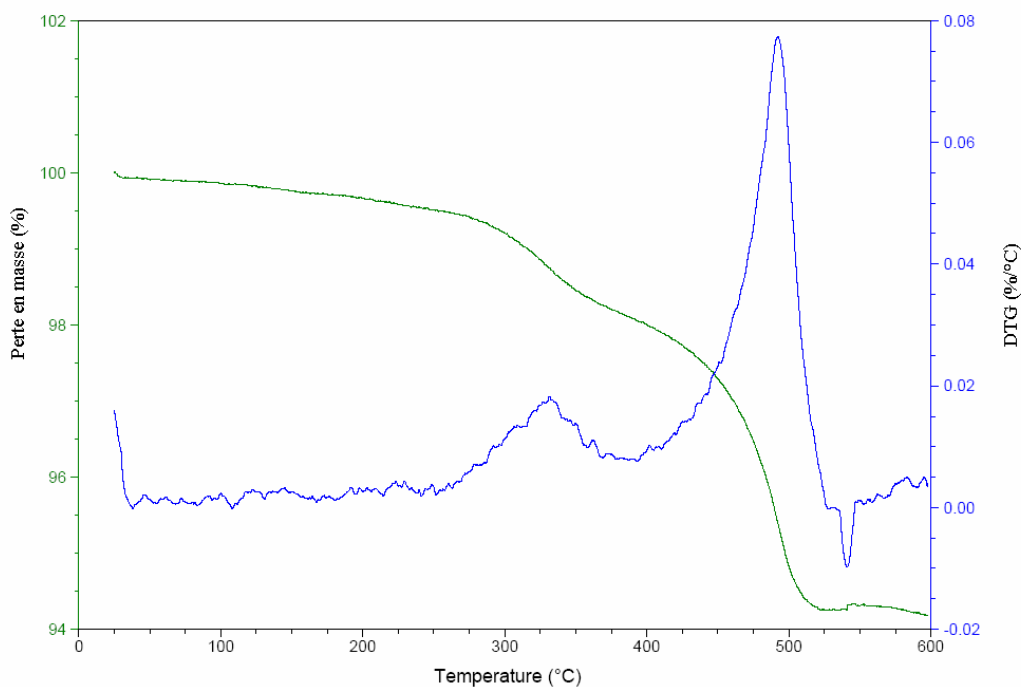


Fig.34. Courbes ATG/DTG de (CuP-HDTMA-51).

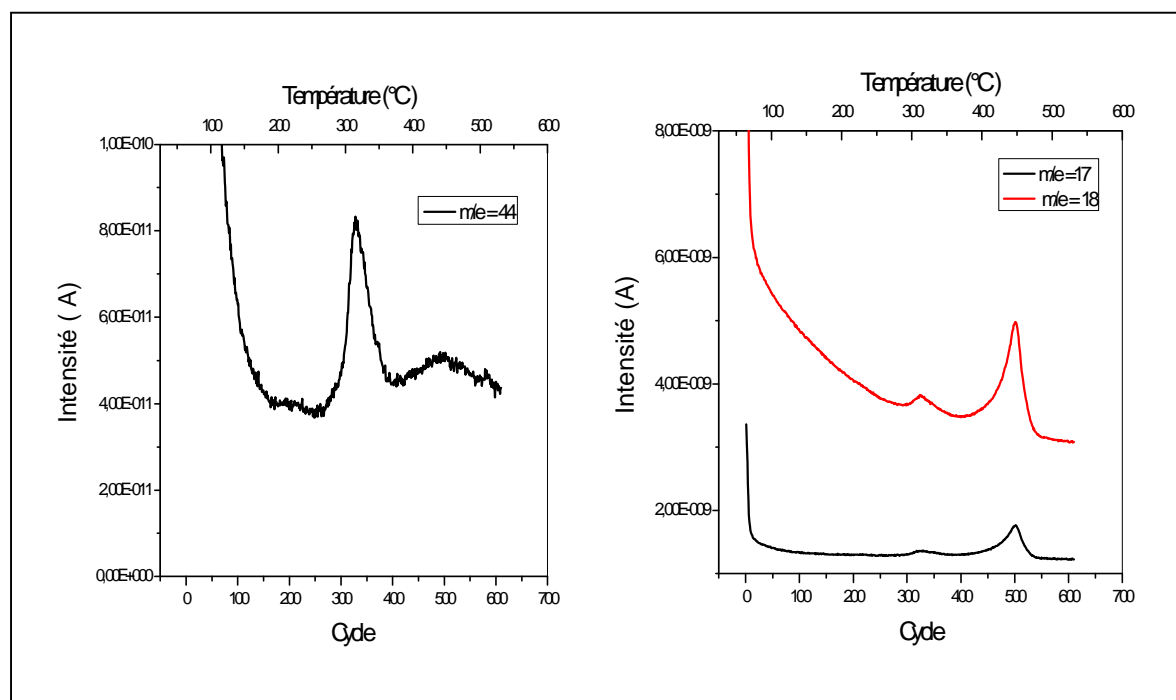


Fig. 35. Etude en spectrométrie de masse de la phase de ( CuP- HDTMA – 51).

Toute cette étude du comportement thermique des différentes phases synthétisées a pu montrer que, comparativement à toutes les autres phases synthétisées, la phase (CuP-HDTMA- 6) est celle qui sort du lot, de par ses divergences et sa complexité.

Nous avons pu constater que même pour la fragmentation en spectrométrie de masse, la masse 15 qui était la plus favorable dans la phase (CuP-HDTMA- 6) est inexistante dans les autres.

#### **IV.1.5- CARACTERISATION TEXTURALE :**

Les matériaux adsorbants sont généralement soit poreux, soit dotés d'une surface réactive. Leur texture est représentée par leur surface spécifique, leur volume poreux et la forme des pores.

La surface spécifique (rapportée à la masse de solide) regroupe la surface géométrique des grains (qui dépend de la répartition granulométrique et de leur forme) et la surface développée par la paroi des pores.

Dans le cas des composés poreux, ils peuvent confiner des molécules d'adsorbat à condition que d'une part les dimensions de leurs pores soient suffisantes pour l'adsorbat en question mais d'autre part que ce dernier puisse être attiré vers la surface du substrat.

Nous avons donc tenté d'évaluer la porosité et la surface spécifique de nos échantillons par la méthode dite « BET » décrite dans le chapitre III.

#### IV.1.5.1- Phase (CuP- HDTMA – 6) :

L'isotherme d'adsorption-désorption de la phase (CuP-HDTMA-6) a été particulièrement difficile à obtenir (Fig. 36).

Le dégazage a été pénible à cause de la présence d'une grande quantité de surfactant qui risquait de détériorer l'appareillage.

L'analyse a montré une surface spécifique relativement faible, vraisemblablement à cause d'un encombrement par les molécules de surfactant.

Selon la classification de l'IUPAC, l'isotherme d'adsorption se rapproche beaucoup plus du type II que du type IV. En effet, le palier entre les pressions relatives 0,8 et 1 n'est pas observé. L'allure de la courbe se présente comme si l'adsorption se faisait d'abord en monocouche suivie de multicouches.

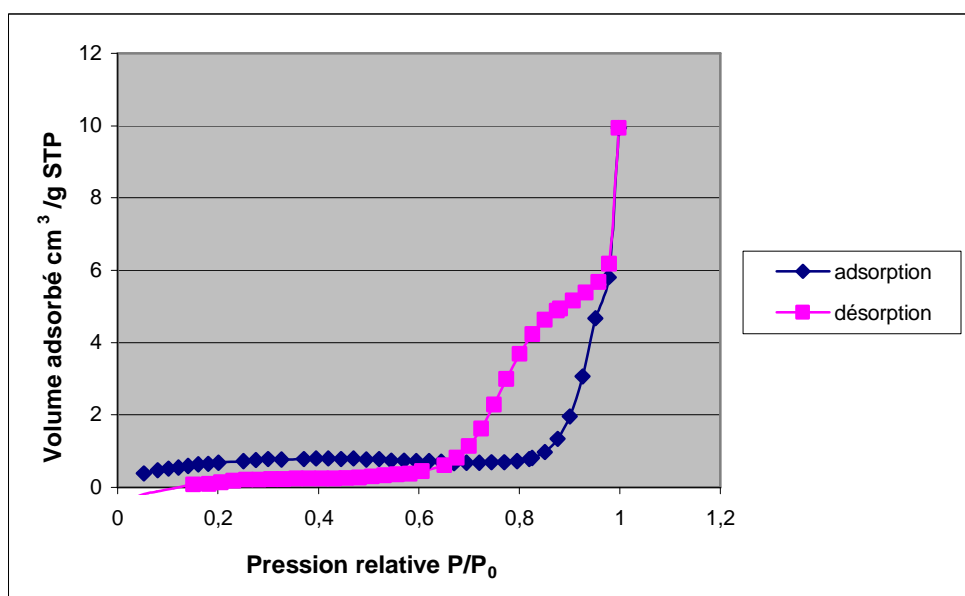


Fig.36. Isotherme d'adsorption -désorption d'azote à 77 K de (CuP- HDTMA – 6).

En désorption, l'isotherme présente une inflexion correspondant à une condensation capillaire caractéristique des matériaux mésoporeux.

La boucle d'hystérésis est plus proche du type H2 qui, d'après cette même classification, pourrait traduire une distribution de taille des pores assez large avec un effet de réseaux (blocage des pores).

La distribution de la taille des pores est représentée sur la figure n° 37. Elle montre bien que la distribution est assez large avec un maximum aux environs de 8nm.

Cette distribution a été calculée à partir de la branche de désorption de l'isotherme, par la méthode de BJH.

Le tableau n° 11 donne le détail des caractéristiques texturales de cette phase.

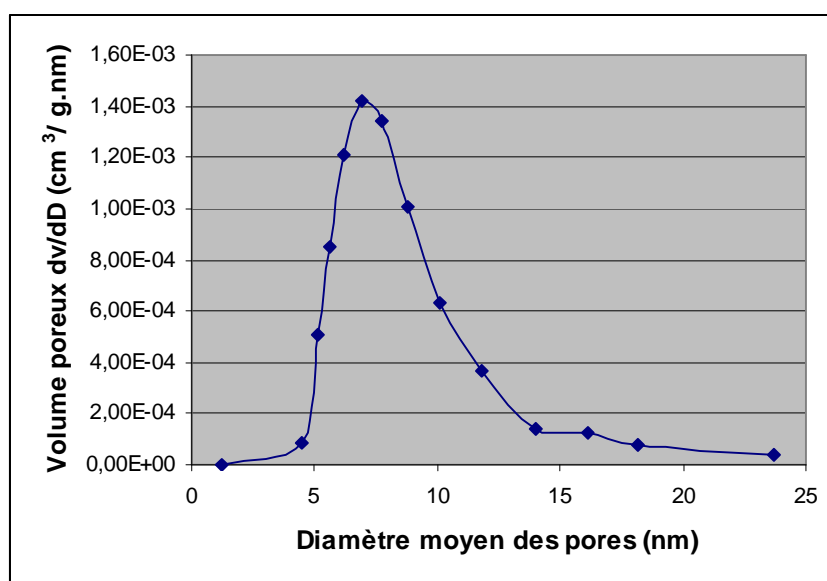


Fig.37.Diamètre moyen des pores de (CuP-HDTMA-6).

**Tableau n° 11** : Caractéristiques texturales de (CuP-HDTMA-6)

Surface spécifique à un point à $P/P_0 = 0.25074877$	2,3798 m <sup>2</sup> /g
Surface spécifique accumulée (désorption BJH) des pores entre 1.000000 et 30.000000 nm de diamètre	3,8494 m <sup>2</sup> /g
Volume poreux d'adsorption des pores inférieurs à 88.2945 nm de diamètre à $P/P_0 = 0.97775331$	0,008986 cm <sup>3</sup> /g
Volume poreux accumulé (désorption BJH) des pores entre 1.000000 et 30.000000 nm de diamètre	0,008001 cm <sup>3</sup> /g
Diamètre moyen des pores (désorption BJH) (4 V/A) :	8,3141 nm

Afin de tester la stabilité du matériau, nous avons réalisé une extraction à l'éthanol, qui est l'une des techniques utilisées pour enlever le surfactant.

Le matériau obtenu a donné une isotherme présentant une désorption sans boucle d'hystérésis (Fig. 38). La mésoporosité a donc très fortement diminué.

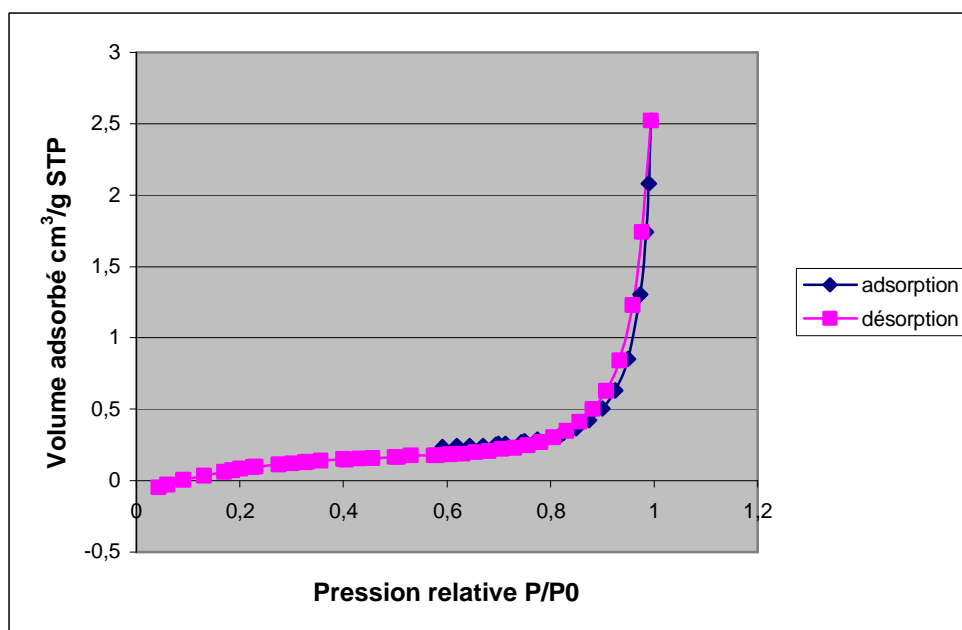


Fig.38. Isotherme d'adsorption -désorption d'azote à 77 K de (CuP-HDTMA-6) extrait à l'alcool.

Le tableau n° 12 qui fait un récapitulatif de cette étude texturale, montre que ce lavage par l'éthanol, qui a effectivement éliminé le structurant comme nous l'avons constaté par

l'analyse thermique, a également diminué la surface spécifique et le volume de gaz adsorbé.

**Tableau n° 12 :** Caractéristiques de (CuP-HDTMA-6) (après extraction à l'alcool)

Surface spécifique à un point à $P/P_o = 0.59147372$	0,4200 m <sup>2</sup> /g
Surface spécifique accumulée (désorption BJH) des pores entre 1.000000 et 30.000000 nm de diamètre	0,5701 m <sup>2</sup> /g
Volume poreux d'adsorption des pores inférieurs à 75.1595 nm de diamètre à $P/P_o = 0.97375080$	0,002019 cm <sup>3</sup> /g
Volume poreux accumulé (désorption BJH) des pores entre 1.000000 et 30.000000 nm de diamètre	0,001082 cm <sup>3</sup> /g
Diamètre moyen des pores (désorption BJH) (4 V/A) :	7,5888 nm

#### **IV.1.5.2- Phase (CuP- HDTMA – 8) :**

Les figures n° 39 et 40 présentent respectivement l'isotherme d'adsorption- désorption d'azote à 77K de la phase (CuP-HDTMA-8) et celle de la phase extraite à l'éthanol.

Ces isothermes sont également de type II et présentent une inflexion entre les pressions relatives de 0,4 et 0,8 nm, correspondant à une condensation capillaire lente. La désorption s'effectue plus lentement que dans le cas du composé (CuP-HDTMA-6).

La boucle d'hystérésis est également plus proche de celles de type H2.

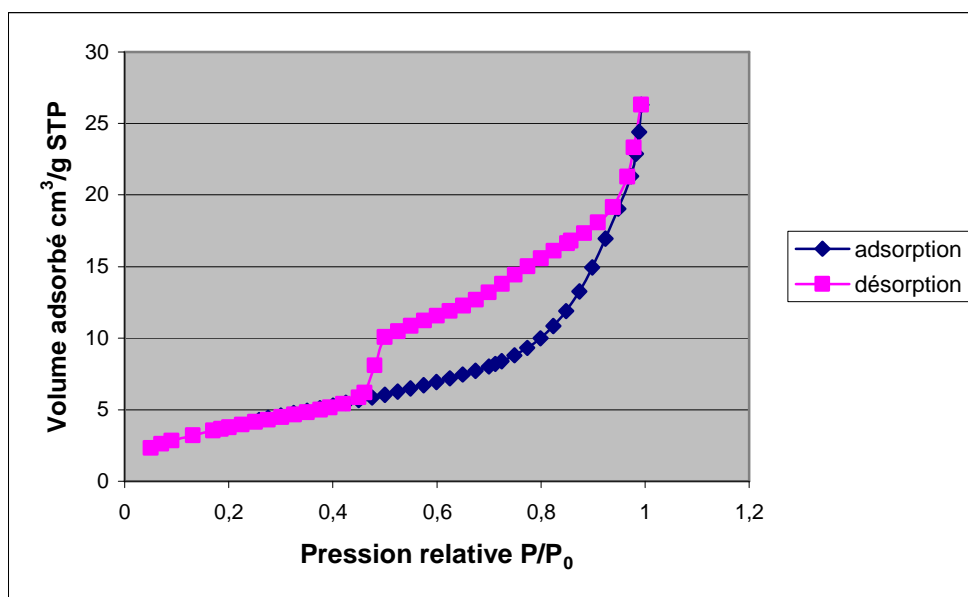


Fig.39. Isotherme d'adsorption -désorption d'azote à 77 K sur la phase (CuP- HDTMA – 8).

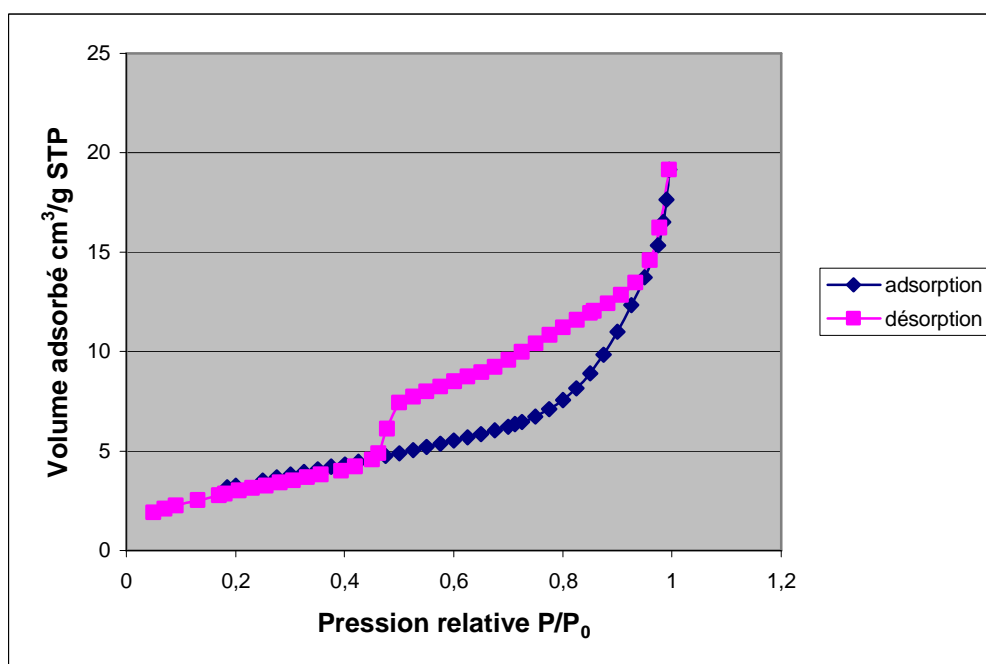


Fig.40. Isotherme d'adsorption -désorption d'azote à 77 K sur la phase (CuP- HDTMA – 8) après extraction par l'éthanol

La figure n° 41 qui illustre la distribution de la taille des pores, montre une première répartition étroite des diamètres des pores, avec un maximum de pores de diamètres 3,4 nm mais également des pores ayant des diamètres plus larges (entre 5 et 10 nm).

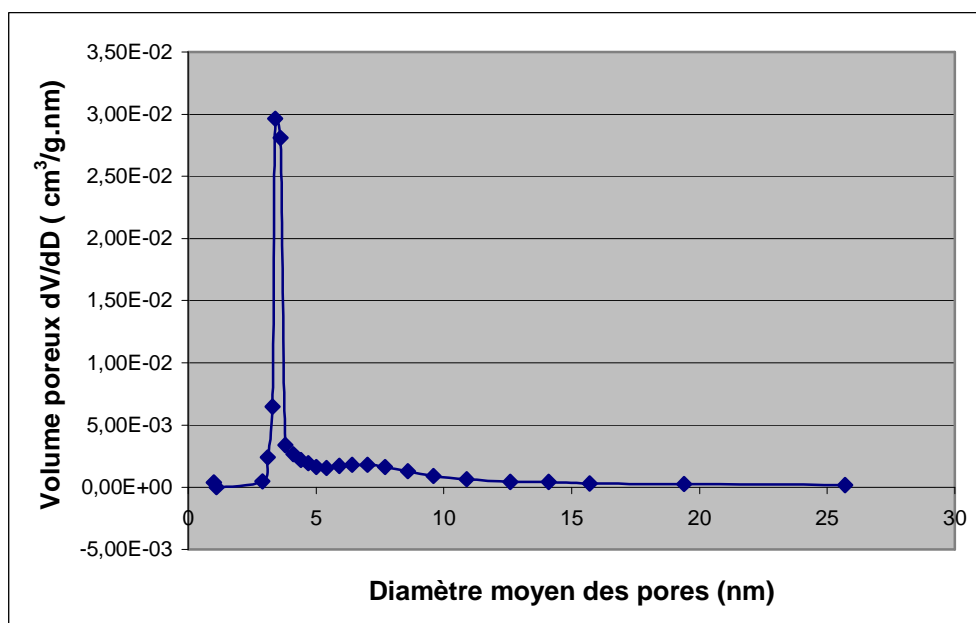


Fig.41. Diamètre moyen des pores de (CuP- HDTMA – 8).

Dans les tableaux qui suivent, les données de l'analyse texturale montrent que le volume adsorbé et la surface spécifique sont nettement plus élevés que dans le cas de la phase (CuP- HDTMA – 6).

**Tableau n° 13 :** Caractéristiques texturales de (CuP-HDTMA-8)

Surface spécifique à un point à $P/P_o = 0.25875086$	13,8786 m <sup>2</sup> /g
Surface spécifique accumulée (désorption BJH) des pores entre 1.000000 et 30.000000 nm de diamètre	22,3578 m <sup>2</sup> /g
Volume poreux d'adsorption des pores inférieurs à 73.5223 nm de diamètre à $P/P_o = 0.97314925$	0,032988 cm <sup>3</sup> /g
Volume poreux accumulé (désorption BJH) des pores entre 1.000000 et 30.000000 nm de diamètre	0,028827 cm <sup>3</sup> /g
Diamètre moyen des pores (désorption BJH) ( 4 V/A)	5,1574 nm

**Tableau n° 14 :** Caractéristiques de (CuP-HDTMA-8) (après extraction à l'alcool)

Surface spécifique à un point à $P/P_0 = 0.25040644$	11,4806 m <sup>2</sup> /g
Surface spécifique accumulée (désorption BJH) des pores entre 1.000000 et 30.000000 nm de diamètre	15,9227 m <sup>2</sup> /g
Volume poreux d'adsorption des pores inférieurs à 75.1595 nm de diamètre à $P/P_0 = 0.97472368$	0,023743cm <sup>3</sup> /g
Volume poreux accumulé (désorption BJH) des pores entre 1.000000 et 30.000000 nm de diamètre	0,020193 cm <sup>3</sup> /g
Diamètre moyen des pores (désorption BJH) (4 V/A)	5,0728 nm

On peut constater également que la phase synthétisée et celle extraite à l'alcool ne sont pas très différentes, contrairement à la phase (CuP- HDTMA – 6). Ce résultat n'est pas surprenant vu que la phase (CuP- HDTMA – 8) ne renferme pas de surfactant.

#### **IV.1.5.3- Phase (CuP- HDTMA – 30) :**

L'allure de l'isotherme de la phase (CuP- HDTMA –30) (Fig.42) est différente de celles des matériaux précédents dans la mesure où il n'y a pas de phénomène de condensation capillaire.

La forme de la courbe d'adsorption est en exponentielle et pourrait interpréter ici également une adsorption en multicouches.

La distribution de la taille des pores est vraiment très inhomogène (Fig.43).

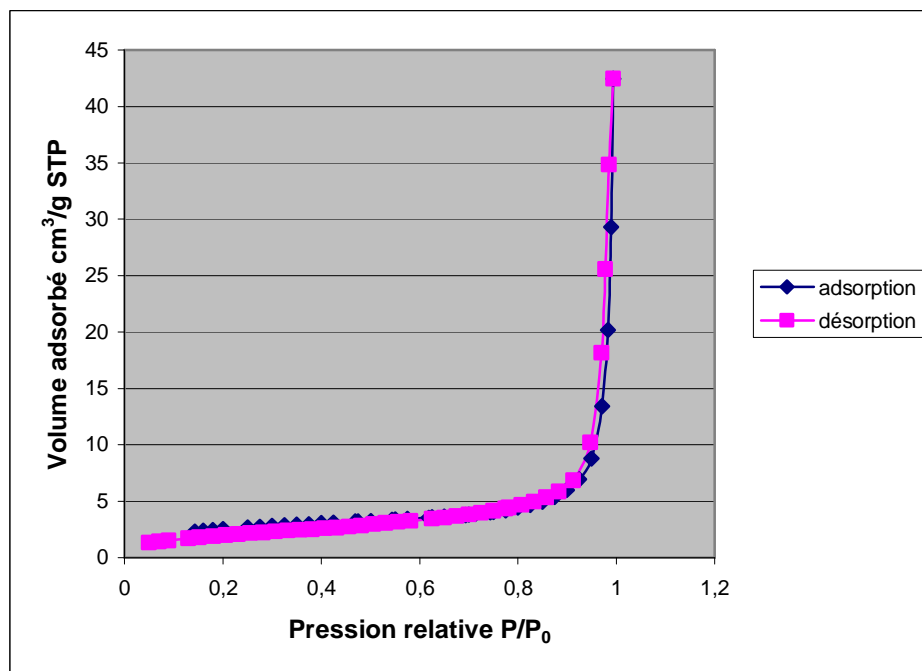


Fig.42. Isotherme d'adsorption désorption d'azote à 77 K sur la phase (CuP-HDTMA -30).

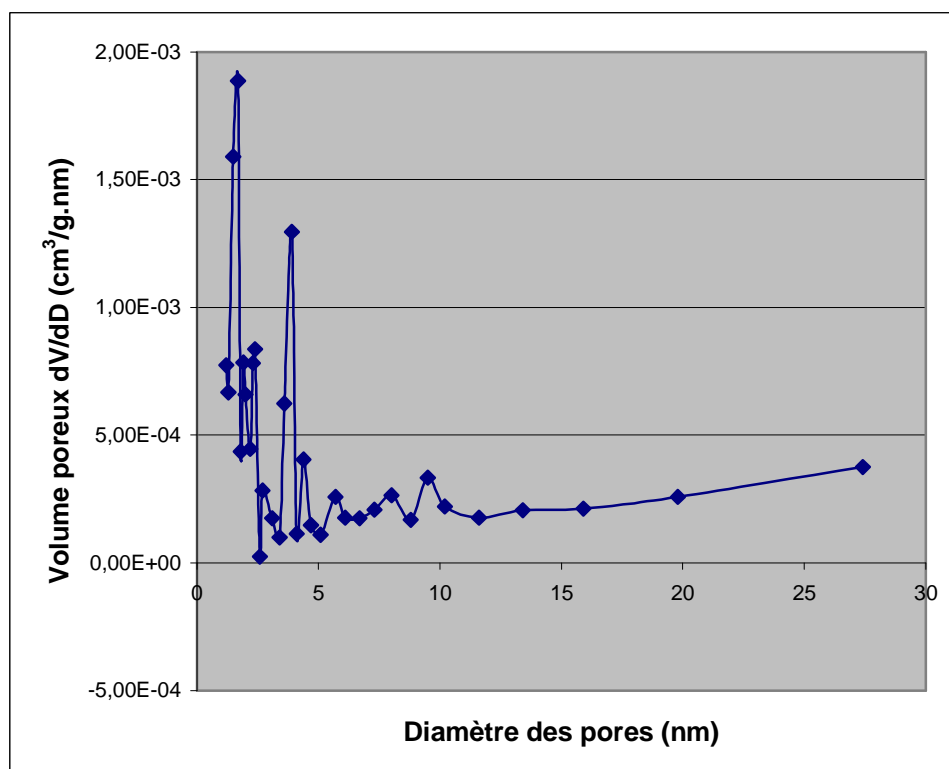


Fig.43. Diamètre moyen des pores de (CuP-HDTMA-30).

Les données texturales de cette phase sont rassemblées ci- dessous.

**Tableau n° 15** : Caractéristiques texturales de (CuP-HDTMA-30)

Surface spécifique à un point à $P/P_o = 0.25029163$	8,7658 m <sup>2</sup> /g
Surface spécifique accumulée (désorption BJH) des pores entre 1.000000 et 30.000000 nm de diamètre	5,8887 m <sup>2</sup> /g
Volume poreux d'adsorption des pores inférieurs à 69.8767 nm de diamètre à $P/P_o = 0.97170589$	0,020746 cm <sup>3</sup> /g
Volume poreux accumulé (désorption BJH) des pores entre 1.000000 et 30.000000 nm de diamètre	0,011787 cm <sup>3</sup> /g
Diamètre moyen des pores (désorption BJH) (4 V/A) :	8,0066 nm

#### **IV.1.5.4- Phase (CuP- HDTMA– 32) :**

La phase (CuP- HDTMA – 32) est celle qui a présenté le volume adsorbé le plus élevé.

L'isotherme d'adsorption- désorption est présentée sur la figure n° 44.

Elle est de type IV (fig.44) avec une boucle d'hystérésis qui se rapproche du type H2 mais contrairement aux autres phases, la condensation capillaire ne s'effectue qu'à partir de la pression relative de 0,8. Dans cette phase, la distribution de la taille des pores est vraiment très étroite et uniforme (ce qui normalement caractérise le type H4) et centrée à 3,7 nm (Fig.45).

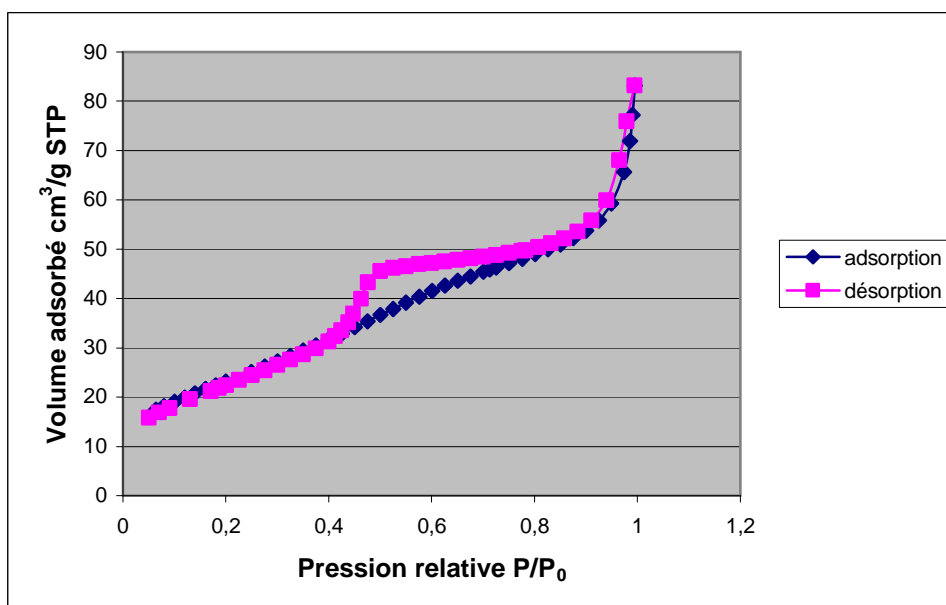


Fig.44. Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77 K de (CuP-HDTMA-32).

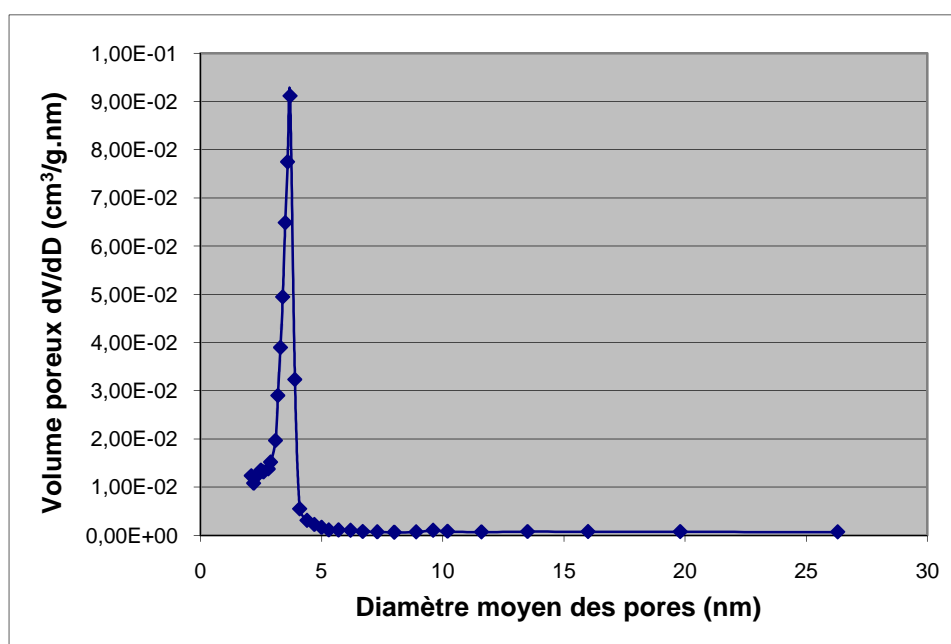


Fig.45. Diamètre moyen des pores de (CuP-HDTMA-32).

Le tableau suivant présente les résultats de la caractérisation texturale

**Tableau n° 16** : Caractéristiques texturales de (CuP-HDTMA-32)

Surface spécifique à un point à $P/P_o = 0.24969638$	82,0899 m <sup>2</sup> /g
Surface spécifique accumulée (désorption BJH) des pores entre 1.000000 et 30.000000 nm de diamètre	98,1484 m <sup>2</sup> /g
Volume poreux d'adsorption des pores inférieurs à 74.9260 nm de diamètre à $P/P_o = 0.97366667$	0,101576 cm <sup>3</sup> /g
Volume poreux accumulé (désorption BJH) des pores entre 1.000000 et 30.000000 nm de diamètre	0,091949 cm <sup>3</sup> /g
Diamètre moyen des pores (désorption BJH) ( 4 V/A) :	3,7473 nm

#### **IV.1.6. -SPECTROPHOTOMETRIE UV-VISIBLE-PROCHE-INFRAROUGE :**

Les spectres de réflectance UV-Visible-proche IR ont été tracés à température ambiante, en balayant les longueurs d'onde dans les trois domaines. L'attribution est basée sur les données de la littérature ( Pappalardo, 1961), ( Kapustyanik et Morchak, 2000).

Le spectre de la phase( CuP-HDTMA-6 ) est présenté dans la figure n°46.

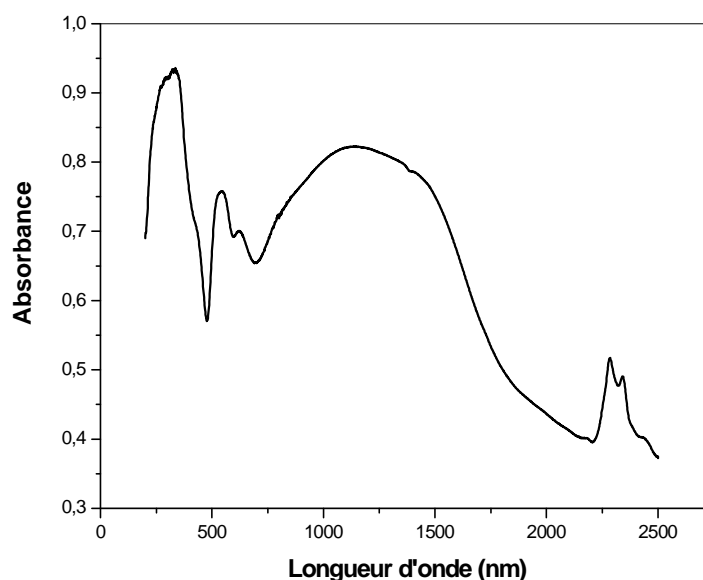


Fig. 46. Spectre de réflectance UV-Visible-proche IR de la phase (CuP-HDTMA-6).

On observe dans le proche IR une bande large et intense couvrant les longueurs d'onde  $\lambda$  de 1000 à 1800 nm et centrée sur 1250 nm environ qui pourrait être attribuée essentiellement à une transition intra-atomique d-d relative aux cations  $\text{Cu}^{2+}$  en site tétraédrique Td.

Les bandes d'absorption observées à 2344 et 2456 nm ne sont probablement pas dues à des transitions d-d mais à des harmoniques des fréquences des groupements phosphates que nous avons retrouvés dans l'étude en spectroscopie Infra rouge.

Les absorptions à 333, 539 et 628 nm pourraient correspondre à des transferts de charge Ligand-Métal.

On rappelle que l'état fondamental électronique du cuivre Cu (II) dans un champ octaédrique est  $(t_{2g})^6 (e_g)^3$  et dans un champ tétraédrique,  $(e_g)^4 (t_{2g})^5$ .

Cependant, le cation  $\text{Cu}^{++}$  subit l'effet Jahn Teller, avec les contraintes électroniques et stériques qui lui sont associées. Cet effet se traduit par une variation des propriétés structurales. Il s'exprime fortement en site octaédrique et a pour conséquence, outre la distorsion des octaèdres, la déstabilisation des orbitales.

Les niveaux d'énergie peuvent se scinder (aussi bien l'état fondamental que l'état excité) et multiplier ainsi les transitions électroniques.

L'extraction à l'alcool du composé (CuP-HDTMA-6) semble avoir gardé la structure tétraédrique du composé. On retrouve les mêmes bandes dans le proche infra rouge mais le nombre des bandes de transfert de charge a diminué (Fig.47).

On retrouve une transition à plus forte énergie de longueur d'onde  $\lambda = 286$  nm.

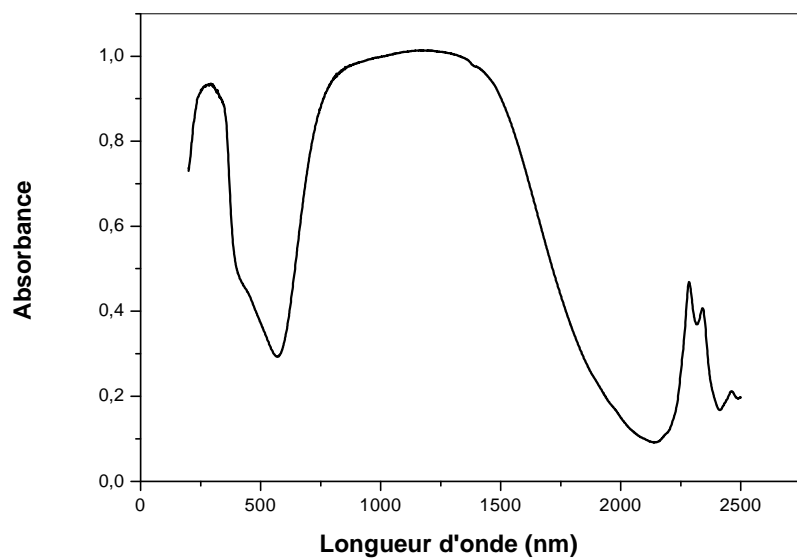


Fig.47. Spectre de réflectance UV-Visible-proche IR de la phase (CuP-HDTMA-6) extraite à l'alcool.

La figure 48 rassemble les deux spectres pour comparaison.

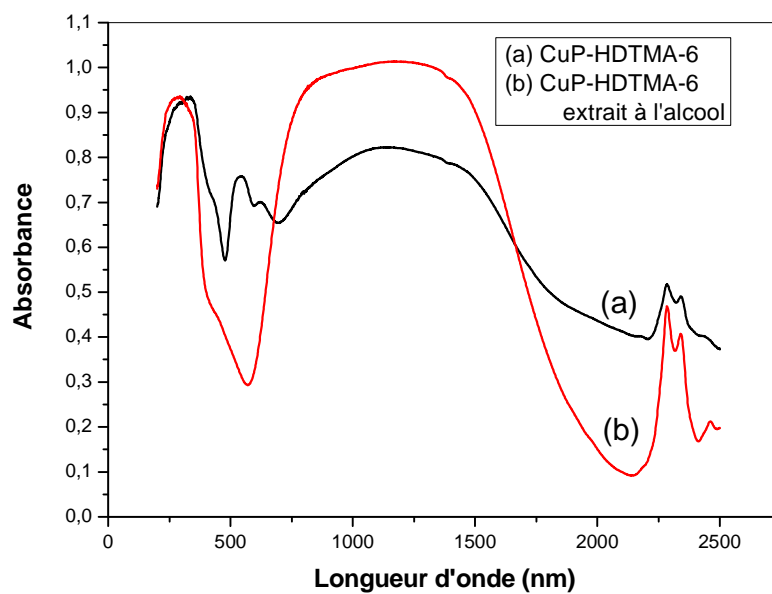


Fig.48. Spectres de réflectance UV-Visible-proche IR des phases (CuP-HDTMA-6) et (CuP-HDTMA-6) extraite à l'alcool.

L'étude de la phase (CuP-HDTMA-8) est représentée par la figure n°49.

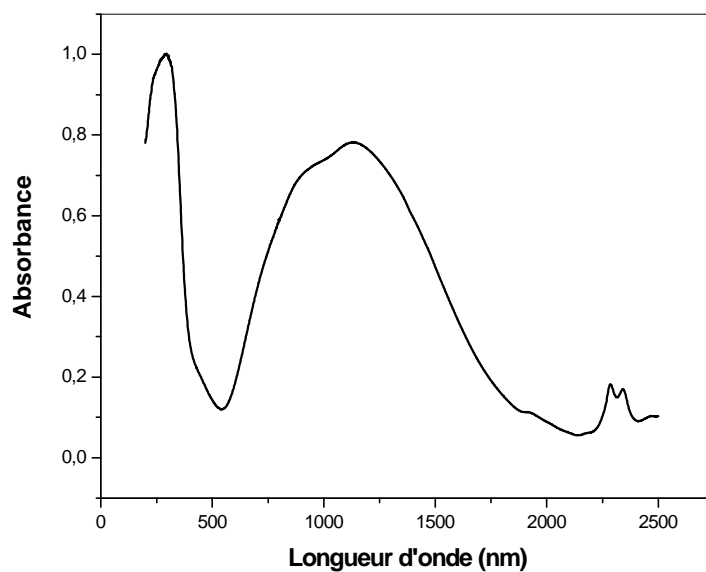


Fig. 49. Spectre de réflectance UV-Visible-proche IR de la phase (CuP-HDTMA-8).

Son spectre est pratiquement superposable à celui de la phase (CuP-HDTMA-6) après son extraction à l'alcool, juste avec un léger déplacement bathochrome de la bande de transfert de charge.

En revanche, le composé (CuP-HDTMA-13) présente une bande supplémentaire vers 440 nm (Fig. 50) et (CuP-HDTMA- 51) en exhibe deux dans la même région.

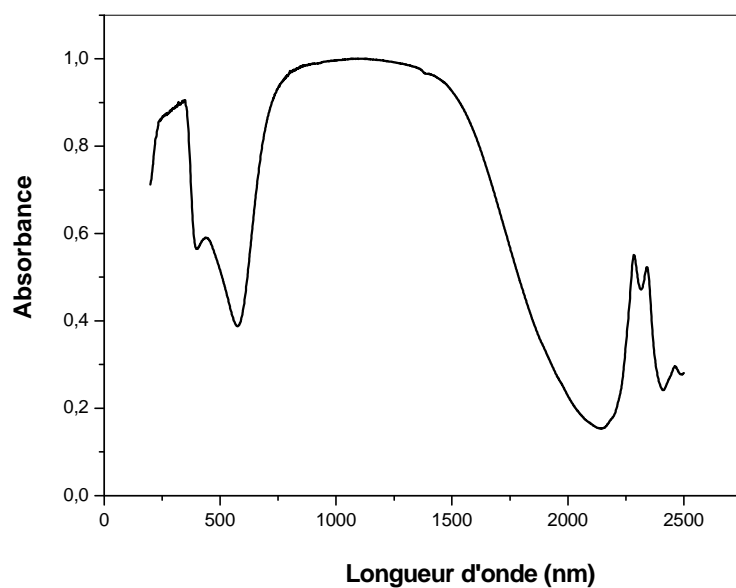


Fig. 50. Spectre de réflectance UV-Visible-proche IR de la phase (CuP-HDTMA-13).

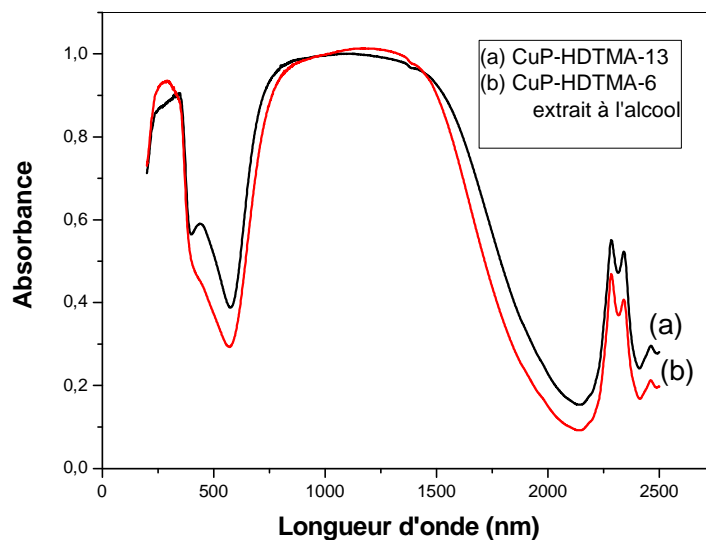


Fig. 51. Spectres de réflectance UV-Visible-proche IR des phases (CuP-HDTMA-13) et (CuP-HDTMA- 6) extraite à l'alcool.

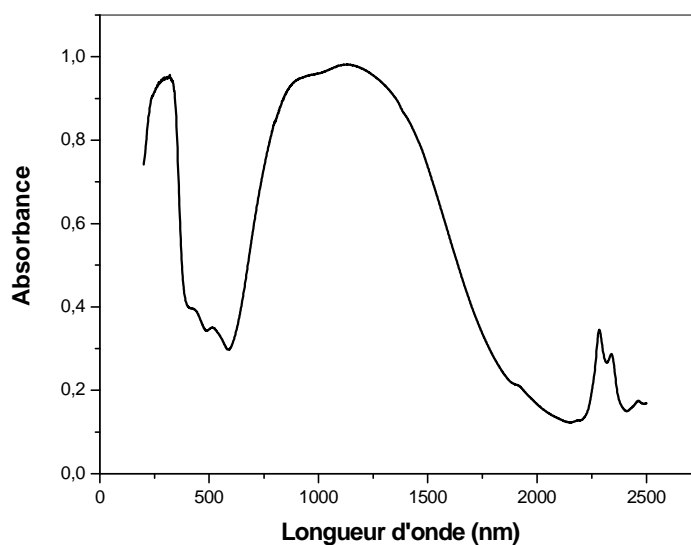


Fig. 52. Spectre de réflectance UV-Visible-proche IR de la phase (CuP-HDTMA-51).

Contrairement à toutes les autres, les phases (CuP-HDTMA-30) (Fig. 53) et (CuP-HDTMA-32) (Fig.54) ne présentent pas le large front d'absorption entre 1000 et 1800 nm généralement attribué à la présence de Cu en position tétraédrique.

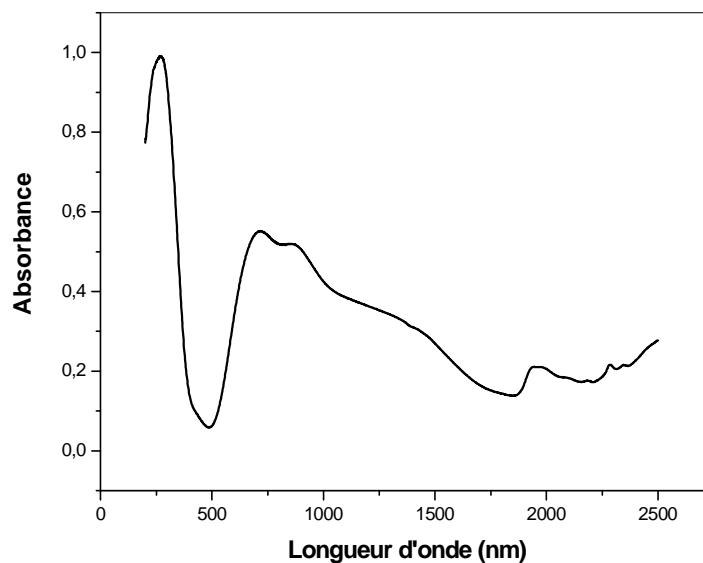


Fig.53. Spectre de réflectance UV-Visible-proche IR de la phase (CuP-HDTMA-30)

Ce front semble s'être déplacé vers les plus grandes énergies, entre les longueurs d'onde 600 et 950 nm (avec le centre aux environs de 700nm) et qui serait attribuable à des transitions intra-atomiques d-d relatives à des cations  $\text{Cu}^{2+}$  en site octaédrique Oh (Pappalardo, 1961) ; (Kapustyanik et Morchak, 2000).

Cette différence mise à part, on retrouve la bande à 267 nm correspondant à un transfert de charge Ligand-Métal et les bandes du proche Infra rouge qui pourraient être des harmoniques de fréquences déjà rencontrées en infrarouge.

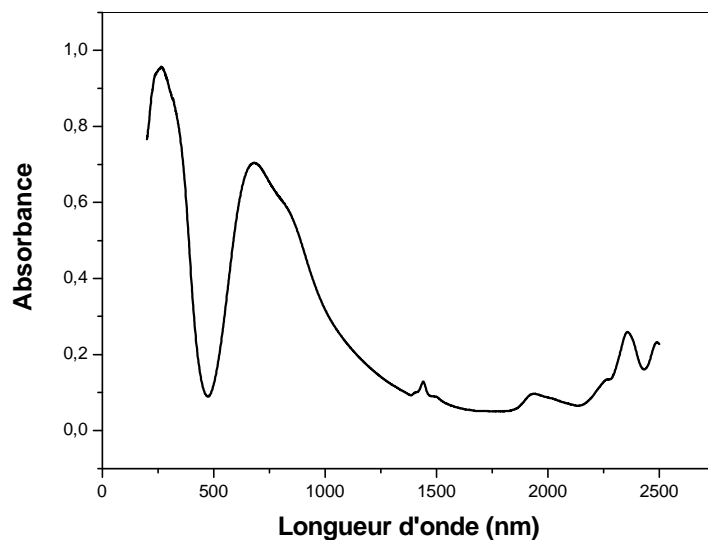


Fig. 54. Spectre de réflectance UV-Visible-proche IR de (CuP-HDTMA-32).

La figure n°55 montre les divergences entre les spectres de ces deux phases et celui globalement retrouvé pour les autres, aux positions des bandes de transfert de charges près. Cette différence de coordination pourrait être due à un taux d'hydratation qui augmenterait la coordinence du cation.

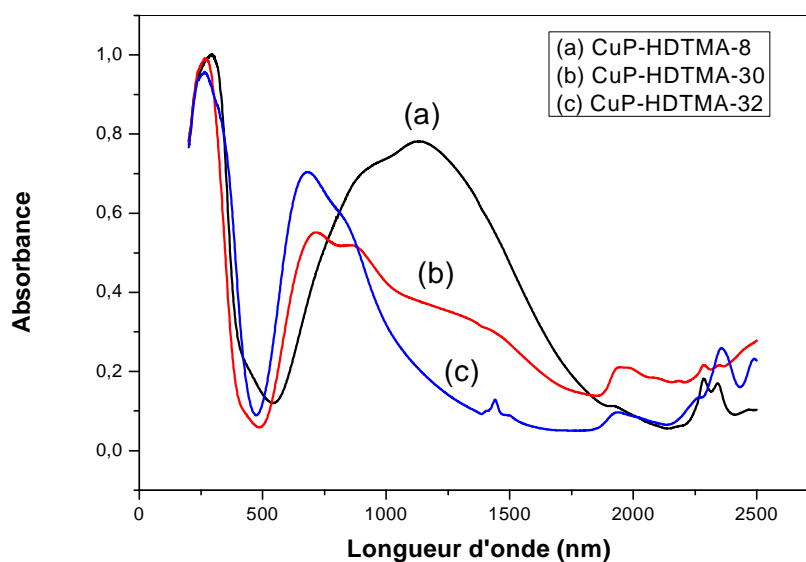


Fig. 55. Spectres comparatifs.

**IV.1.7. –ANALYSE PAR SPECTROMETRIE DE FLUORESCENCE X :**

Les résultats de l'analyse par spectrométrie de fluorescence X sont rassemblés dans le tableau n° 17.

**Tableau n° 17** : Résultats de l'analyse par spectrométrie de fluorescence X.

Phase	% massiques			Rapports molaires	
	Cu	P	Br	Cu/P	Cu/Br
Cu-P HDTMA-6	27,75	2,86	4,16	4,72	8,38
Cu-P HDTMA-8	57,54	11,46	0,03	2,44	
Cu-P HDTMA-13	61,51	9,89	0,00143	3,03	
Cu-P HDTMA-30	37,62	12,83	0,05	1,42	94,6
Cu-P HDTMA-32	28,55	0,47	0,01	29,29	
Cu-P HDTMA-51	45,66	7,62	0,33	2,91	173,98

Les valeurs confirment les résultats obtenus par les autres techniques, à savoir que seul le composé (Cu-P HDTMA-6) renferme vraiment le structurant avec la présence de brome dans le spectre de l'analyse que nous présentons ci dessous, à titre d'exemple.

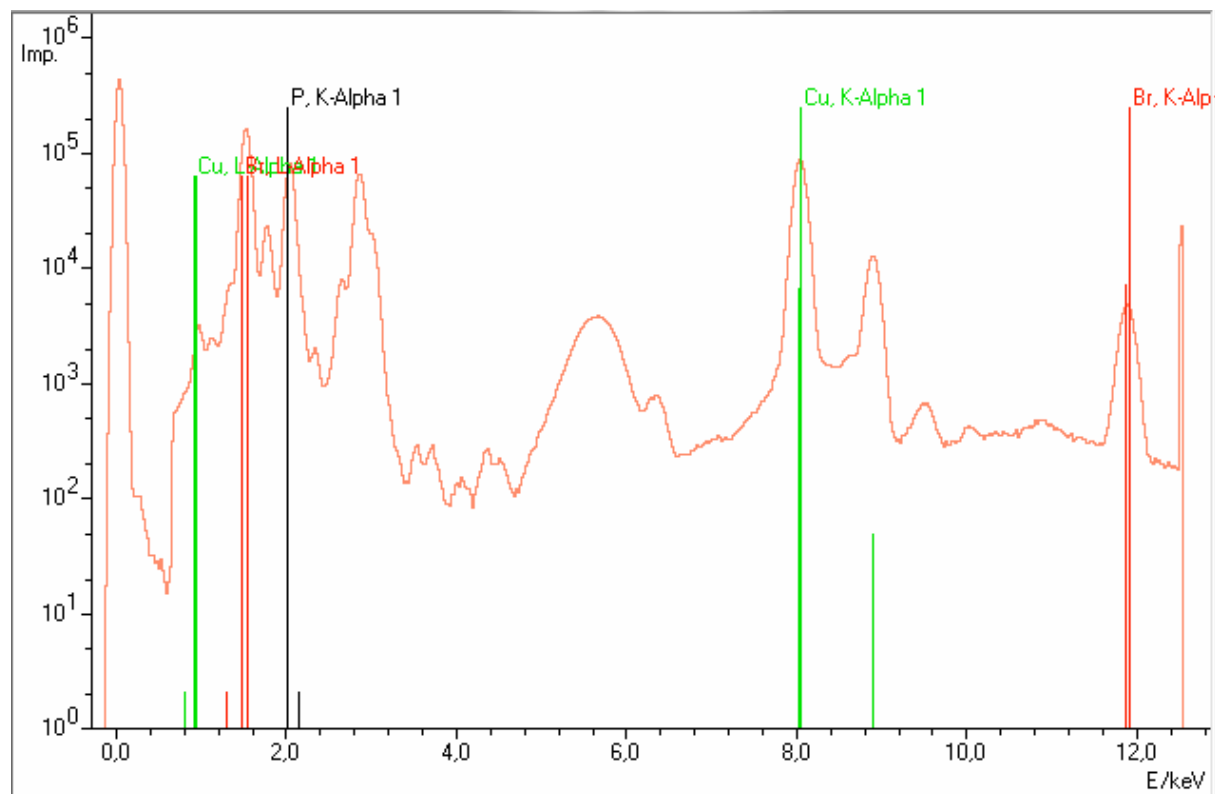


Fig. 56. Spectre de fluorescence X du composé (Cu-P HDTMA-6).

#### **IV.2- APPLICATION A L'ADSORPTION DE PHENOL:**

Des tests d'adsorption de phénol ont été réalisés sur les différents matériaux afin de déceler leur aptitude à adsorber le phénol.

Nous avons pu constater que le composé (CuP-HDTMA-6), tel que synthétisé, avait les meilleures performances.

Nous l'avons donc choisi pour cette application pour laquelle nous avons réalisé une étude thermodynamique et cinétique.

### IV.2.1. Isothermes d'adsorption en phase liquide :

Les isothermes d'adsorption ont été tracées en faisant varier un certain nombre de paramètres qui se sont avérés avoir une forte influence sur le phénomène d'adsorption.

Chaque variation d'un paramètre sous entend de garder les autres constants.

Le premier paramètre a été logiquement le temps de contact afin de trouver la durée nécessaire à l'obtention de l'équilibre et la garder par la suite pour toutes les autres manipulations.

#### IV.2.1.1- Influence du temps de contact :

L'influence du temps de contact sur l'adsorption du phénol est illustrée par la figure n°57.

L'étude a été menée à la concentration initiale  $C_0$  du phénol de 0,63mol/l, la température de  $23 \pm 2$  °C et au pH de la solution d'origine ( pH=  $6,23 \pm 0,3$ ).

La courbe montre une augmentation progressive de la quantité de phénol adsorbée jusqu'à atteindre un équilibre entre la phase adsorbée et la phase restant en solution.

Cet équilibre, qui se traduit par un palier, est atteint pratiquement au bout de quatre heures environ de contact. La montée est assez rapide au départ puis ralentie jusqu'au palier.

En prenant par la suite un temps de contact de 24h, nous pensons être largement dans les conditions d'équilibre, du point de vue du temps de contact.

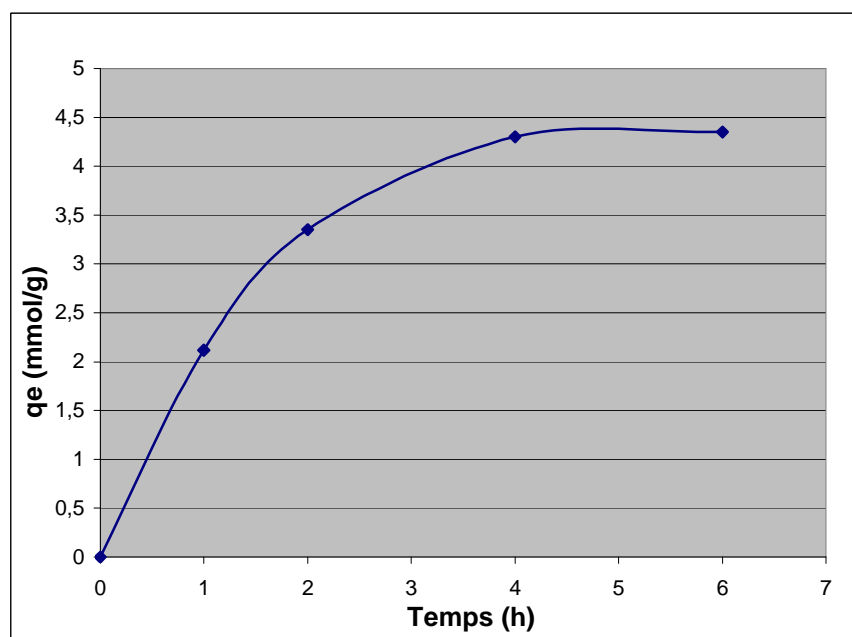


Fig. 57 Effet du temps du contact

( $C_0$  du phénol = 0,63mol/l T=  $23 \pm 2$ °C pH=  $6,23 \pm 0,3$ )

#### IV.2.1.2-Influence du pH et de la température :

Le pH est l'un des facteurs les plus importants influençant les phénomènes d'adsorption. Pour avoir une idée de cette influence, nous avons pris quatre valeurs de pH dont celui d'origine (pH 6,23) et nous avons adsorbé une solution de phénol de concentration initiale de 0,42mol/l à la température de  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Nous rappelons que les contacts ont été effectués dans le rapport expérimental « Masse d'adsorbant solide / Volume de solution d'adsorbat » de  $4 \cdot 10^{-2}$  (g/ml).

La figure n° 58 présente les résultats obtenus.

Nous pouvons remarquer qu'entre les pH 2 et 7, il n'y a pas de changement radical de l'adsorption. En revanche, une nette évolution a lieu à pH 10 où le pourcentage d'adsorption est le meilleur.

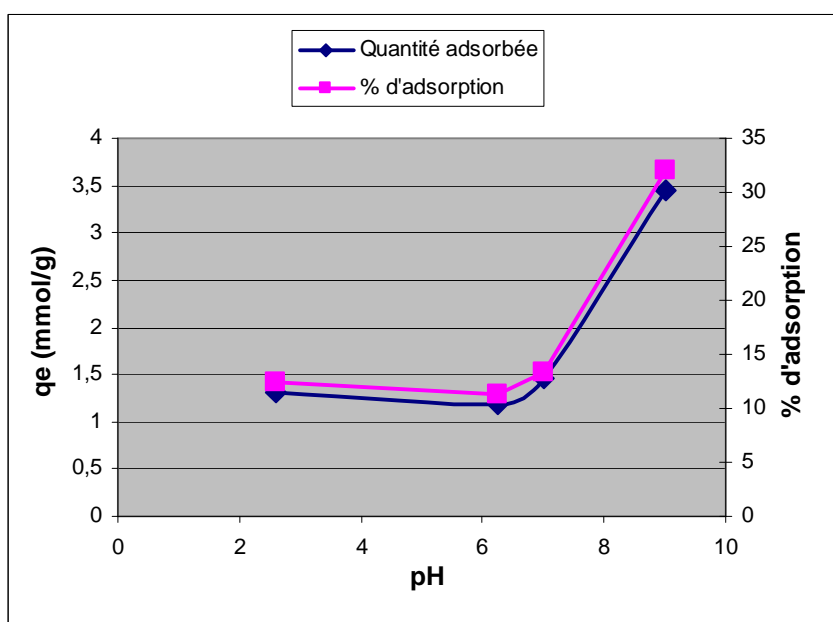


Fig. 58. Effet du pH sur l'adsorption  
( $C_0=0,42\text{mol/l}$   $T=23 \pm 2^\circ\text{C}$ )

Ce résultat pourrait s'expliquer par un état chimique du phénol sous sa forme d'ion phénolate. En effet, le pKa du phénol est de 9,89.

L'adsorption pourrait donc bien se faire à ce pH, par des interactions de type électrostatiques entre les ions du surfactant et ceux du phénol.

Par contre, aux valeurs neutres du pH, le phénol est à l'état protoné donc les forces d'attraction électrostatique ne sont plus dominantes et l'adsorption doit se faire plus par interaction entre le cycle aromatique du phénol et la chaîne carbonée du surfactant.

A titre comparatif, nous présentons dans la figure n° 59, les isothermes d'adsorption complètes, à température ambiante et à deux valeurs de pH de la solution différentes.

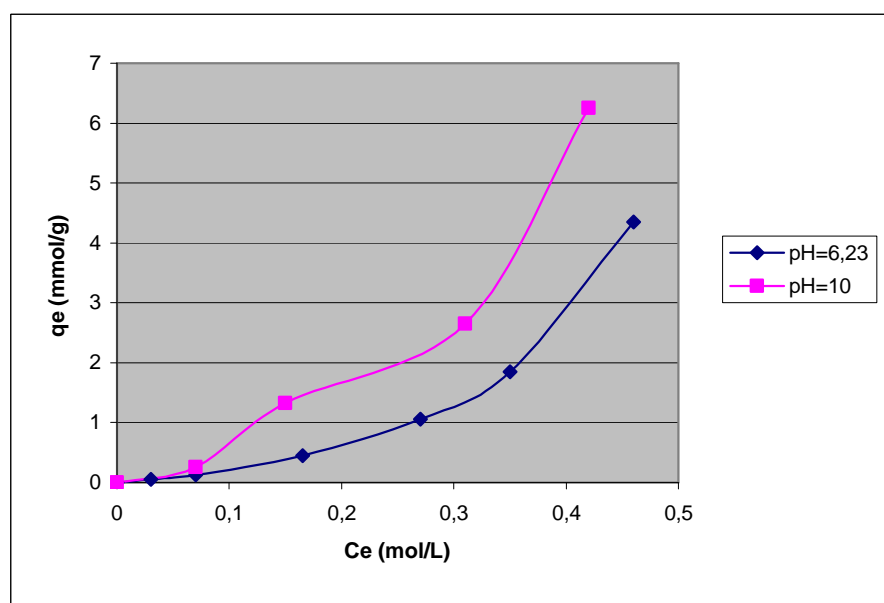
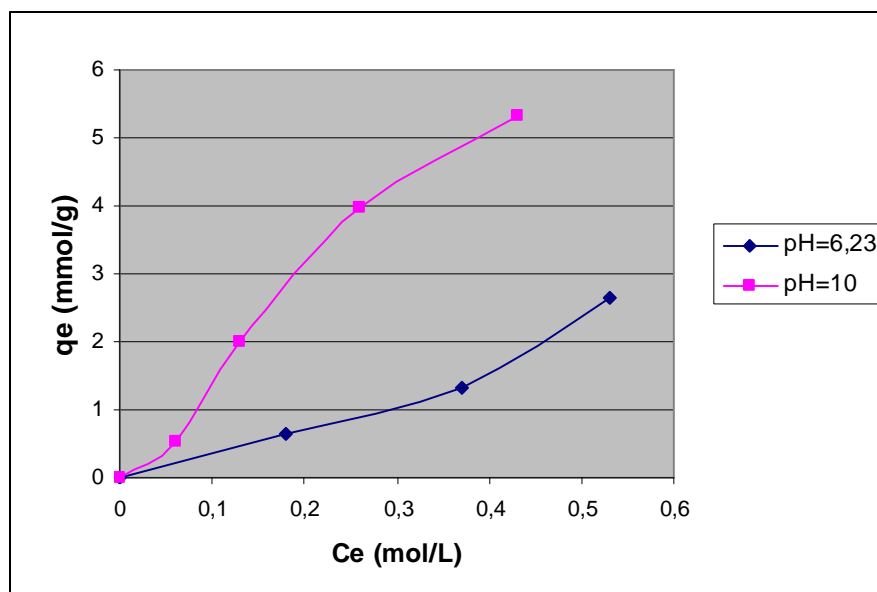
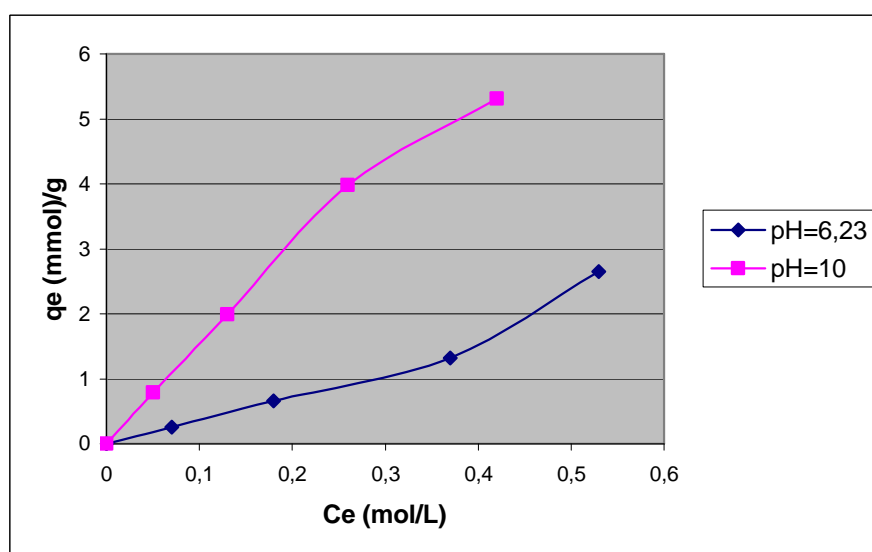


Figure n° 59 : Isothermes à  $T=23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ .

Nous pouvons remarquer qu'aux faibles concentrations du phénol, le pH de la solution n'a pas vraiment d'influence sur la quantité de phénol adsorbée ; par exemple, à  $C_0 = 0,08\text{mol/l}$ , elle est presque de la même valeur aux deux pH. En revanche, à plus forte concentration, l'adsorption est favorisée par un milieu plus basique.

Les isothermes réalisées à températures de  $35^{\circ}\text{C}$  et  $45^{\circ}\text{C}$  sont rapportées sur les figures n° 60 et 61 respectivement. Elles présentent les études faites aux deux valeurs de pH.

Fig.60. Isothermes à  $T=35^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$ .Fig.61. Isothermes à  $T=45^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$ .

Au regard de ces isothermes, nous pouvons d'abord remarquer que les résultats à  $35^{\circ}\text{C}$  et  $45^{\circ}\text{C}$  ne sont pas vraiment différents.

Dans chacun de ces deux derniers cas, il s'avère que l'écart entre la quantité adsorbée à pH 6,23 et à pH 10 augmente avec la concentration initiale du phénol.

L'allure des courbes semble également traduire un phénomène d'adsorption différent.

L'influence de la température est également mise en évidence dans les figures n°62 et 63 qui rassemblent les isothermes d'adsorption obtenues aux trois températures à pH 6,23 et 10 respectivement.

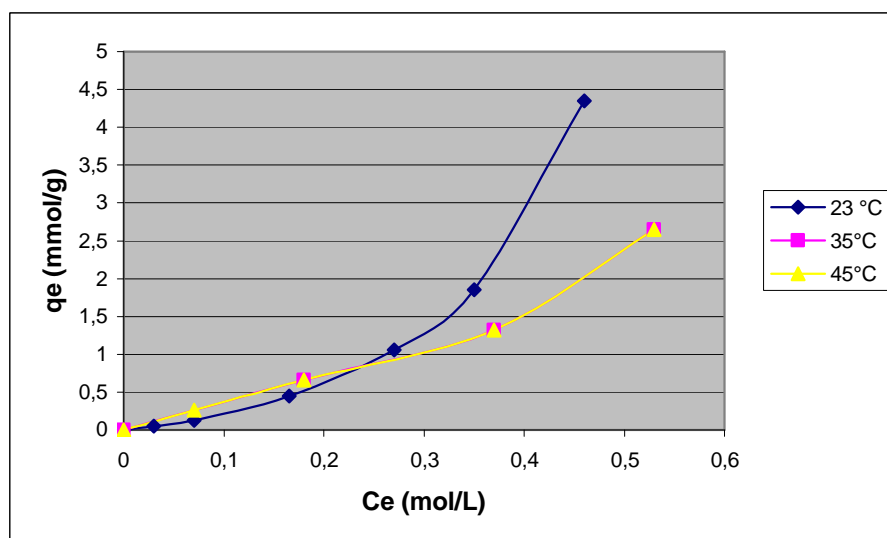


Fig. 62. Effet de la température à pH=6,23.

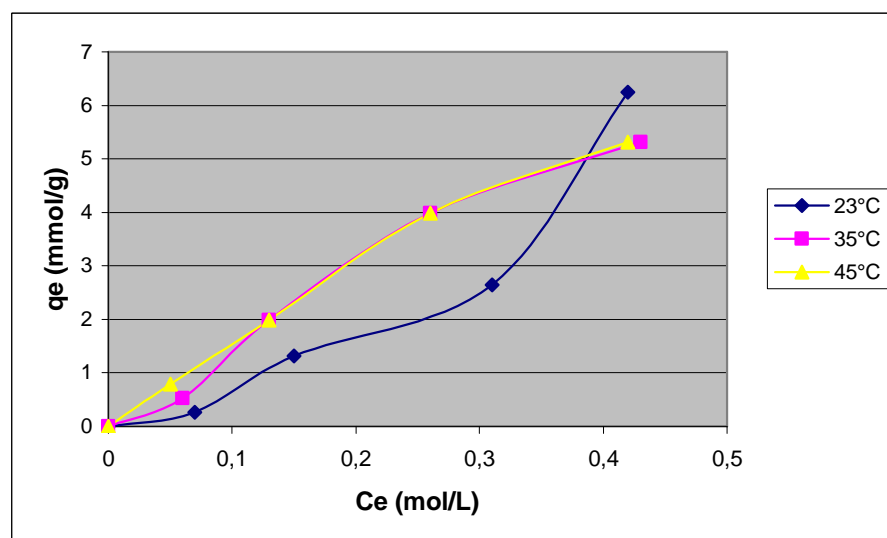


Fig. 63. Effet de la température à pH=10.

A pH 6,23 (Fig.62), cette influence est particulièrement marquée aux fortes concentrations où la diminution de l'adsorption peut atteindre 39% lorsqu'on chauffe à 35 ou 45°C.

L'augmentation de la température semble défavoriser le phénomène d'adsorption. On constate par ailleurs que les isothermes à 35 et 45°C sont superposables.

A pH 10 en revanche (Fig.63), la capacité d'adsorption est favorisée à 35 et 45°C sauf à la concentration la plus élevée.

#### IV.2.1.3-Effet de la masse d'adsorbant :

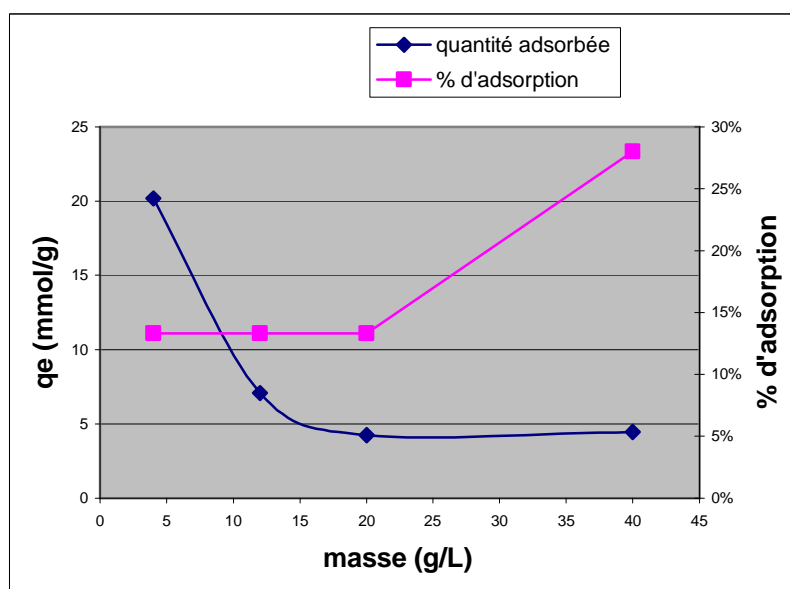


Fig. 64. Effet de la masse d'adsorbant :  
( $C_0$  du phénol = 0,63mol/l,  $T= 23 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $t= 24\text{h}$ ,  $\text{pH}=6,23 \pm 0,3$ ).

L'adsorption du phénol sur des quantités différentes d'adsorbant est illustrée sur la figure n° 64 pour une concentration initiale du phénol de 0,63 mol/L, à la température de 23°C et au pH de 6,23. Les résultats montrent que la quantité de phénol adsorbée par gramme d'adsorbant diminue avec l'augmentation de la masse d'adsorbant.

L'augmentation du pourcentage d'adsorption peut être expliquée par la disponibilité d'un plus grand nombre de sites résultant de l'augmentation de la masse de l'adsorbant (augmentation de la surface d'adsorption).

Des résultats analogues ont été rapportés dans la littérature (Uddin et al, 2007), (Lin et al, 2008), (Kamble et al., 2008 )

Par contre, la quantité de phénol adsorbée par unité de masse d'adsorbant diminue du fait que la masse d'adsorbant augmente alors que la concentration et le volume de la solution de phénol restent constants. Il y a une insaturation des sites d'adsorption.

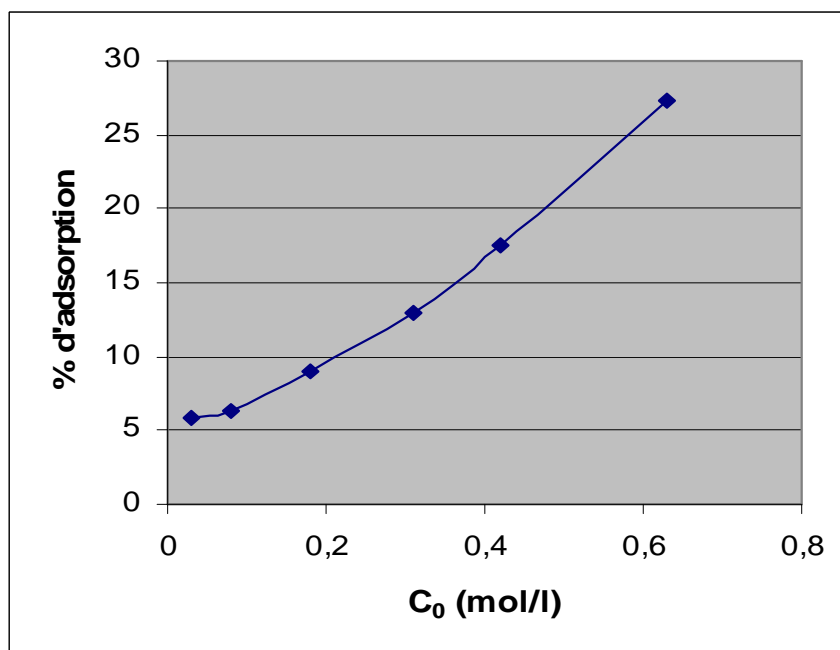
**IV.2.1.4- Effet de la concentration initiale du phénol :**

Fig. 65. Effet de la concentration initiale du phénol.

La figure n° 65 montre que la capacité d'adsorption croît avec la concentration initiale du phénol. Ce résultat n'est pas surprenant car la concentration initiale du phénol agit comme une force motrice importante afin de surmonter toute la résistance de transfert de masse pour transporter le phénol de la solution vers la surface du matériau ( Dursun et al., 2005) ; (Senturk et al, 2009).

**IV.2.1.5- Effet de la présence de sel :**

Les eaux des rejets industriels renferment toujours, en plus des polluants aromatiques, différents sels dont la présence a, dans la plupart des cas, un effet néfaste sur l'adsorption des composés organiques.

Nous avons donc voulu évaluer l'influence du chlorure de sodium, nitrate de sodium et sulfate de sodium, à concentration équivalente.

Les résultats portés sur la figure n° 66 confirment qu'effectivement les sels NaCl et NaNO<sub>3</sub> rabaisent le taux d'adsorption, d'une façon presque équivalente d'ailleurs. En revanche,

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  a montré une action plutôt favorable. Le cation étant le même dans tous les sels, l'influence provient des anions qui doivent soit entrer en compétition dans le processus d'adsorption soit désactiver des sites présents sur la surface de l'adsorbant, les rendant ainsi inutilisables par les molécules des polluants aromatiques.

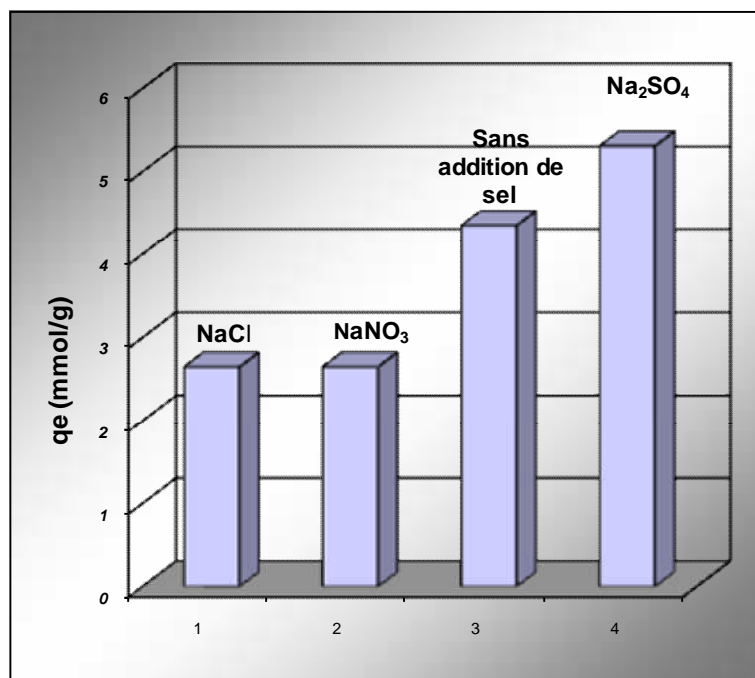


Fig. 66. Effet de la présence de sels  
( $C_0$  du phénol = 0,63mol/l,  $T= 23 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $t= 24\text{h}$ ,  $\text{pH}=6,23 \pm 0,3$ ).

#### **IV.2.1.6 Etude comparative avec un adsorbant naturel :**

Cette étude a été faite car il est toujours difficile de comparer ses résultats à ceux de la littérature. En effet, les capacités d'adsorption rapportées sont évaluées à différents pH, températures, domaines de concentration des adsorbats, masses des adsorbants, rapports du volume de solution sur masse d'adsorbant etc.

Même la technique expérimentale peut varier (expériences en mode « batch » ou mode « continu sur colonne »).

Cela rend les comparaisons trop compliquées.

Pour avoir un exemple auquel se référer pour évaluer la capacité d'adsorption de notre matériau, nous avons jugé intéressant de le comparer à un adsorbant naturel dont l'efficacité est reconnue.

Il s'agit d'une argile, un aluminosilicate en feuillets ou phyllosilicate.

L'argile utilisée est de type "montmorillonite" et provient des carrières de Maghnia (ouest algérien). L'échantillon naturel a été traité au préalable suivant les techniques de purification habituelles pour ce type de matériaux afin d'en éliminer la phase organique et autres impuretés. La phase argileuse, inférieure à  $2\mu\text{m}$  a ensuite été extraite par la technique courante des décantations.

L'argile ainsi traitée possède une surface spécifique de  $68,85\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et une capacité d'échange cationique de  $0,9\text{ meq. g}^{-1}$ . Elle a ensuite été mise sous une forme "cuivrique" par substitution cationique (Mekhezoumi et al., 2006).

L'étude d'adsorption comparative entre ce matériau naturel et notre phase de synthèse a été faite dans les mêmes conditions expérimentales. Les isothermes ont été tracées à température ambiante et à pH 6,23.

Les résultats sont représentés dans la figure n° 67 (Abdmeziem et al., 2009).

L'allure des courbes est différente mais on peut réaliser que malgré l'efficacité reconnue des argiles dans ce domaine, l'adsorption du phénol aux faibles concentrations est pratiquement équivalente entre les deux matériaux alors que le taux est plus élevé avec le phosphate de cuivre au fur et à mesure que l'on va vers les fortes concentrations.

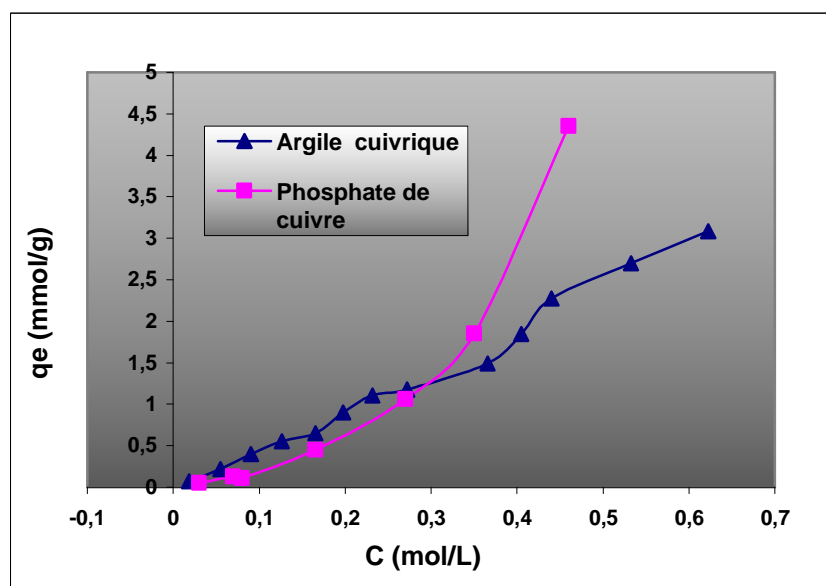


Fig.67. Isothermes d'adsorption de l'argile et du phosphate.

## IV.2. 2 MODELISATION CINETIQUE :

La connaissance de la cinétique d'adsorption constitue une première étape dans la compréhension du mécanisme d'adsorption.

Les modèles cinétiques de premier ordre et de second ordre ont été appliqués aux résultats expérimentaux obtenus à pH 6,23 et 23°C.

Nous en rappelons les relations déjà décrites dans la partie théorique :

### Le modèle de premier ordre :

$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$  où  $q_e$  et  $q_t$  sont les quantités de soluté (mg/g) adsorbées sur le solide, à l'équilibre et au temps  $t$ (min) respectivement, alors que  $K_1$  représente la constante de vitesse ( $\text{min}^{-1}$ ).

### Le modèle de second ordre :

$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$  ( $K_2$  est la constante de vitesse de second ordre en ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )).

Les résultats sont présentés sur les figures n° 68 et 69 respectivement.

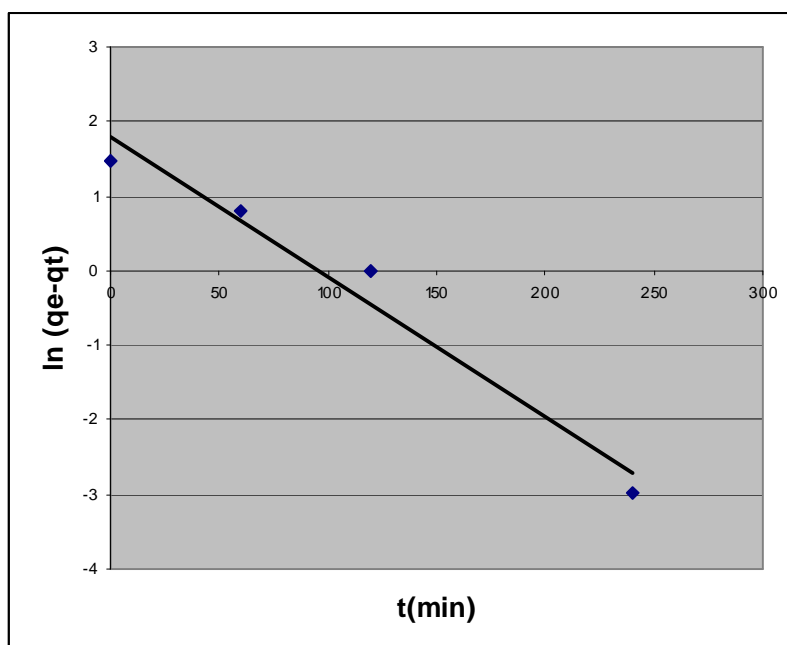


Fig. 68. Modèle cinétique de premier ordre

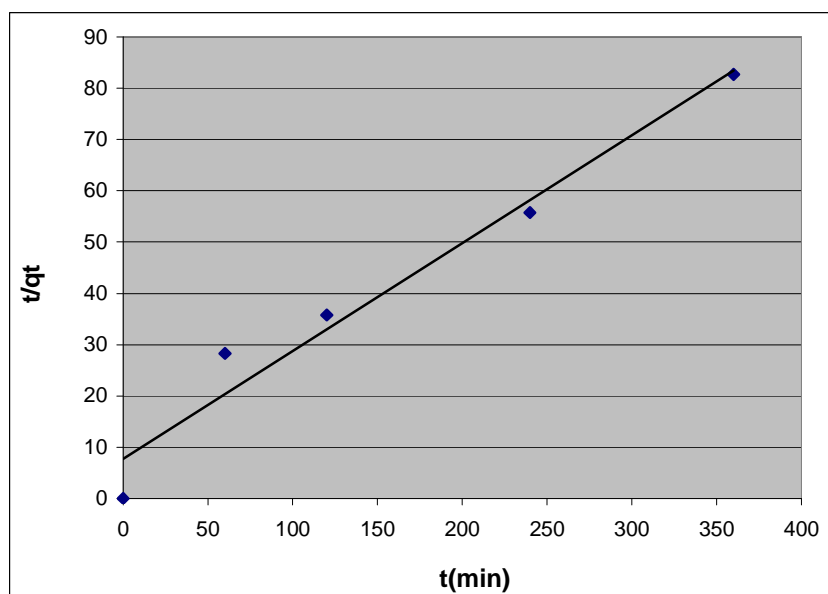


Fig. 69. Modèle cinétique de second ordre

Les paramètres cinétiques d'adsorption du phénol sous les conditions expérimentales ont été calculés à partir des tangentes des droites tracées. Ces constantes sont représentées dans le tableau n° 18 suivant.

**Tableau n° 18 : Paramètres cinétiques**

Premier ordre			Second ordre		
R <sup>2</sup>	K <sub>1</sub> (mn <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol/g)	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (g.mmol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol/g)
0,96	0,0189	6,08	0,96	0,005	4,75

Bien que les coefficients de corrélation soient bons dans les deux cas, les résultats expérimentaux de l'adsorption, présentés précédemment, s'accordent mieux avec le modèle cinétique de second ordre qui serait donc prédominant. Selon certains auteurs, ce résultat suggère que le mécanisme d'adsorption globale du phénol pourrait être contrôlé par un processus physique (Lin et al, 2009).

D'autres modèles ont été testés :

**Le modèle d'Elovich :**

$$q_t = \left(\frac{1}{b}\right) \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln t$$

$\frac{1}{b}$  Indique le nombre de sites libres pour l'adsorption.

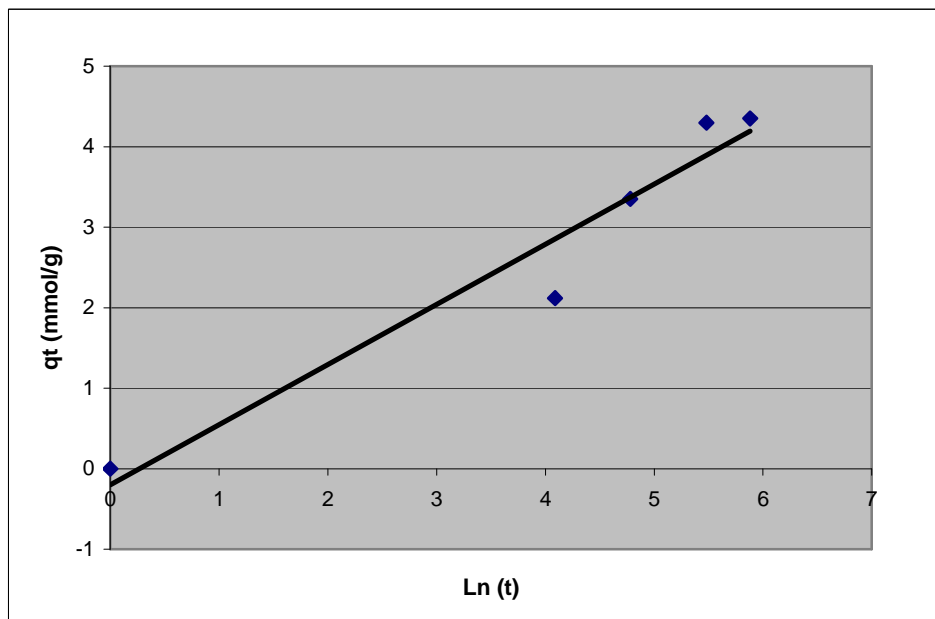


Fig. 70. Modèle d'Elovich

Dans ce modèle, le coefficient de corrélation est mauvais et les constantes calculées sont négatives. Ce modèle représente moins bien notre mécanisme d'adsorption

#### Le Modèle de diffusion intra particulaire :

$$q_t = K_p \cdot t^{1/2} + c$$

$q_t$  est la quantité de phénol adsorbée à l'équilibre (mmol/g) à temps  $t$ ,  $K_p$  est la constante de diffusion intraparticulaire (mmol/g.min<sup>1/2</sup>)

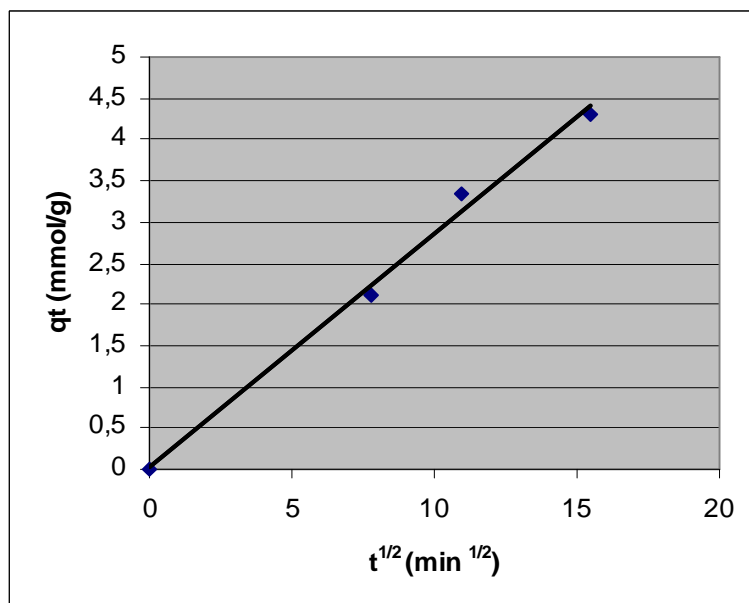


Fig. 71. Modèle de la diffusion intra -particulaire

Les constantes des paramètres ont été déterminées d'après la droite représentée sur la figure n°71. On trouve les valeurs :

$$K_p = 0,28 \text{ mmol/g} \cdot \text{min}^{1/2}$$

$$C = 0,018 \text{ mmol/g}$$

$$R^2 = 0,99.$$

Dans le cas de ce modèle, le coefficient de corrélation est bon et la droite passe presque par l'origine.

Ce modèle pourrait également assez bien représenter le mécanisme d'adsorption.

#### **IV.2. 3-MODELISATION DES ISOTHERMES :**

Les données à l'équilibre peuvent être analysées grâce à l'étude des isothermes qui fournissent de nombreux renseignements sur les systèmes d'adsorption.

Comme nous l'avons déjà mentionné dans la partie théorique, plusieurs modèles sont proposés à cet effet mais certains sont plus courants comme ceux de Langmuir ou de Freundlich.

Pour tenter d'élucider le mécanisme d'adsorption, nous avons testé plusieurs modèles dont les résultats des calculs sont portés dans les tableaux n° 19 et 20.

**Tableau n° 19** : Résultats des modèles de Freundlich et Langmuir

Modèle		Freundlich			Langmuir		
Paramètres		R <sup>2</sup>	Kf (mol <sup>1-1/n</sup> . L <sup>1/n</sup> . g <sup>-1</sup> )	1/ n	R <sup>2</sup>	K <sub>L</sub> (L/mol)	Q <sub>m</sub> (mol/g)
23°C	pH=6,23	0,97	1,02.10 <sup>-2</sup>	1,58	0,99	-2,16	-7,22.10 <sup>-4</sup>
	pH=10	0,97	2,38.10 <sup>-2</sup>	1,66	0,95	- 2,50	-1,28.10 <sup>-3</sup>
35°C	pH=6,23	0,96	5,30.10 <sup>-3</sup>	1,24	0,98	-0,4	-8,32.10 <sup>-3</sup>
	pH=10	0,95	1,62.10 <sup>-2</sup>	1,14	0,96	-1,82	-4,48.10 <sup>-3</sup>
45°C	pH=6.23	0,98	4,58 10 <sup>-3</sup>	1,1	0,99	- 1,93	-6,8.10 <sup>-3</sup>
	pH=10	0,99	1,26.10 <sup>-2</sup>	0,91	0,99	0,44	3,62.10 <sup>-2</sup>

L'analyse des résultats du tableau n° 19 nous amène aux conclusions suivantes :

- A pH 6,23

- Bien que les coefficients de corrélation soient bons, le modèle de Langmuir ne reflète pas les résultats expérimentaux.

En effet, les isothermes à 23°C (Fig. 59 à 62) ne montrent pas le plateau d'une monocouche qui caractérise le modèle de Langmuir. L'allure de la courbe exprimerait plus une adsorption en exponentielle, qui serait mieux représentée par le modèle de Freundlich. Ce modèle caractérise des surfaces hétérogènes.

- La constante de Freundlich diminue lorsque la température augmente. Cette constatation va dans le sens d'une capacité d'adsorption non favorisée par une élévation de température.

- La valeur de n qui exprime l'intensité de l'adsorption et qui varie avec l'hétérogénéité de l'adsorbant, est inférieure à 1, l'adsorption serait donc peu favorable et plutôt de type physique.

- A pH 10

- Les isothermes d'adsorption à pH 10 (Fig. 61 et 63) montrent clairement une tendance de changement de comportement du processus d'adsorption au fur et à mesure que la température augmente.

En effet, l'allure de la courbe semble basculer d'un état où l'adsorption semble en exponentielle vers un état qui aurait tendance à vouloir faire un monoplateau. Le système tendrait vers une adsorption en monocouche sur une surface contenant un nombre bien fini de sites identiques.

- A 45°C, la valeur de  $n$  est supérieure à 1, signe d'une plus forte intensité d'adsorption qu'à pH 6,23 et d'une meilleure affinité entre l'adsorbant et l'adsorbé.

Ceci pourrait également signifier une meilleure homogénéité de la surface du matériau.

Le tableau n° 20 montre que les résultats du modèle d'Elovich ne reflètent pas du tout ceux obtenus expérimentalement.

En revanche, le modèle de Dubinin- Radushkevich ne semble pas s'en éloigner.

L'énergie libre  $E$  de Dubinin Radushkevich est utilisée pour estimer le type d'adsorption.

Si la grandeur de  $E$  est entre 8 et 16 kJ/mol l'adsorption est de type chimique et si  $E$  est inférieure à 8kJ/mol, l'adsorption suit un processus physique. Dans notre cas l'énergie libre  $E$  est entre 3 et 6 kJ/mol donc l'adsorption du phénol par la phase (CuP-HDTMA-6) serait plutôt de type physique (Nadavala et al., 2009).

**Tableau n° 20** : Résultats des modèles d'Elovich et Dubinin- Radushkevich.

Modèle		Elovich			Dubinin- Radushkevich		
Paramètres		R <sup>2</sup>	qm (mol/g)	K <sub>E</sub> (L/mol)	R <sup>2</sup>	qm (mol/g)	E (J/mol)
23°C	pH=6,23	0,89	-2,60.10 <sup>-3</sup>	-0,79	0,89	3,24.10 <sup>-3</sup>	4082
	pH=10	0,77	-5,18.10 <sup>-3</sup>	-0,93	0,97	0,01	3535
35°C	pH=6,23	0,84	-5,88.10 <sup>-3</sup>	-0,52	0,91	5,79.10 <sup>-3</sup>	3535,5
	pH=10	0,77	-5,18.10 <sup>-3</sup>	-0,93	0,99	9,14.10 <sup>-3</sup>	4472
45°C	pH=6,23	0,97	-2,71.10 <sup>-3</sup>	-0,56	0,92	2,82.10 <sup>-3</sup>	4472
	pH=10	0,25	-1,62.10 <sup>-2</sup>	-0,62	0,98	7,14.10 <sup>-3</sup>	5773

#### **IV.2.4- ETUDE THERMODYNAMIQUE:**

Les calculs thermodynamiques ont été menés en utilisant les relations classiques décrites dans la partie théorique. La représentation de Ln K<sub>e</sub> en fonction de 1/T permet d'aboutir aux différentes grandeurs de réaction.

Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux n° 21 et 22 concernant les expériences menées à pH 6,23 et pH 10 respectivement.

**Tableau n° 21** : Paramètres thermodynamiques à pH 6,23

Paramètres	$\Delta G^0$ (J/mol)			$\Delta H^0$ (J/mol)	$\Delta S^0$ (J/mol K)
T(K) C <sub>0</sub> (g/L)	296	308	318		
8	-	-	-	-	-
20	131,42	397,46	619,16	-6430,9	-22,17
40	466,52	551,96	623,16	-1641	-7,12
60	305,02	432,46	538,66	-2838,5	-10,62

- A pH 6,23 :

- A toutes les concentrations initiales étudiées, nous constatons que  $\Delta G^0$  est positive. Elle augmente avec la température ce qui est normal puisque la réaction n'est pas favorisée par une élévation de la température.

- L'enthalpie de la réaction est négative pour toutes les concentrations ce qui signifie que l'adsorption est exothermique ; ce qui explique la meilleure adsorption du phénol à 23 °C comparativement à celles obtenues à 35 et 45°C.

- La valeur négative de l'entropie indique une diminution de désordre sur l'interface liquide- solide durant l'adsorption à pH 6,23.

**Tableau n° 22** : Paramètres thermodynamiques à pH 10.

Paramètres	$\Delta G^0$ (J/mol)			$\Delta H^0$ (J/mol)	$\Delta S^0$ (J/mol K)
T(K) C <sub>0</sub> (g/L)	296	308	318		
8	3794,34	2241,66	947,71	42093,78	50,63
20	2013,39	1467,15	1011,95	15487,31	45,52
40	2270,43	1555,23	959,23	19912,03	59,60
60	-	-	-	-	-

- A pH 10

- A ce pH également  $\Delta G^0$  est positive mais à l'opposé du cas précédent, sa valeur diminue lorsque la température augmente. Ce résultat confirme qu'à ce pH, l'adsorption est plus favorable à température élevée.

- L'enthalpie de la réaction est positive donc l'adsorption est endothermique dans ce cas. Ce résultat était prévisible car la capacité d'adsorption s'est avérée plus élevée à 35 et 45°C qu'à 23°C.

- La variation d'entropie est positive, signe d'une augmentation de désordre, ce qui refléterait d'après certains auteurs une bonne affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat (Dursun et al., 2005).

Les valeurs de l'enthalpie de réaction sont inférieures à 40 kJ/mol pour pratiquement toutes les concentrations et aux deux valeurs de pH, cela pourrait confirmer les résultats de l'étude cinétique concernant le processus d'adsorption qui serait plutôt de type physique que chimique (Lin et al., 2009).

Pour les concentrations de phénol de 8g/l à pH 6,23 et de 60 g/l à pH 10, les paramètres n'ont pas été calculés car les coefficients de corrélation étaient trop faibles.

#### **IV.3- RESULTATS DES TESTS CATALYTIQUES :**

Les tests catalytiques ont été réalisés à l'aide du montage représenté ci-dessous.

Les réactifs et le catalyseur sont mis dans un ballon tricol, dans les rapports stoechiométriques: (0.5mole) d'acétaldéhyde à 99,5% et (1.0 mole) d'eau oxygénée à 30% par gramme de catalyseur.

La réaction est menée à 60°C pendant 3 heures.

A la fin de la cinétique, le mélange réactionnel est filtré puis la quantité d'acide formé est estimée par un dosage avec une solution étalon de NaOH.

Nous rapportons les résultats de la vitesse de formation de l'acide acétique, en millimoles par gramme de catalyseur et par heure.

Les tests que nous avons effectués ont donné des résultats dont les valeurs sont de l'ordre de grandeur de 13 à 14 mmol/g/h/cat contre 4 mmol/g/h/cat pour l'essai à blanc.

La réaction est donc bien catalysée.

Nous avons toutefois parfois noté une légère lixiviation en fin de réaction (la solution étant faiblement colorée, certainement par dissolution d'une petite quantité de cuivre).

Les essais doivent être repris dans d'autres conditions et d'autres réactions organiques sont envisagées.



Fig. 72. Montage catalytique.

# *Conclusion générale*

Par ce travail, nous avons apporté une contribution au développement de nouveaux matériaux de type phosphates mésoporeux.

En effet, alors que plusieurs phases ont été rapportées avec des éléments comme le titane, le niobium, le zirconium ou l'étain, nous n'avons pas rencontré de phosphates à base de cuivre dans ce type de dimensions de la structure poreuse.

En faisant varier les conditions de synthèse et en présence de bromure d'hexadécyltriméthylammonium comme « template », les phases obtenues ont présenté des différences sur plusieurs aspects que nous avons décrits lors de leur caractérisation.

L'une des phases s'est particulièrement détachée des autres dans la mesure où elle a gardé une assez grande quantité de surfactant malgré les lavages répétés.

Les molécules organiques semblent liées à la structure phosphatée par des liaisons suffisamment fortes.

D'après les résultats de l'étude texturale, ces molécules pourraient aussi bien être à l'intérieur que sur la surface de la charpente.

L'intérêt que nous avons porté en première instance à cette phase plutôt qu'aux autres a été motivé essentiellement par le comportement positif qu'elle a manifesté vis à vis de l'adsorption de phénol à concentration élevée.

Sa surface poreuse étant moins élevée, cette adsorption est indubitablement intimement reliée à la présence des molécules de surfactant, ce qui a été confirmé par l'étude de l'influence des paramètres d'adsorption dont en particulier le pH.

La comparaison, dans les mêmes conditions expérimentales, avec un matériau argileux de type montmorillonite dont les cations interfoliaires ont été échangés au cuivre, a montré que la phase que nous avons synthétisée était plus performante aux concentrations élevées de phénol.

Dans ce travail, l'adsorption de phénol n'a été qu'une première application pour estimer les performances de la phase synthétisée. Le phénol étant une molécule assez simple, elle est souvent prise comme modèle de polluant.

Toujours par souci d'intérêt pratique, nous avons également entamé des tests pour juger de l'efficacité que l'on pourrait attendre de tels matériaux dans le domaine de la catalyse.

Il s'est avéré, dans un premier abord, que le matériau améliore sensiblement la vitesse de la réaction d'oxydation de l'acétaldéhyde en acide acétique. Dans ce cas également, le choix de cette réaction a été dicté par sa simplicité de mise en œuvre, et que d'autres réactions seront plus développées.

Nous avons choisi ces deux types d'applications qui sont souvent rapportés dans le domaine de la « *protection de l'environnement* » qui est un sujet crucial et d'actualité.

Le travail que nous avons présenté ouvre la voie à de nouvelles perspectives :

-La synthèse des matériaux en présence de surfactants anioniques et neutres.

-Amélioration de la capacité d'adsorption par la modulation et fonctionnalisation de l'état de surface des matériaux pour créer des sélectivités particulières.

-D'autres polluants organiques plus complexes seront testés sur toutes les phases synthétisées. Ces dernières pourront ainsi trouver les molécules susceptibles d'avoir une meilleure affinité avec l'état de surface qu'elles offrent.

-De nouvelles applications pourraient également être envisagées, mettant à profit les propriétés physiques que pourrait offrir le cuivre en tant que métal de transition.

# *Bibliographie*

## BIBLIOGRAPHIE

- Abdmeziem K ., Roumila Y., Bagtache R., Mekhezoumi D., Couchot P.  
*Proceeding: Global Conference on Global warming 2009, 05-09 Juillet 2009 Istamboul*  
Turquie.
  
- Alberti G., Casciola M., Marmottini F., Vivani R.  
*Journal of Porous Materials* 6 (1999) 299–305
  
- Algarra M., Jimenez M.V., Sanchez F.G., Soto J., Jimenez J. J., Esteves da Silva Joaquim C. G.  
*Polycyclic Aromatic Compounds* 29 (2009) 28–40.
  
- Alkaram U. F., Mukhlis A.A., Al-Dujaili A.H.  
*Journal of Hazardous Materials* 169 (2009) 324–332
  
- An F., Gao B.  
*Journal of Hazardous Materials* 152 (2008) 1186-1191
  
- Anbia M., Lashgari M.  
*Chemical Engineering Journal* 150 (2009) 555–560.
  
- Ananthamohan C, Hogarth C.A., Theocharis C.R., Yeates D.  
*Journal of materials science* 25 (1990) 3956-3959
  
- Ayari F, Srasra E., Rabelsi-Ayadi M.  
*Desalination* 185 (2005) 391-397.
  
- Barrer R.M.  
*J.Chem. Soc.* (1948) 127-132.
  
- Baccile N., Babonneau F.  
*Microporous and Mesoporous Materials* 110 (2008) 534–542.

-Bagshaw S.A.,Prouzet E.,Pinavaia T.J.

Science 269(1995) 1242.

-Bardakci B.

Environ Monit Assess 148 (2009) 353–357.

- Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J., Leonowicz M. E., Kresge C. T., Schmitt K. D., Chu C. T-W., Olson D. H., Sheppard E. W., McCullen S. B., Higgins J. B., Schlenker J. L.  
J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 10834-10843.

- Beker U., Ganbold B., Dertli H., Gulbayir D. D.

Energy Conversion and Management 51 (2010) 235–240.

- Bhaumik A..

Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.) 114 (2002) 451–460

- Blanchard J., Schuth F., Trens P., Hudson M.

Microporous and Mesoporous Materials 39 (2000) 163-170.

- Blanco-Martínez D.A., Giraldo L., Moreno-Piraján J.C.

Journal of Hazardous Materials 169 (2009) 291–296.

- Boufatit M., Ait-Amar H., Mc Whinnie W.R.

Desalination 223 (2008) 366–374

- Caetano M., Cesar V., Farran A., Cortina J.L.

Journal of Colloid and Science 338 (2009) 402-409.

-Chiola V., Ritsko J.E., Vanderpool C.D.

US patent No.3 (1971) 556 - 725

- Dasgupta S., Agarwal M., Datta A.

Microporous and Mesoporous Materials 67 (2004) 229–234.

- Du Y., Yang Y., Liu S., Xiao N, Zhang Y, Xiao F.-S.

Microporous and Mesoporous Materials 114 (2008) 250–256.

- Dursun G., Cicek H., Dursun A.Y.

Journal of Hazardous Materials B125 (2005) 175–182.

- Dursun A Y, Kalayci C.S.

Journal of Hazardous Materials B123 (2005) 151–157.

- Eimer G.A., Pierella L.B.,Monti G.A.,Anunziata.O.A.

Catalysis Letters 78 (2002) 1-4

- Fierro V., Torné-Fernandez V., Montané D., Celzard A.

Microporous and Mesoporous Materials 111 (2008) 276–284.

- Foo K.Y. , Hameed B.H.

Chemical Engineering Journal 156 (2010) 2–10

- Froehner S., Martins R.F., Furukawa W., Errera M.R.

Water Air Soil Pollut 199 (2009) 107–11.

- Garcia-Araya J.F., Beltran F.J., Alvarez P., Masa F.

J. Adsorption 9 (2003) 107–115.

- Goworek J., Kierys A., Gac W., Borówka A. and Kusak R.

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 96 (2009) 375–382

- Hamdaoui O., Naffrechoux E .

Journal of Hazardous Materials 147 (2007) 381–39.

- He W., Yan S., Wang Y., Zhang X., Zhou W.,Tian X., Sun X., Han X.

Journal of Alloys and Compounds 477 (2009) 657-660.

- Ho L.N., Nishiguchi H., Nagaoka K., Takita Y.

J Porous Mater 13 (2006) 237–244

- Hu Q., Li J.J., Hao.Z.P.,Li L.D.,Qiao S.Z  
Chemical Engineering Journal 149 (2009) 281-288
  
- Huang Y., Ma X., Liang G ., Yan H.  
Chemical Engineering Journal 141 (2008) 1–8.
  
- Hunt G.R ., Lenhoff C.J.W.  
Mod. Geol. 3 (1972) 121
  
- Ikawa N., Oumi Y., Kimura T., Ikeda T., Sano T.  
J Mater Sci 43 (2008) 4198–4207
  
- Jung J.-H., Sohn H.J.  
Microporous and Mesoporous Materials 106 (2007) 49–55.
  
- Kamble S.P., Mangrulkar P.A., Bansiwala A.K., Rayalu S.S.  
Chemical Engineering Journal 138 (2008) 73–83.
  
- Kapustyanyk, V.B., Morchak Y.M.  
J.Appl.spectrosc. 67 (2000) 1045-1049.
  
- Kim S.J., Shim W.G., Kim T.Y., Moon H., Kim S.J ., Cho S.Y .  
Korean J. Chem. Eng., 19 (2002) 967-977.
  
- Kimura T.  
Microporous and Mesoporous Materials 77 (2005) 97–107.
  
- Krasil'nikova O.K, Kazbanov N S., and Guryanov V.V.  
Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces 5 (2009) 518–524
  
- Kuroda K.  
Journal of porous Materials 3 (1996) 107-114.

- Li J.M., Meng X.-G., Hu C.-W, Du J .  
Bioresource Technology 100 (2009) 1168–1173.
  
- Lin K., Pan J., Chen Y., Cheng R., Xu X .  
Journal of Hazardous Materials 161 (2009) 231–240
  
- Lin S.-H., Juang R.-S.  
Journal of Environmental Management 90 (2009) 1336–1349
  
- Limousin G., Gaudet J.P ., Charlet L., Szenknect S, Barthes V., Krimissa M.  
Applied Geochemistry 22 (2007) 249–275.
  
- Ma T.-Y., Zhang X.-J., Yuan Z.-Y.  
Microporous and Mesoporous Materials 123 (2009) 234-242 .
  
- Ma K. L., Bhaumik A, Masahiro Fujiwara M , Matsukata M.  
Microporous and Mesoporous Materials 93 (2006) 40–45.
  
- Mangrulkar P. A., Kamble S.P., Meshram J., Sadhana S .Rayalu S.S.  
Journal of Hazardous Materials 160 (2008) 414–421
  
- Mekhezoumi D. Abdmeziem K., Bagtache, R. Couchot P. “2<sup>nd</sup> maghrebien symposium on clay minerals”(sma-II) 22 –23 Avril 2006 Meknès (Maroc).
  
- Meynen V., Cool P., Vansant E.F.  
Microporous and Mesoporous Materials 125 (2009) 170–223.
  
- Mohd Din A.T., Hameed B.H., Ahmad A. L.  
Journal of Hazardous Materials 161 (2009) 1522–1529
  
- Nadavala S.K., Swayampakula K., Boddu V.M, Abburi K.  
Journal of Hazardous Materials 162 (2009) 482–489

- Nagamuni Reddy K., Siva Reddy G., Lakshmi Reddy S. and Rao P.S.  
Cryst. Res. Technol. 41 (2006) 818 – 821.

- Namasivayam C. , Sumithra S.  
Clean Techn Environ Policy 9 (2007) 215–223.

- Neagu V., Unitea I., Tudorache E., Orbeci C.  
Revue Roumaine de chimie, 52(4) (2007) 431-435.

- Pan C., Yuan S., Zhang.  
Applied Catalysis A: General 312 (2006) 186–193.

- Pan G., Kurumada K.I.  
Chemical Engineering Journal 138 (2008) 194–199.

- Pang J., Na H, Lu Y.  
Microporous and Mesoporous Materials 86 (2005) 89–95.

- Pappalardo, R.  
J.mol.spectrosc. 6 (1961) 554-571

- Park K.-H., Balathanigaimani M.S., Shim W.-G., Lee J.-W, Moon H.  
Journal Microporous and Mesoporous Materials 127 (2010) 1–8.

- Polat H., Molva M., Polat M.  
Int. J. Miner. Process. 79 (2006) 264–273.

- Rajesk k., Shajesh P., Pullithadathil B., Warriar K.G.  
Microporous and Mesoporous Materials 116 (2008) 693- 697.

- Rajic N., Stojakovic D., Hanzel D., Logar N.Z., Kaucic V.  
Microporous and Mesoporous Materials 55 (2002) 313–319.

- Ruggieri F., Marin V., Gimino D., Frnandez-Turiel J.L., Garcia-Valles M., Gutierrez.  
Engineering Geology 101 (2008) 245-250
  
- Sarkar A., Pramanik P.  
Microporous and Mesoporous Materials 117 (2009) 580–585.
  
- Sarkar K., Yokoi T., Tatsumi T., Bhaumik A.  
Microporous and Mesoporous Materials 110 (2008) 405–412.
  
- Schmidt S.M., McDonald J., Pineda E.T., Verwilst A.M., Chen Y., Josephs R., Ostafin A.E.  
Microporous and Mesoporous Materials 94 (2006) 330–338
  
- Senturk H.B., Ozdes D., Gundogdu A., Duran C., Soylak M.  
Journal of Hazardous Materials 169 (2009) 1022–1028.
  
- Sobczynski A ., Gimenez J ., Cervera-March S.  
Monatshefte fur Chemie 128 (1997)1109-1118
  
- Sprynskyy M., Ligor T., Lebedynets M ., Buszewski B.  
Journal of Hazardous Materials 169 (2009) 847–854.
  
- Srihari V., Das A.  
Desalination 225 (2008) 220–234.
  
- Struzhko V.L., Senchilo E.V., Il'in V.G  
Theoretical and Experimental Chemistry 42 (2006) 42-54
  
- Taguchi A., Schuth F.  
Microporous and Misoporous Materials 77 (2005) 1-45.
  
- Tarafdar A., Biswas S., Pramanik N. K., Pramanik P.  
Microporous and Mesoporous Materials 89 (2006) 204–208.

- Thieme M., Schuth F.  
Microporous and Mesoporous Materials 27 (1999) 193–200.
  
- Uddin M.T., Islam M.S., Abedin M.Z.  
Journal of Engineering and Applied Sciences 2 (2007) 11-17
  
- Wang J., Liu Q.  
Microporous and Mesoporous Materials 107 (2008) 233–239.
  
- Wang S., Peng Y.  
Chemical Engineering Journal 156 (2010) 11–24.
  
- Wilson S.T., Lok B.M., Messiam C.A., Cannan T.R., Flanigen E.M.  
J.Am.Chem.,Soc. (1982) 104-1146.
  
- Xie L., Gao Q., Wu C., Hu J.  
Microporous and Mesoporous Materials 86 (2005) 323–328.
  
- Yildiz A., Gür A., Ceylan H.  
Russian Journal of Physical Chemistry 80 (2006) S172-S176.
  
- Yousef R.I., El-Eswed B.  
Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 334 (2009) 92–99
  
- Yu J.Y., Shin M.Y., Noh J.-H., Seo J.J.  
Geosciences Journal 8 (2004) 191-198.
  
- Zakharov A.G. , Voronova M.I., Surov O.V., Batov D.V.  
Journal of Molecular Liquids 151 (2010) 74–80.
  
- Zeng X., Fan Y., Wu G., Wang C., Shi R.  
Journal of Hazardous Materials 169 (2009) 1022–1028.

- Zhang G. X., Lin S., Chen X., Chen J., YanG Li., Luo M.  
Front. Chem. China, 2 (2007) 419–421.

-Zhao D., Huo Q.,Feng J.,Chmelka B F., Stuky G.D.  
J.Am.Chem.Soc.120 (1998) 6024

- Zhao X.S., Lu Max.G.Q.  
Microporous and Mesoporous Materials 44-45 (2001) 185- 194.

- Zhao G., Li Y ., Liu X.  
Journal of Hazardous Materials 175 (2010) 715–725.

- Zhu L., Zhu R.  
Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 320 (2008) 19–24.

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
	<b>chapitre I</b>	
<b>1</b>	propriétés chimiques et physiques du phénol.....	<b>23</b>
	<b>chapitre III</b>	
<b>2</b>	liste des réactifs utilisés.....	<b>38</b>
<b>3</b>	Conditions de synthèse et aspect des produits.....	<b>41</b>
<b>4</b>	Caractéristiques des sels utilisés.....	<b>43</b>
	<b>Chapitre IV</b>	
<b>5</b>	Attribution des bandes IR de (CuP-HDTMA-6).....	<b>46</b>
<b>6</b>	Attribution des bandes IR de (CuP-HDTMA-8).....	<b>47</b>
<b>7</b>	Attribution des bandes IR de (CuP-HDTMA-13).....	<b>48</b>
<b>8</b>	Attribution des bandes IR de (CuP-HDTMA-30).....	<b>49</b>
<b>9</b>	Attribution des bandes IR de (CuP-HDTMA-32).....	<b>50</b>
<b>10</b>	Attribution des bandes IR de (CuP-HDTMA-51).....	<b>51</b>
<b>11</b>	Caractéristiques texturales de (CuP-HDTMA-6).....	<b>74</b>
<b>12</b>	Caractéristiques de (CuP-HDTMA-6) après extraction à l'alcool .....	<b>75</b>
<b>13</b>	Caractéristiques texturales de (CuP-HDTMA-8).....	<b>77</b>
<b>14</b>	Caractéristiques de (CuP-HDTMA-8) après extraction à l'alcool.....	<b>78</b>
<b>15</b>	Caractéristiques texturale de (CuP-HDTMA-30).....	<b>80</b>
<b>16</b>	Caractéristiques texturale de (CuP-HDTMA-32).....	<b>82</b>
<b>17</b>	Résultats de l'analyse par spectrométrie de fluorescence X.....	<b>89</b>
<b>18</b>	Paramètres cinétiques.....	<b>101</b>
<b>19</b>	Résultats des modèles de Freundlich et Langmuir.....	<b>104</b>
<b>20</b>	Résultats des modèles d'Elovich et Dubinin-Radushkevich .....	<b>106</b>
<b>21</b>	Paramètres thermodynamiques à pH6,23.....	<b>107</b>
<b>22</b>	Paramètres thermodynamiques à pH10.....	<b>108</b>

## LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
	<b>Chapitre I</b>	
1	Les quatre types l'isotherme.....	8
2	Représentation schématique de la structure de grains d'adsorbants hétérogènes et homogènes.....	10
	<b>Chapitre II</b>	
3	Classification des solides poreux.....	24
4	Structures des principaux membres de la famille M41 S.....	26
5	Principe et mécanisme de synthèse d'un matériau MCM.....	29
	<b>Chapitre IV</b>	
6	Spectre Infra Rouge de (CuP-HDTMA-6).....	45
7	Spectre Infra rouge de (Cup-HDTMA-8).....	46
8	Spectre Infra Rouge de (CuP-HDTMA-13).....	47
9	Spectre Infra Rouge de Cu-HDTMA-30).....	48
10	Spectre Infra Rouge de CuP-HDTMA-32).....	49
11	Spectre Infra Rouge de CuP-HDTMA-51).....	50
12	Spectre de diffraction des Rayons X aux petits angles .....	52
13	Diffraction des RX aux grands angles.....	52
14	Micrographies et analyse par EDAX de la phase (CuP-HDTMA-6).....	54
15	Micrographies et analyse par EDAX de la phase (CuP-HDTMA-8).....	54
16	Micrographies et analyse par EDAX de la phase (CuP-HDTMA-13) .....	55
17	Micrographies et analyse par EDAX de la phase (CuP-HDTMA-21).....	56
18	Micrographies d'une phase SBA-15.....	57
19	Courbes ATG/DTG de l'HDTMA pur .....	58
20	Etude en spectrométrie de masse de HDTMA pur.....	59
21	Courbes ATG/DTG de (CuP-HDTMA-6).....	60
22	Courbes de l'analyse en spectrométrie de masse de(CuP- HDTMA-6).....	61
23	Courbes ATG/DTG de ( CuP-HDTMA-6) extrait à l'alcool.....	62

<b>24</b>	Courbes de l'analyse en spectrométrie de masse de(CuP- HDTMA-6) extrait à l'alcool.....	<b>63</b>
<b>25</b>	Courbes ATG/DTG de ( CuP-HDTMA-8).....	<b>64</b>
<b>26</b>	Courbes de l'analyse en spectrométrie de masse de (CuP- HDTMA-8).....	<b>64</b>
<b>27</b>	Etude en spectrométrie de masse de la phase (CuP-HDTMA-8 ) extrait à l'alcool.....	<b>65</b>
<b>28</b>	Courbes ATG/DTG de la phase (CuP-HDTMA-13).....	<b>66</b>
<b>29</b>	Etude en spectrométrie de masse de la phase (CuP-HDTMA-13).....	<b>66</b>
<b>30</b>	Courbes ATG/DTG de la phase (CuP-HDTMA-30).....	<b>67</b>
<b>31</b>	Etude en spectrométrie de masse de la phase (CuP-HDTMA-30).....	<b>68</b>
<b>32</b>	Courbes ATG/DTG de la phase (CuP-HDTMA-32).....	<b>69</b>
<b>33</b>	Etude en spectrométrie de masse de la phase (CuP-HDTMA-32).....	<b>69</b>
<b>34</b>	Courbes ATG/DTG de la phase (CuP-HDTMA-51).....	<b>70</b>
<b>35</b>	Etude en spectrométrie de masse de la phase (CuP-HDTMA-51).....	<b>71</b>
<b>36</b>	Isotherme d'adsorption –désorption d'azote à 77 K de (CuP-HDTMA-6) .....	<b>72</b>
<b>37</b>	Diamètre moyen des pores de la phase CuP-HDTMA-6).....	<b>73</b>
<b>38</b>	Isotherme d'adsorption –désorption d'azote à 77 K sur la phase (CuP-HDTMA-6) extrait à l'alcool.....	<b>74</b>
<b>39</b>	Isotherme d'adsorption –désorption d'azote à 77 K sur la phase (CuP-HDTMA-8).....	<b>76</b>
<b>40</b>	Isotherme d'adsorption –désorption d'azote à 77 K sur la phase (CuP-HDTMA-8) après extraction par l'éthanol.....	<b>76</b>
<b>41</b>	Diamètre moyen des pores de la phase (CuP-HDTMA-8).....	<b>77</b>
<b>42</b>	Isotherme d'adsorption –désorption d'azote à 77 K sur la phase (CuP-HDTMA-30).....	<b>79</b>
<b>43</b>	Diamètre moyen des pores de la phase CuP-HDTMA-30).....	<b>79</b>
<b>44</b>	Isotherme d'adsorption –désorption d'azote à 77 K sur la phase (CuP-HDTMA-32).....	<b>81</b>
<b>45</b>	Diamètre moyen des pores de la phase CuP-HDTMA-32).....	<b>82</b>
<b>46</b>	Spectre de réflectance UV visible proche IR de la phase (CuP-HDTMA-6)...	<b>84</b>
<b>47</b>	Spectre de réflectance UV visible proche IR de la phase (CuP-HDTMA-6) Extrait à l'alcool.....	<b>84</b>

<b>48</b>	Spectre de réflectance UV visible proche IR de la phase (CuP-HDTMA-6) et (CuP-HDTMA-6) Extrait à l'alcool.....	<b>84</b>
<b>49</b>	Spectre de réflectance UV visible proche IR de la phase (CuP-HDTMA-8)...	<b>85</b>
<b>50</b>	Spectre de réflectance UV visible proche IR de la phase (CuP-HDTMA-13)..	<b>85</b>
<b>51</b>	Spectre de réflectance UV visible proche IR de la phase (CuP-HDTMA-13) et (CuP-HDTMA-6) extrait à l'alcool.....	<b>86</b>
<b>52</b>	Spectre de réflectance UV visible proche IR de la phase (CuP-HDTMA-51)..	<b>86</b>
<b>53</b>	Spectre de réflectance UV visible proche IR de la phase (CuP-HDTMA-30)..	<b>87</b>
<b>54</b>	Spectre de réflectance UV visible proche IR de (CuP-HDTMA-32).....	<b>88</b>
<b>55</b>	Spectres comparatifs .....	<b>88</b>
<b>56</b>	Spectre de fluorescence X du composé CuP – HDTMA-6.....	<b>90</b>
<b>57</b>	Effets du temps du contact sur l'adsorption.....	<b>91</b>
<b>58</b>	Effet du pH sur l'adsorption.....	<b>92</b>
<b>59</b>	Isotherme à $T=23^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ .....	<b>93</b>
<b>60</b>	Isotherme à $T=35^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ .....	<b>94</b>
<b>61</b>	Isotherme à $T=45\pm 2^{\circ}\text{C}$ .....	<b>94</b>
<b>62</b>	Effet de la température à $\text{pH}=6,23$ .....	<b>95</b>
<b>63</b>	Effet de la température à $\text{pH}=10$ .....	<b>95</b>
<b>64</b>	Effet de la masse de l'adsorbant.....	<b>96</b>
<b>65</b>	Effet de la concentration initiale du phénol.....	<b>97</b>
<b>66</b>	Effet de la présence de sels.....	<b>98</b>
<b>67</b>	Isotherme d'adsorption de l'argile du phosphate.....	<b>99</b>
<b>68</b>	Modèle cinétique de premier ordre.....	<b>100</b>
<b>69</b>	Modèle cinétique de deuxième ordre.....	<b>101</b>
<b>70</b>	Modèle d'Elovich.....	<b>102</b>
<b>71</b>	Modèle de la diffusion intra-particulaire.....	<b>103</b>
<b>72</b>	Montage catalytique.....	<b>109</b>