



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Macromoléculaire

Par :

M^{lle} MERAD Hadjer Zaima

Sur le thème

Traitement des eaux par adsorption sur MCM-41 synthétisé à partir de la bentonite de Maghnia

Soutenu publiquement le 25 Juin 2025 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BENBADJI Kamel Ismat	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr ALI-DAHMANE Tewfik	MCA	ESSA Tlemcen	Encadrant
Mr BENYKHLEF Samir	MCA	ESSA Tlemcen	Examineur

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, nous remercions Dieu pour avoir donné la santé, le courage et la volonté pour achever notre travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolites Organique (LAEPO) de la Faculté des Sciences à l'université Abou berk Belkaid Tlemcen.

*Nous tenons tout d'abord à remercier notre encadreur Monsieur **ALI-DAHMANE TEWFIK**, maître de conférences à l'Ecole Supérieure en Sciences Appliquées de Tlemcen. Ce fut un grand plaisir de travailler avec lui durant la préparation de ce mémoire. Je le remercie également pour son soutien moral, sa grande disponibilité ; il a été présent dans mes débuts incertains et dans les moments de découragements où le doute s'est installé. Qu'il soit assuré de ma profonde gratitude.*

*Nous tenons à remercier Monsieur **BENABADJI Kamel Ismat**, professeur à l'université Abou Bekr Belkaid à Tlemcen, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.*

*Nos vifs remerciements vont à Monsieur **BENYKHLEF SAMIR**, maître de conférences à l'École Supérieure en Sciences Appliquées de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Nous tenons à remercier Madame **BOUYAD Souhila**, ingénieure du laboratoire, de nous avoir accueillis au sein de son laboratoire. Nous avons particulièrement apprécié son savoir scientifique, ses diverses compétences et ses idées. Nous tenons à lui exprimer toute notre reconnaissance pour la confiance qu'elle nous a accordée et pour tous ses conseils et encouragements.*

*Nous adressons nos sincères remerciements aux doctorants **BELAID Abdel Ali** et **BOURAS Oussama** de l'université Abou Berk Belkaid de Tlemcen. Pour leur aide durant la préparation de ce mémoire.*

Dédicaces

Nous consacrons ce mémoire à nos familles respectives, dont le soutien inébranlable, l'encouragement incessant et l'affection constante nous ont soutenus tout au long de ce voyage.

À nos parents, pour leur patience, leur foi et les principes qu'ils nous ont inculqués.

À nos frères et sœurs, pour leur présence discrète mais inestimable, leur compréhension, leurs encouragements et leur appui moral qui ont su nous inspirer et nous consoler lors des périodes de doute.

Nous dédions ce travail à nos amis et famille, pour leur soutien attentif, leurs recommandations perspicaces et leurs encouragements tout au long de ce parcours.

Nous tenons à exprimer notre sincère gratitude à tous ceux qui, de manière directe ou indirecte, ont participé à la réalisation de ce projet.

Que ce mémoire illustre l'engagement, le travail acharné et la détermination qui nous ont accompagnés tout au long de sa réalisation.

SOMMAIRE

Sommaire

	Page
Liste des figures	I
Liste des tableaux	II
Abreviations et symboles	III
INTRODUCTION GÉNÉRALE	2
Chapitre I : Rappel bibliographique	
I. A. GENERALITES SUR LES MATERIAUX POREUX	6
I. A. 1. Les matériaux poreux	6
I. A. 2. Les matériaux mésoporeux de type M41S	7
I. A. 3. MCM-41	7
<i>I. A. 3. 1. Synthèse de MCM-41</i>	8
<i>I. A. 3. 2. Mécanisme de formation de MCM-41</i>	8
<i>I. A. 3. 3. Propriétés du MCM-41</i>	9
<i>I. A. 3. 4. Les Application de MCM-41</i>	10
<i>I. A. 3. 5. Synthèse de MCM-41 à partir des sources naturelles</i>	12
<i>I. A. 3. 6. La bentonite</i>	14
I. B. ADSORPTION	15
I. B. 1. Définition de l'adsorption	15
I. B.2. Les types d'adsorption	15
<i>I. B. 2. 1. L'adsorption physique ou physisorption</i>	15
<i>I. B. 2. 2. L'adsorption chimique</i>	16
I. B. 3. Effet des différents facteurs influençant l'adsorption	16
<i>I. B. 3. 1. Surface spécifique</i>	16
<i>I. B. 3. 2. La taille des pores</i>	16
<i>I. B. 3. 3. Le pH</i>	17
<i>I. B. 3. 4. Nature de l'adsorbant</i>	17
<i>I. B. 3. 5 Nature de l'adsorbat</i>	17
<i>I. B. 3. 6. Température</i>	17
I. B.4. Isotherme d'adsorption	17
I. C. LES COLORANTS	18
I. C. 1. Définition des colorants	18
I. C. 2. Classification des colorants	19
<i>I. C. 2. 1. Colorant chimique</i>	19
<i>I. C.2.2. Classification tinctoriale</i>	20
I. C. 3. Colorant bleu de méthylène	21
Références du chapitre I	22

Chapitre II : Partie expérimental

II. A. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE MCM-41 A PARTIR DE LA BENTONITE	31
II. A.1. Les réactifs utilisés	31
II. A.2. Protocole de synthèse	32
II. A.2.1. Extraction de la silice	32
II. A.2.2. Synthèse de MCM-41	34
II. A.2.3. Extraction de l'agent structurant par calcination	36
II. A.3. Caractérisation de MCM-41	37
II. A.3.1. Diffraction des rayons X	37
II. A.3.2. Spectroscopie infrarouge	39
II.B. ETUDE DE L'ADSORPTION DU BLEU DE METHYLENE PAR MCM-41	41
II.B.1. Matériels et réactifs	41
II.B.1.1. Réactifs utilisés	41
II.B.1.2. Matériels utilisés	41
II.B.2. Protocole d'adsorption	41
II.B.2.1. Effet du temps de contact	42
II.B.2.2. Effet de la masse de l'adsorbant	42
II.B.2.3. Effet de la concentration initiale en adsorbat	42
II.B.2.4. Effet du pH	42
II.B.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption	43
II.B.3.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre	43
II.B.3.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre	43
II.B.4. Modélisation de l'isotherme d'adsorption	43
II.B.4.1. Model de Langmuir	44
II.B.4.2. Model Freundlich	44
II.B.5. Thermodynamique d'adsorption	44
Références du chapitre II	46

Chapitre III : Résultats et discussions

III.A. CARACTÉRISTIQUE DE MCM-41	48
III.A.1.1. Analyse par diffraction RX	48
III.A.1.2. Analyse par infrarouge	51
III.B. ETUDE DE L'ADSORPTION DE BLEU METHYLENE PAR MCM-41 PREPARE A PARTIR DE LA BENTONITE	53
III.B.1. Courbe d'étalonnage	53
III.B.2. Effet des différents paramètres sur l'adsorption	53
III.B.2.1. Effet du temps de contact	53
III.B.2.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption	56
III.B.2.3. Effet de la masse de MCM-bentonite	56
III.B.2.4. Effet de la concentration initiale en adsorbat	57
III.B.2.5. Modélisation de l'isotherme d'adsorption	58

<i>III.B.2.6. Effet du pH</i>	61
<i>III.B.2.7. Effet de la température</i>	64
Références du chapitre III	67
CONCLUSION GÉNÉRALE	71

Liste des figures

Chapitre I : Rappel Bibliographique

	Page
Figure I.1. Classification des matériaux poreux selon distribution des tailles des pores	6
Figure I.2. Les structures de MCM-41, MCM-48 et MCM-50	7
Figure I.3. Structure de bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB)	8
Figure I.4. Schéma de la synthèse de MCM-41	8
Figure I.5. Mécanisme de formation de MCM-41 proposé par par Galarneau et coll	9
Figure I.6. Structure de la montmorillonite	15
Figure I.7. Schématisation d'une adsorption	15

Chapitre II : Partie expérimentale

Figure II.1. Bentonite de Maghenia	31
Figure II.2. Mélange bentonite/NaOH après chauffage de 3h à 550°C	32
Figure II.3. Le mélange après broyage.	32
Figure II.4. Mélange sous agitation.	33
Figure II.5. Le Surnageant.	33
Figure II.6. Fusion alcaline de la bentonite naturelle	34
Figure II.7. Mélange : eau distillée + NH ₄ OH + CTAB.	34
Figure II.8. Ajustement du pH.	35
Figure II.9. Filtration sous vide.	35
Figure II. 10. Protocole expérimental de synthèse de MCM-41 à partir de la bentonite naturelle.	36
Figure II.11. Schéma simplifié de l'extraction de CTA ⁺ par calcination.	36
Figure II. 12. Diffraction RX sur deux plans réticulaires .	37
Figure II.13. Diffractogramme de rayons X de MCM-41 calciné purement silicique.	38
Figure II.14. Représentation schématique de l'arrangement hexagonal de MCM 41.	39
Figure II.15. Spectre Infrarouge de MCM-41 purement silicique (Source de silice : silice colloïdale, agent structurant : CTAB).	40

Chapitre III : Résultats et discussion

Figure III.1. Diffractogrammes RX : (a) bentonite de Maghnia naturelle, (b)MCM-bentonite non calcinée (2 θ 2-80°), (b ₁) MCM-bentonite non calcinée (2 θ 2-10°), (c)MCM-bentonite calcinée (2 θ 2-80°), (c ₁) MCM-bentonite calcinée (2 θ 2-10°).	50
Figure III.2. Spectres Infrarouge de MCM-41 synthétisés à partir de la bentonite comme source de silice.	52
Figure III.3. Courbe d'étalonnage de BM par UV-Visible.	53
Figure III.4. Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM par MCM-bentonite. (C ₀ = 10 ppm, volume de la solution = 20 mL, masse de MCM-bentonite = 5 mg, pH libre, température ambiante).	54
Figure III. 5. Modèles cinétique de l'adsorption du BM par MCM-bentonite (a) modèle pseudo- premier ordre (b) modèle pseudo-second ordre	55
Figure III.6. Effet de la masse de MCM-bentonite. (C ₀ = 10 ppm, volume de la solution = 20 mL, temps de contact = 45 min, pH libre, température ambiante).	57
Figure III.7. Effet de la concentration initial de BM. (volume de la solution = 20 mL, masse de MCM-bentonite = 5 mg, temps de contact = 45 min, pH libre et température ambiante).	58
Figure III.8. (a) Isotherme d'adsorption de BM sur la MCM-41-bentonite (b) Linéarisation de isotherme selon Langmuir (c) Linéarisation de isotherme selon Freundlich. (C ₀ = 10 ppm, volume de la solution = 20 mL, temps de contact = 45 min, pH libre et température ambiante).	60
Figure III.9. Effet du pH initial sur l'adsorption de BM sur MCM-bentonite. (C ₀ = 10 ppm, volume de la solution = 20 mL, masse de MCM-bentonite = 5 mg, temps de contact = 45 min, température ambiante).	62
Figure III. 10. Mécanisme proposé pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le MCM-bentonite.	63
Figure III.11. Effet de la température sur l'adsorption de BM par MCM-bentonite. (C ₀ = 10 ppm, Volume de la solution = 20 mL, masse de MCM-bentonite = 5 mg, pH = 7,5, temps de contact = 45 min).	65
Figure III.12. Graphique de Van't Hoff de l'adsorption de BM par MCM-bentonite.	65

Liste des tableaux

Chapitre I : Rappel Bibliographique

	Page
Tableau I.1. Représentation des trois types de matériaux selon le diamètre de leurs pores.	6
Tableau I.2. Historique des matériaux mésoporeux préparés à partir des sources naturelles.	13
Tableau I. 3. Types isotherme d'adsorption.	18
Tableau I.4. Les caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène	21

Chapitre II : Partie expérimentale

Tableau II.1. Composition chimique de la bentonite de Maghnia.	31
---	----

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III.1. Résultats par diffraction RX.	51
Tableau III.2. Paramètres cinétiques de l'adsorption de MB sur MCM-bentonite	56
Tableau III.3. Paramètres des modèles d'isotherme d'adsorption concernant l'adsorption du MB sur le MCM-41.	60
Tableau III.4. Comparaison les paramètre d'adsorption de MCM-41 adsorbant de MB avec d'autre MCM-41	61
Tableau III.5. Paramètres thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène par MCM-bentonite.	66

Abréviations et symboles

nm	:	Nanomètre
M41S	:	Famille des MCM
a_0	:	Unité de maille
IUPAC	:	Union International de Chimie Pure et Appliquée
Å	:	Angström
MCM-41	:	Mobil Composition of Matter n°41
CTAB	:	Bromure de cetyltriméthylammonium
S_{BET}	:	Surface spécifique calculée selon la méthode BET
BET	:	Brunauer-Emmet-Teller.
T	:	Thétraédrique
O	:	Octaédrique
λ	:	Longueur d'onde
BM	:	Bleu de méthylène
DRX	:	Diffraction des rayons X
d_{100}	:	Distance interréticulaire
θ	:	Demie angle de déviation (DRX)
D_p	:	Diamètre du pore
E_p	:	Epaisseur des parois
IR	:	Infrarouge
COV	:	Composés organiques volatils
BMS	:	Silice mésoporeuse bimodale
T	:	Température
d	:	Distance entre deux plans réticulaires indexés dans le système de Miller (hkl)
θ	:	Demie angle de déviation.
n	:	Ordre de diffraction
ν	:	Vibration d'élongation en infrarouge
δ	:	Vibration de déformation en infrarouge
q_t	:	Capacité d'adsorption au temps t
R (%)	:	Taux d'adsorption
C_0	:	Concentration initiale de Bleu de méthylène
C_t	:	Concentration de Bleu de méthylène au temps t
V	:	Volume
m	:	Masse
k_1	:	Constante cinétique du modèle pseudo-premier ordre
k_2	:	Constante cinétique du modèle pseudo-second ordre
q_e	:	Quantité de BM adsorbée à l'équilibre
k_L	:	Constante de Langmuir
q_{max}	:	Capacité d'adsorption maximale
K_F	:	Constante de Freundlich
K_d	:	Coefficient de distribution thermodynamique.
R	:	Constante des gaz parfait (8,314 J/K.mole).
ΔH	:	Variation d'enthalpie
ΔG°	:	Variation d'énergie libre de Gibbs
ΔS°	:	Variation d'entropie
I_{100}	:	Intensité du pic correspond à la réflexion 100
u.a	:	Unité arbitraire

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'augmentation des rejets d'effluents industriels dans les écosystèmes aquatiques continue de poser un problème global significatif, à savoir la pollution de l'eau. Parmi les multiples substances polluantes, les colorants synthétiques issus des secteurs du textile, du cuir, du papier et de la teinture posent une problématique particulière en raison de leur stabilité chimique élevée, de leurs structures aromatiques complexes et de leurs résistances à la biodégradabilité. Ces pigments diminuent non seulement la transmission de la lumière à travers les volumes d'eau, dérangeant ainsi l'activité photosynthétique, mais ils comportent aussi des dangers toxiques, cancérigènes et mutagènes importants pour l'être humain et les organismes aquatiques. Il est donc crucial d'éliminer efficacement les colorants des eaux usées pour réduire les risques environnementaux et sanitaires, tout en assurant le respect des réglementations strictes concernant les rejets [1]. Différentes méthodes physiques, chimiques ou biologiques ont été étudiées pour éliminer les colorants des eaux polluées [1]. On peut citer par exemple la coagulation-floculation [2], la filtration sur membrane, les traitements électrochimiques, les processus d'oxydation avancés [3] et à l'adsorption [4,5]. Parmi ces procédés, l'adsorption s'est avérée très prometteuse en raison de sa simplicité, de son économie, de sa grande efficacité et de sa capacité ingénieuse à éliminer un large éventail de polluants de l'eau sans générer de sous-produits nocifs.

De nombreux matériaux adsorbants différents, tel que le charbon actif [6], les zéolithes [7], les argiles [8] et les solides métallo-organiques aux silices mésoporeuses ont été utilisés comme adsorbants [9]. La recherche sur le développement de matériaux de surface importante, à porosité ajustable et avec une chimie de surface conçue pour éliminer les colorants, reste un secteur très prometteur. Récemment, beaucoup d'attention est accordée à la synthèse d'une manière durable et respectueuse de l'environnement des matériaux poreux à partir de sources naturelles, et cela s'explique par les préoccupations environnementales et également le désir du recours des matières premières abondantes et peu coûteuses. En tant que tel, les déchets agricoles, la terre de diatomées, les argiles et les roches volcaniques ont été explorés en tant que précurseurs alternatifs pour la synthèse de silices poreuses, de zéolithes et d'autres matériaux adsorbants. Le matériau poreux utilisé comme adsorbant dans ce travail est un solide mésoporeux de type MCM-41 à base de silice, préparé à partir d'une

bentonite naturelle. Cet adsorbant est caractérisé par une surface spécifique qui peut atteindre 1500 m²/g et un diamètre des pores ajustable dans un intervalle de 1,5 à 10 nm.

Le manuscrit est divisé en trois chapitres :

Le chapitre un est consacré à un rappel bibliographique sur les solides poreux, l'adsorption et les colorants.

Le deuxième chapitre décrit la partie expérimentale de ce mémoire, à savoir le protocole expérimental pour la synthèse du matériau mésoporeux de type MCM-41, en utilisant la bentonite de Maghnia comme source de silice, les techniques de caractérisation employées afin d'analyser les propriétés du matériau préparé et les techniques appliquées pour effectuer l'adsorption du bleu de méthylène par MCM-bentonite.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats et discussion concernant la caractéristique de MCM-41 et l'étude de l'adsorption de bleu méthylène par MCM-bentonite préparé à partir de la bentonite.

Une conclusion générale fera le point sur l'ensemble du travail.

Références

- [1] Dutta, Sohini, et al. Contamination of textile dyes in aquatic environment: Adverse impacts on aquatic ecosystem and human health, and its management using bioremediation. *Journal of Environmental Management* 353, p 120103, **2024**.
- [2] Goudjil, S., Guergazi, S., Masmoudi, T., & Achour, S. Effect of reactional parameters on the elimination of Congo Red by the combination of coagulation-flocculation with aluminum sulfate. *Desalination and Water Treatment*, 209, 429-436, **2021**.
- [3] Javeed, T., Nawaz, R., Al-Hussain, S. A., Irfan, A., Irshad, M. A., Ahmad, S., & Zaki, M. E. Application of advanced oxidation processes for the treatment of color and chemical oxygen demand of pulp and paper wastewater. *Water*. 15, no. 7, p. 1347, **2023**.
- [4] K. D. Belaid et S. Kacha, Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois, *Revue des Sciences de l'eau*. 24, no. 2, p. 131–144, **2011**.
- [5] B. Belahrach et al., Investigation of equilibrium and kinetic aspects of methylene blue dye adsorption from aqueous solutions using raw and extract of *Eriobotrya japonica* seeds, *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration*, p. 1–15, **2025**
- [6] S. Mahari, A. M. Asaad, R. F. M. Nor et al., Adsorption study of methylene blue dye using activated carbon prepared from waste palm fiber, *Environmental Monitoring and Assessment*. 196, no. 5, p. 528, **2024**.
- [7] S. Radoor, J. Karayil, A. Jayakumar, et al., Élimination du bleu de méthylène d'une solution aqueuse à l'aide de la zéolite ZSM-5 modifiée par PDADMAC comme nouvel adsorbant, *Journal of Polymers and the Environment*. 29, p. 3185–3198, **2021**
- [8] H. Sadki, K. Ziat et M. Saidi, Adsorption d'un colorant cationique d'un milieu aqueux sur une argile locale activée, *Journal of Materials and Environmental Science*, 5, no. S1, p. 2060–2065, 2014
- [9] S. Khushnood, J. R. Khan, S. Hussain, H. Khan, F. Wahab, K. C. Ng et M. W. Shahzad, Synthesis and characterization of mesoporous caged silica for efficient adsorption of methylene blue from aqueous solution, *Int. Commun. Heat Mass Transfer*, 156, p. 107706, **2024**.

Chapitre I
Rappel bibliographique

I. A. GENERALITES SUR LES MATERIAUX POREUX

I. A.1. Les matériaux poreux

Les matériaux poreux aient été connus depuis longtemps mais vraiment commencé à se développer à partir des années 1980 et 1990. Un matériau poreux est un matériau solide caractérisé par la présence de nombreux pores ou vides [1]. Ces pores peuvent être interconnectés ou non et sont susceptibles d'être remplis par des fluides tels que des liquides ou des gaz. La porosité est définie comme le rapport entre le volume des vides et le volume total du matériau. Les matériaux poreux sont utilisés pour gérer les eaux pluviales, filtrer les polluants, constituer des structures réservoirs et créer des revêtements perméables [2]. Il existe 3 types de matériaux poreux (tableau I.1 et figure I.1) :

Tableau I.1. Représentation des trois types de matériaux selon le diamètre de leurs pores [3].

Matériaux	Exemples	Propriétés
Microporeux	Zéolithes	Diamètres des pores inférieurs à 2 nm
Mésoporeux	M41S	Diamètre de pores compris entre 2 et 50 nm
Macroporeux	Verres poreux	Diamètres des pores supérieurs à 50 nm

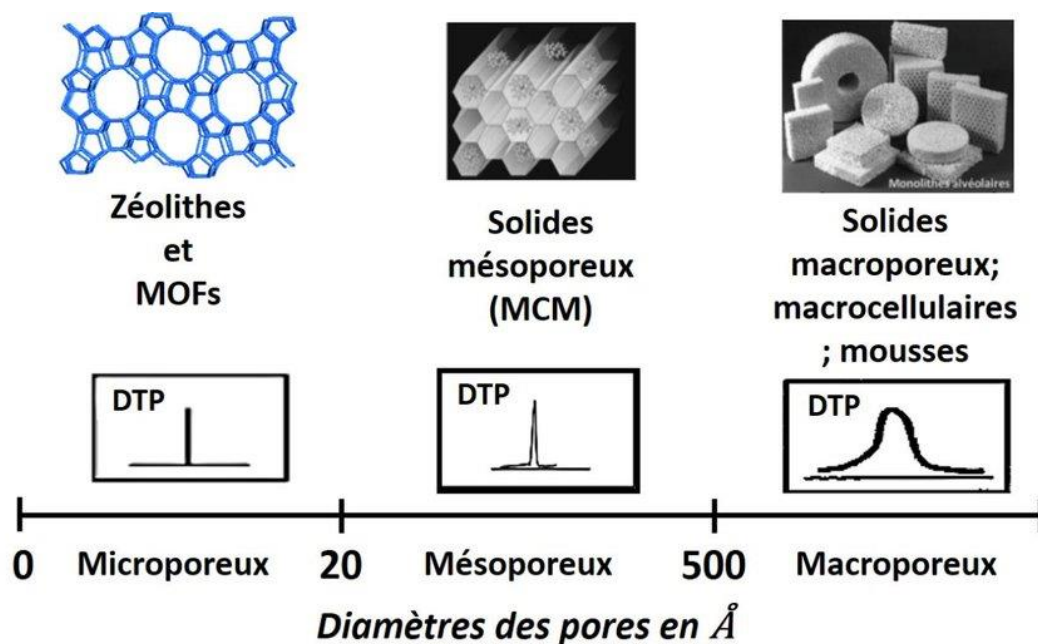


Figure I.1. Classification des matériaux poreux selon distribution des tailles des pores [4].

I. A.2. Les matériaux mésoporeux de type M41S

Les matériaux mésoporeux, découverts en 1992 par des chercheurs de Mobil Oil [5] sont des solides caractérisés par des pores de taille intermédiaire, généralement entre 2 et 50 nanomètres selon la classification de l'UIPAC (Union internationale de chimie pure et appliquée). Cette catégorie se situe entre les matériaux microporeux (moins de 2 nm) et macroporeux (plus de 50 nm) [6]. Ces propriétés les rendent essentiels pour des applications telles que la catalyse, l'adsorption, la séparation et le stockage d'énergie par l'accumulation électrique et d'autres dispositifs énergétiques.

La famille M41S regroupe des matériaux mésoporeux à structure ordonnée, dont le MCM-41, MCM-48 et MCM-50 (figure I.2) [7].

- MCM-41 : un matériau à structure hexagonale réputé pour sa surface spécifique élevée et sa porosité homogène.
- MCM-48 : matériau ayant une structure cubique, présentant une grande stabilité thermique et chimique.
- MCM-50 : un matériau à structure en couches, présentant des caractéristiques situées entre les deux précédents.

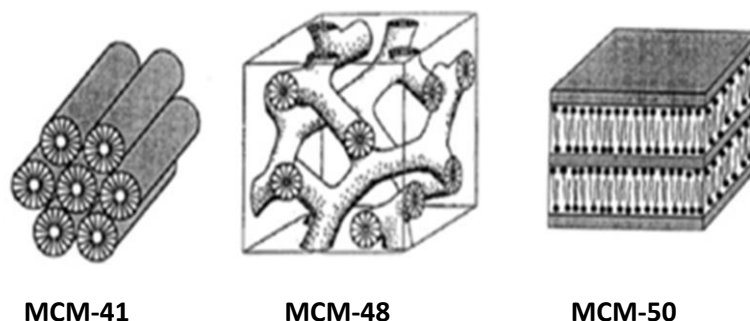


Figure I.2. Les structures de MCM-41, MCM-48 et MCM-50 [7].

I. A.3. MCM-41

MCM-41 qui signifie **Mobil Composition of Matter n°41** est un matériau mésoporeux appartenant à la famille M41S. Il est principalement composé de silice (SiO_2). Ce matériau se distingue par un arrangement régulier de mésopores cylindriques, formant un système de pores unidimensionnel dont la distribution de la taille des pores est homogène. Il présente une texture remarquable de cylindres qui sont séparés par une paroi amorphe constituée de SiO_2 pour les formes purement silicique (Si-MCM-41) [8].

Ces parois sont relativement minces, ce qui peut limiter sa stabilité thermique et hydrothermique [9].

I. A.3.1. Synthèse de MCM-41

La phase MCM-41 est obtenue par synthèse hydrothermale, en utilisant des gels silicatés ou aluminosilicatés, dans un milieu basique et en présence de cations ammonium quaternaire tels que $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$ [10]. Le tensioactif fréquemment employé comme agent structurant pour la préparation de ce matériau est le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB, $C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+ X^-$, où X^- représente l'anion Br^-) (figure I.3).

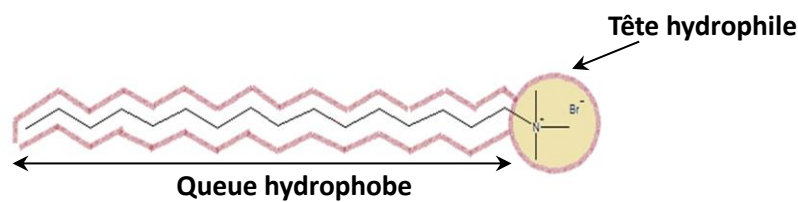


Figure I.3. Structure de bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB).

Pour libérer les pores, l'étape pour extraire l'agent structurant CTAB après la formation de MCM-41 est importante (figure I.4). Cette étape est réalisée par une calcination, qui est une approche courante pour éliminer le CTAB. Elle consiste à chauffer le matériau à des températures élevées (500-550 °C).

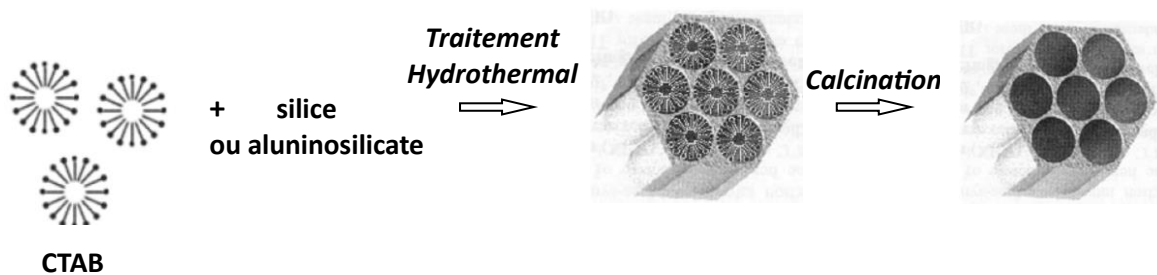


Figure I.4. Schéma de la synthèse de MCM-41.

I. A.3.2. Mécanisme de formation de MCM-41

Le mécanisme de formation de MCM-41 a été décrit par plusieurs modèles [11-12] selon trois étapes (figure I.5) :

(I) Si la concentration en tensioactif (CTAB) est faible et qu'il n'y a pas d'ions silicates, les micelles adoptent une forme sphérique.

(II) Dans le processus de formation du MCM-41, les ions bromure (Br^-) initialement associés au tensioactif sont échangés par des ions silicates ($\equiv\text{SiO}^-$) portant une charge négative.

(III) Les micelles chargées positivement servent de support à la condensation et à la polymérisation des espèces siliciques, formant ainsi une structure hexagonale composite organique-inorganique

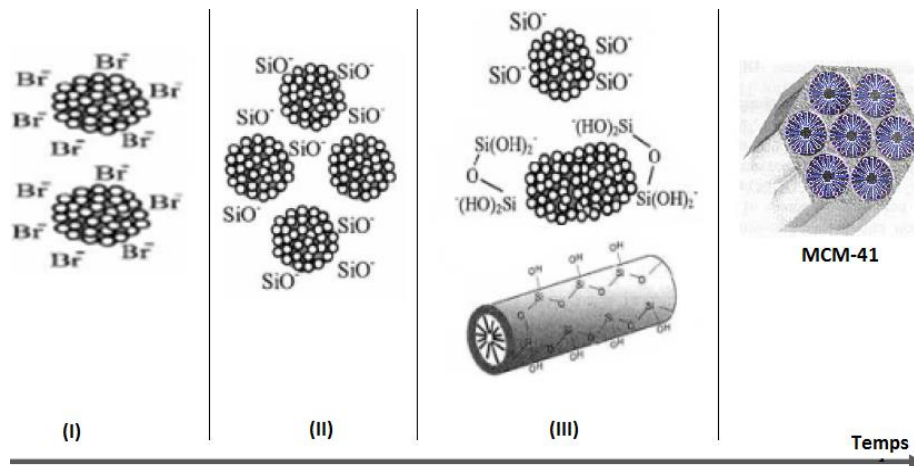


Figure I.5. Mécanisme de formation de MCM-41 proposé par par Galarneau et coll [13].

I. A.3.3. Propriétés du MCM-41

Ce solide mésoporeux est largement étudié pour ses propriétés uniques :

- Structure : un arrangement hexagonal de mésopores cylindrique uniformes dont le groupe spatial est P6mm [14] .
- Surface spécifique : ils se distinguent aussi par une surface spécifique très élevée, qui peut atteindre $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ pour les matériaux purement siliciques, ce qui favorise leur interaction avec d'autres substances.
- Taille des pores : plus grand que celui des zéolithes, et la distribution des pores peuvent être facilement ajustée. Le diamètre des pores cylindriques peut être ajusté dans une gamme de 1,5 à 10 nm [15].
- Stabilité thermique : bien que le MCM-41 offre une bonne stabilité chimique, sa stabilité hydrothermale est limitée en raison de l'épaisseur réduite des parois qui peut varier entre 0,5 nm à 2 nm [16].

- Flexibilité chimique : il peut être modifié chimiquement pour introduire différentes fonctions ou groupes chimiques. Ce qui permet d'adapter ses propriétés en fonction des besoins spécifiques des applications.
- Volume poreux : les matériaux de type MCM-41 ont un volume poreux important de l'ordre de $1 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Ces propriétés les rendent essentiels pour des applications telles que la catalyse, l'adsorption, la séparation et le stockage d'énergie par l'accumulation électrique et d'autres dispositifs énergétiques.

I. A.3.4. Les Application de MCM-41

- **Catalyseur acide**

L'emploi de solides mésoporeux en tant que catalyseurs acides exige l'incorporation d'aluminium dans leurs squelette silicique pour créer un déficit de charge. L'aluminium sous sa forme tétraédrique est à l'origine de l'activité catalytique, tandis que le reste de la structure facilite un transfert efficace des espèces chimiques et offre une vaste surface d'échange [17-18].

En 2022 [19], MCM-41 préparé à partir de la bentonite a été utilisé comme catalyseur acide pour la synthèse des dérivés formamide. Les auteurs ont montré que les avantages de cette méthode sont l'utilisation d'un catalyseur moins coûteux, stable et non toxique. Un catalyseur acide est obtenu par imprégnation de tungstate d'ammonium sur MCM-41 ($\text{WO}_x/\text{MCM-41}$) [20]. Ce dernier a montré une activité catalytique efficace et stable dans la réaction de cétylation entre le glycérol et l'acétone pour la production de solkétal avec une conversion élevée et une bonne stabilité thermique.

- **Catalyseur basique**

MCM-41 purement silicique non calciné (présence de l'agent structurant), peut être utilisé comme catalyseur basique [21-22]. En 2024 [23], Silva et coll., ont étudié la basicité du MCM-41. Les résultats ont montré que la présence d'anions siloxy ($\equiv\text{SiO}^-$) générés par la charge du tensioactif cationique confère au matériau une activité catalytique basique, ce qui le rend efficace pour des réactions de transestérification.

▪ **Catalyse redox**

L'incorporation des métaux dans la structure mésoporeuse permis d'utiliser MCM-41 comme catalyseur dans les réactions redox [24-25].

Récemment, en 2024 [26], des nanoparticules bimétalliques de MCM-41 ont été préparé en utilisant des métaux tels que le tantale (Ta), le titane (Ti), le vanadium (V), le cobalt (Co) et le niobium (Nb). Ces nanoparticules ont été utilisées comme catalyseurs pour l'oxydation des composés oléfiques (1,4-cyclohexadiène, cyclohexène et styrène) et la photodégradation de polluants organiques (phénol et méthyl orange) en présence du peroxyde d'hydrogène. Les résultats ont montré une amélioration de l'activité et de la sélectivité des réactions d'oxydation grâce à l'ajout du deuxième métal au catalyseur Ta-MCM-41.

▪ **Support catalytique**

L'ajout des molécules actives tel que $H_3PW_{12}O_{40}$ [24] à la surface de MCM-41 peut rendre le solide purement silicique fonctionnel. Par conséquent la surface de réaction prend une plus grande importance.

Sadou et coll. [27] ont développé un support catalytique innovant en fixant du cuivre sur MCM-41 avec différents rapports Si/Cu. Ce dernier a montré l'existence d'espèces catalytiques actives de tailles de particules différentes impliquées dans la réactions de la réduction du benzaldéhyde en phase gazeuse à pression atmosphérique.

▪ **Adsorption**

Dû à l'homogénéité de la taille des pores du matériau de type MCM-41, ce dernier occupe une position singulière comme référence pour l'adsorption dans les mésopores [28].

En 2018, Al-MCM-41 a été synthétisé par voie hydrothermale en utilisant le kaolin comme source de silice et d'aluminium. Ce matériau a montré un potentiel adsorbant pour l'élimination du colorant Bleu de méthylène en milieu aqueux avec une capacité d'adsorption de 316 mg/g [29].

Liu et coll, [30] ont montré que le MCM-41 peut être préparé à partir du silicate de sodium extrait de l'Opoka naturel comme source de silice. Le solide obtenu a été utilisé comme adsorbant pour l'élimination des composés organiques volatils (COV).

En 2025, une autre source de silice extraite de riz a été utilisée pour la préparation de MCM-41 à l'échelle nanométrique. Cet adsorbant a montré une capacité d'adsorption très

importante des colorants aromatiques cationiques tel que la rhodamine B après 20 minutes de contact. La capacité d'adsorption a été estimée entre 85 % et 92 % de la concentration initiale du colorant [31].

I. A.3.5. Synthèse de MCM-41 à partir des sources naturelles

La synthèse conventionnelle des matériaux mésoporeux de type MCM-41 repose sur l'utilisation de sources pures de silicium telles que le silicate de sodium, le tétraméthylorthosilicate ou le tétraéthylorthosilicate. Ces composés présentent des inconvénients majeurs : leur coût élevé et la pollution générée lors de leur production. Afin de surmonter ces limitations, la recherche s'est orientée vers l'exploration de sources alternatives, plus écologiques, de silice et/ou d'aluminium. Les minéraux naturels, abondants, économiques et riches en silice et en aluminium, constituent une alternative prometteuse pour la synthèse de matériaux mésoporeux.

En 2014 [10], la bentonite algérienne a été utilisée comme une source aluminosilicate pour la préparation de MCM-41. Le solide obtenu est caractérisé par une surface spécifique de 494 m²/g et un rapport Si/Al de 44.

Sun et coll. (2015) [32] ont utilisé une argile naturelle des lacs salés de Qinghai (Chine) pour synthétiser un matériau mésoporeux à structure hexagonale de type SBA-15. La fusion alcaline de cette argile a permis d'avoir un matériau purement silicique de surface spécifique de 546 m²/g et un diamètre de pores de 6,2 nm.

En 2018 [29], le MCM-41 incorporé d'aluminium a été synthétisé à partir du Kaolin comme source de silice et d'aluminium. Le matériau obtenu présente une surface spécifique de 1303 m²/g, un diamètre de pores de 2,45 nm et un volume poreux de 1,23cm³/g.

En 2019, autres sources tels que perlite naturelle [33] (une surface spécifique élevée de 1024 m²/g, un volume poreux de 0,72 cm³/g et un diamètre moyen des pores de 2,8 nm) et la diatomite naturelle (une surface spécifique égale à 323 m²/g) [34] ont été utilisés pour la préparation de MCM-41.

En 2021, Liu et coll., [35] ont synthétisés MCM-41 par un traitement hydrothermal en utilisant du silicate de sodium extrait de l'Opoka comme source de silice. Les caractéristiques du matériau obtenu incluent une surface spécifique élevée de 988 m²/g et un volume de pores de 1,02 cm³/g, avec une distribution uniforme des tailles de pores centrée à 2,8 nm.

Liou et coll. [36] ont pu synthétisés un matériau mésoporeux de type SBA-15 à partir des cendres de balles de riz comme source naturelle de silice. Ce matériau présente une

surface spécifique de 820 m²/g, un volume poreux de 1,26 cm³ /g et un diamètre des pores uniformes de 6,4 nm.

En 2025 [37], la synthèse de silice mésoporeuse de type MCM-41 à l'échelle nanométrique a été réalisée en utilisant des sources alternatives de silicium, notamment la silice biogénique extraite des balles de riz. Le matériau a été utilisé pour l'adsorption des colorants aromatiques cationiques tel que le colorant rhodamine B.

Le tableau suivant récapitule l'historique des matériaux mésoporeux préparés à partir de diverses sources naturelles.

Tableau I.2. Historique des matériaux mésoporeux préparés à partir des sources naturelles.

Année	Source naturelle	Matériaux mésoporeux	Propriétés	Référence
2014	Bentonite Algérienne	Al-MCM-41	S _{BET} : 494 m ² /g	[10]
2015	Argile naturelle : Fusion alcaline de la source	SBA-15	S _{BET} : 546 m ² /g	[38]
	2018	Kaolin : Calcination de la source	Al-MCM-41	S _{BET} : 1303m ² /g
2019	Cendres de charbon : Fusion alcaline de la source	Al-MCM-41	S _{BET} : 932 m ² /g	[40]
	Perlite naturelle	Al-MCM-41	S _{BET} : 1024 m ² /g	[41]
	Diatomite naturelle	MCM-41	S _{BET} : 323 m ² g ⁻¹	[42]
2020	Balle de riz	MCM-41 et SBA-15	S _{BET} :1115 m ² .g ⁻¹ S _{BET} : 604 m ² /g	[43]
	Cendres de balle de riz	Silice mésoporeuse bimodale (BMS)	S _{BET} : 700 m ² /g	[44]
	Diatomite (roche siliceuse fossile)	Zéolithe mésoporeuse (type ZSM-5 modifiée)	S _{BET} :500–700 m ² /g	[45]
	2021	silicate de sodium extrait de l'Opoka comme source de silice.	MCM-41	S _{BET} : 988 m ² /g
Cellulose et chitosane		Hydrogels composites mésoporeux de cellulose-chitosane	S _{BET} : 150–300 m ² /g	[47]
2022	kaolin DD3	Les silices mésoporeuses SM _{P123}	S _{BET} : 182 m ² /g	[48]
2023	Argile bentonite	MCM-41 et SBA-15	S _{BET} (MCM-41) : 800 - 1000 m ² /g S _{BET} (SBA-15) : 600 - 900 m ² /g	[49]

	Forstérite (Mg_2SiO_4)	Silice mésoporeuse	S_{BET} : 735 m^2/g	[50]
2024	Cendres volantes	MCM-41	S_{BET} : 600 à 900 m^2/g	[51]
	Cendres de balles de riz	Nanoparticules de silice mésoporeuse dopées à l'argent	S_{BET} : 340,54-391,66 m^2/g	[52]

I. A.3.6. La bentonite

Le terme « bentonite » a été utilisé pour la première fois en 1949 pour décrire une argile plastique fortement colloïdale et très gonflante provenant de la région de Fort Benton dans le Wyoming, aux États-Unis d'Amérique [53].

La bentonite est une roche argileuse d'origine volcanique connue également sous le terme de terre à foulon, malléable et très absorbante. Elle se forme généralement dans un environnement sédimentaire marin à basse énergie, à partir de cendres volcaniques qui se sont accumulées dans l'eau et ont formé des couches argileuses après avoir perdu la plus grande partie de leur silice [54].

Cette argile est constituée de montmorillonite à un grand pourcentage. La montmorillonite a une structure cristalline qui est constituée de composants lamellaires maintenus ensemble par des forces électrochimiques et contient de l'eau [55]. Chaque lamelle est constituée de trois couches disposées en structure sandwich de type T-O-T : une couche centrale octaédrique d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) et deux couches tétraédriques de dioxyde de silicium (SiO_2) [55] (figure I.6). Dans la feuille **T** (Tétraédrique) chaque ion silicium est entouré de quatre ions oxygène disposés en tétraèdre [56]. Dans la couche **O** (Octaédrique) chaque ion aluminium est entouré de six ions oxygène ou hydroxyles disposés en octaèdre [56].

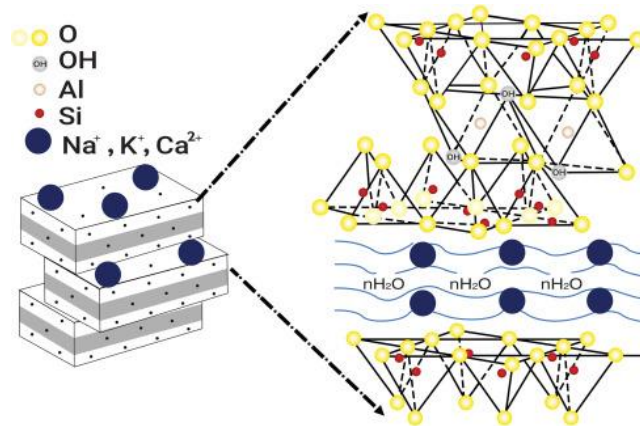


Figure I.6. Structure de la montmorillonite [57].

I. B. ADSORPTION

I. B.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est une méthode de traitement performante permettant d'éliminer divers composés toxiques présents dans l'environnement. Elle est principalement employée pour la purification de l'eau et de l'air [58].

L'adsorption est un processus dans lequel des molécules d'une substance (adsorbat) peut être liquide ou gaz se lie à la surface d'un solide (adsorbant). Ce phénomène peut être classé en deux types : l'adsorption physique et l'adsorption chimique, selon la nature des interactions entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant [59,60].

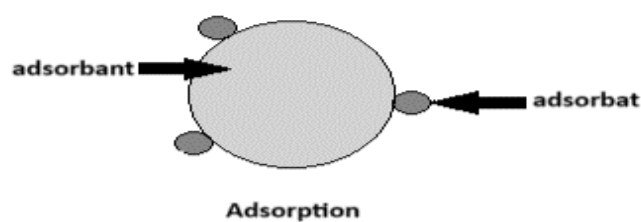


Figure I.7. Schématisation d'une adsorption.

I. B.2. Les types d'adsorption [61,62]

Il existe deux types adsorption chemisorption et physisorption :

I. B.2.1. L'adsorption physique ou physisorption

La physisorption, également appelée adsorption de Van der Waals, résulte des forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion entre les molécules. Elle implique des

interactions faibles, principalement les forces de Van der Waals et les interactions électrostatiques, influencées par la polarité de la surface de l'adsorbant et la polarisabilité des molécules d'adsorbat. Ces interactions, peu spécifiques et réversibles, permettent une désorption complète. Ce processus rapide peut conduire à la formation d'une ou plusieurs couches moléculaires sur l'adsorbant. La chaleur d'adsorption associée à ce phénomène est généralement inférieure à 50 KJ/mole [63].

I. B.2.2. L'adsorption chimique

La chimisorption est un processus d'adsorption impliquant la formation de liaisons chimiques, qu'elles soient covalentes ou ioniques, entre l'adsorbat et l'adsorbant. Généralement irréversible, elle entraîne une modification des molécules adsorbées, qui ne peuvent s'accumuler au-delà d'une monocouche. Dans ce type d'adsorption, les molécules sont directement fixées à la surface du solide [64,65].

I. B.3. Effet des différents facteurs influençant l'adsorption

L'influence des divers facteurs sur l'adsorption constitue un domaine complexe, car la théorie relative à l'adsorption des liquides sur les solides est moins avancée que celle concernant les gaz ou les vapeurs. Cette situation découle de la variété de facteurs qui rendent l'analyse de ces phénomènes difficile. Parmi ces facteurs, on peut citer :

I. B.3.1. Surface spécifique

La surface spécifique d'un matériau est une mesure qui reflète le rapport entre sa surface réelle et sa masse. Un matériau avec une surface spécifique élevée peut adsorber une plus grande quantité de molécules, ce qui est particulièrement important pour les matériaux poreux comme MCM-41, dont la surface spécifique peut atteindre jusqu'à 1000 m²/g.

I. B.3.2. Taille des pores

L'efficacité de l'adsorption des colorants dépend fortement de la taille des pores de l'adsorbant ; une correspondance adéquate entre la taille des pores et celle des molécules colorantes favorise une meilleure adsorption [66].

I. B.3.3. pH

Le pH initial de la solution contenant le colorant influence significativement le mécanisme d'adsorption, car il peut altérer aussi bien les propriétés chimiques de l'adsorbant que celles du colorant lui-même.

I. B.3.4. Nature de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance augmente à mesure que la taille des particules de l'adsorbant diminue, facilitant ainsi la pénétration des composés de la solution dans les capillaires du matériau. La fragmentation des particules solides influence directement la structure des pores et favorise le développement de la surface spécifique. Toutefois, si la taille des pores est inférieure au diamètre des molécules d'un des composants de la solution, l'adsorption de ce dernier ne pourra pas se produire, même si l'adsorbant présente une forte affinité pour l'adsorbat [67].

I. B.3.5. Nature de l'adsorbat

Les propriétés de l'adsorbat jouent un rôle crucial dans le processus d'adsorption sur un matériau solide. Des éléments tels que sa taille, sa polarité, sa charge électrique et sa solubilité influencent à la fois l'intensité de l'interaction et le mécanisme impliqué. Ces paramètres déterminent l'accès aux sites actifs ainsi que la capacité d'adsorption globale [68].

I. B.3.6. Température

L'adsorption physique se produit à basse température, car il s'agit d'un phénomène exothermique, tandis que l'adsorption chimique nécessite des températures plus élevées, étant un processus endothermique [69].

I. B.4. Isotherme d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la relation qui exprime, à température constante, la quantité de substance adsorbée par unité de masse d'un solide en fonction de la pression ou de la concentration, décrivant ainsi comment les molécules d'un fluide se fixent progressivement à la surface du matériau en fonction des conditions d'équilibre.

Voici un tableau qui résume les types isotherme d'adsorption:

Tableau I. 3. Types isotherme d'adsorption [70]..

Type	Définition	Courbe
L (Langmuir-like)	L'adsorption commence rapidement, puis ralentit progressivement à mesure que la surface se couvre d'une monocouche en raison de diminution des sites occupation	<p style="text-align: center;">L</p>
S (Sigmoïdale)	Le soluté rivalise avec le solvant pour se fixer sur les sites actifs de la phase solide. Ce type de courbe est typique des molécules organiques monofonctionnelles présentant des interactions intermoléculaires modérées.	<p style="text-align: center;">S</p>
H (Haute affinité)	Ce cas correspond à une variante particulière des isothermes de type L, où, en solution diluée, la quasi-totalité des molécules de soluté est adsorbée sur la surface du solide. L'affinité entre le solide et le fluide est alors très élevée, entraînant une adsorption importante dès de très faibles pressions, traduite par une montée presque verticale de l'isotherme.	<p style="text-align: center;">H</p>
C (Constante)	Le soluté se répartit de manière proportionnelle entre la phase liquide et la phase solide, suivant une adsorption linéaire directement liée à la pression.	<p style="text-align: center;">C</p>

I. C. LES COLORANTS

I. C.1. Définition des colorants

Les colorants sont des substances utilisées pour ajouter de la couleur à divers matériaux, tels que les textiles, les aliments, les cosmétiques, ou même les produits pharmaceutiques. Ils peuvent être d'origine naturelle, extraits de sources végétales, animales ou minérales, ou synthétique produits par des procédés chimiques qui fonctionnent en absorbant certaines longueurs d'onde de la lumière et en réfléchissant d'autres, ce qui donne la couleur perçue.

Les colorants sont des molécules capables de teinter un support grâce à la présence d'éléments responsables de la couleur (chromophores) et de groupements fonctionnels leur permettant d'interagir avec leur environnement. Certains de ces groupements facilitent leur attachement aux fibres textiles, tandis que d'autres améliorent leur compatibilité avec le solvant, généralement l'eau. Ces substances peuvent donc se dissoudre ou se disperser dans un liquide, et leur fixation sur les fibres s'effectue par divers types d'interactions chimiques, comme des liaisons covalentes, ioniques, ou encore des forces plus faibles comme les ponts hydrogène ou les interactions de Van der Waals [71].

I. C.2. Classification des colorants

I. C.2.1. Colorant chimique

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [72,73].

- ***Colorants azoïques***

Sont des colorants synthétiques contenant un groupe azo ($-N=N-$), représentant plus de 50 % de la production mondiale. Grâce à leur large gamme de teintes et leur grande stabilité, ils sont largement utilisés dans l'industrie textile, alimentaire, cosmétique et plastique. Ils se déclinent en plusieurs catégories, notamment les colorants acides, basiques, directs et réactifs, chacun ayant des applications spécifiques selon le type de fibres ou de matériaux à teindre [74,75].

- ***Les colorants triphénylméthanes***

Les colorants triphénylméthanes sont des colorants synthétiques dérivés du triphénylméthane, un hydrocarbure composé de trois cycles phényle liés à un carbone central. Faisant partie de la plus ancienne classe de colorants synthétiques, ils sont appréciés pour leurs couleurs vives et intenses. Ils sont largement utilisés dans les industries textile, cosmétique, de l'imprimerie et en laboratoire, bien que certains puissent présenter des risques pour la santé et l'environnement.

- ***Les colorants nitrés et nitrosés***

Ces composés sont caractérisés par un groupe nitro (-NO₂) situé en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur tel qu'un hydroxyle ou un groupe aminé. Ils restent utilisés aujourd'hui en raison de leur coût très abordable, qui découle de la simplicité de leur structure moléculaire.

I. C.2.2. Classification tinctoriale

La classification tinctoriale des colorants est fondée sur la manière dont ils sont appliqués et interagissent avec les substrats, notamment les fibres textiles.

- ***Les colorants de cuve***

Les colorants utilisés pour teindre des fibres en bain de cuve, souvent pour des teintes vives et résistantes, sont insolubles dans l'eau et nécessitent une transformation en leuco-dérivés par réduction alcaline. Le processus de teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant, qui reprend sa forme insoluble initiale.

- ***Les colorants acides ou anioniques***

Les colorants acides ou anioniques sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates. Ils sont utilisés principalement pour teindre les fibres animales comme la laine et la soie, ainsi que certaines fibres synthétiques modifiées comme le nylon, en bain légèrement acide [76].

- ***Colorants basiques ou cationiques***

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Ils donnent des couleurs vives et brillantes, portent une charge positive, et sont bien adaptés pour teindre les fibres acryliques et certaines fibres

synthétiques comme le nylon. Grâce à leur capacité à produire des teintes résistantes et intenses, ils sont idéaux pour les textiles nécessitant une belle couleur durable.

I. C.3. Colorant bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (tableau I.4) ou chlorure de méthylthioninium est un composé chimique aromatique hétérocyclique de formule moléculaire $C_{16}H_{18}N_3SCl$ avec une configuration géométrique rectangulaire plane [77].

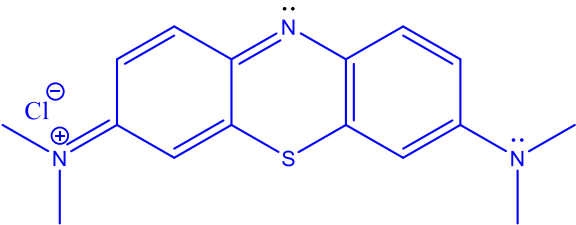
C'est un colorant synthétique utilisé dans diverses applications, notamment dans le domaine médical, chimique et biologique. C'est un sel de thiazine qui se dissout dans l'eau, il est principalement connu pour sa couleur bleue distinctive.

En biologie, il est utilisé comme colorant pour la coloration des tissus ou comme réactif dans les tests de réduction de l'oxygène [78]. Le bleu de méthylène est également utilisé en tant qu'antiseptique et dans certains traitements de métémo-globinémie, où il rétablit l'hémoglobine dans son état fonctionnel [79]. En raison de ses propriétés redox, il peut agir comme un agent réducteur, ce qui en fait un outil utile dans des réactions chimiques spécifique [80]. De plus, le bleu de méthylène est également utilisé dans les procédés industriels, comme dans le traitement de l'eau, pour détecter la présence d'oxygène [81].

Tableau I.4. *Les caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.*

Références du chapitre I

- [1] Y. Liu, C. Li, A. Peyravi, Z. Sun, G. Zhang, K. Rahmani, S. Zheng et Z. Hashisho, Mesoporous MCM-41 derived from natural Opoka and its application for organic vapors removal, *Journal of Hazardous Materials*. 408, article 124911, **2021**.
- [2] H. M. Hassan, M. A. El-Sayed, M. A. El-Maghraby, A. F. El-Sayed et A. M. M. El-Shafey, Nanosized MCM-41 silica from rice husk and its application for the removal of organic dyes from water, *RSC Advances*. 15, no. 4, p. 2545-2553., **2025**.
- [3] J. A. S. Costa, R. A. de Jesus, D. O. Santos, J. F. Mano et L. P. Cruz, "Recent progresses in the adsorption of organic, inorganic, and gas compounds by MCM-41-based mesoporous materials, *Microporous and Mesoporous Materials*. 291, p. 109698, **2020**.
- [4] K. Moukahhal, Synthèse et mise en forme d'objets poreux hiérarchisés composés de nanozéolithes, Ph.D. dissertation, Université de Haute Alsace-Mulhouse, **2020**.
- [5] J. S. Beck et al., A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid

Nom	Bleu de méthylène (BM)
Famille	Colorant basique
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Masse molaire (g/mol)	319,85 g
λ_{\max}	665 – 662 nm
Nom IUPAC	bis-(diméthylamino)-3,7 phenazathionium chlorure Chlorure de bis-(diméthylamino)-3,7 phenazathionium
Utilité	Indicateur coloré redox colorant
Point de fusion	180 °C
Structure moléculaire	

crystal templates, *Journal of the American Chemical Society*. 114, no. 27, p. 10834-10843, **1992**.

- [6] C. T. Kresge et al., "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*. 359, no. 16397, p. 710-712, **1992**.
- [7] S. Bhattacharyya, G. Lelong et M.-L. Saboungi, Recent progress in the synthesis and selected applications of MCM-41: a short review, *Journal of Experimental Nanoscience*. 1, no. 3, p. 375-395, **2006**.
- [8] G. Martínez-Edo, A. Balmori, I. Pontón et al. Functionalized ordered mesoporous silicas (MCM-41): Synthesis and applications in catalysis. *Catalysts*, 8, no 12, p. 617, **2018**.
- [9] L. López Pérez, On the hydrothermal stability of MCM-41. Evidence of capillary tension-induced effects , *Microporous and Mesoporous Materials*. 220, p. 88–98, **2016**.
- [10] T. Ali-Dahmane, M. Adjdir, R. Hamacha, F. Villieras, A. Bengueddach et P. G. Weidler. The synthesis of MCM-41 nanomaterial from Algerian Bentonite: The effect of the mineral phase contents of clay on the structure properties of MCM-41. *Comptes Rendus Chimie*. 17, no. 1, p. 1–6, **2014**.
- [11] C. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth et al., Tamis moléculaires mésoporeux ordonnés synthétisés par un mécanisme de modèle à cristaux liquides, *Nature*. 359, p. 710-712, **1992**.
- [12] F. Di Renzo, F. Fajula, Control of porosity: from micro to mesopores, *Journal of Colloid and Interface Science*. 254, p. 364–372, **2002**.
- [13] A. Galarnau, F. Di Renzo, F. Fajula, L. Mollo, B. Fubini, F. M. Ottaviani, A. Garrone, Control of porosity: from micro to mesopores, *Journal of Colloid and Interface Science*. 201, p. 105-112, **1998**.
- [14] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth et G. D. Stucky, Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials , *Chemistry of Materials*. 8, no. 5, , p. 1147–1160, **1996**.
- [15] X. S. Zhao et G. L. G. Q. Lu, Modification of MCM-41 by Surface Silylation with Trimethylchlorosilane and Adsorption Study, *The Journal of Physical Chemistry B*. 102, no. 9, p. 1556-1561, **1998**.
- [16] X. S. Zhao, G. Q. M. Lu et G. J. Millar, GJ, Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 35, no. 17, p. 2075-2090, **1996**.
- [17] G. T. Palomino, J. J. C. Pascual, M. R. Delgado et al. FT-IR studies on the acidity of gallium-substituted mesoporous MCM-41 silica. *Materials chemistry and physics*, 85, no 1, p. 145-150, **2004**.

- [18] R. Mokaya, W. Jones, Z. Luan et al. Acidity and catalytic activity of the mesoporous aluminosilicate molecular sieve MCM-41. *Catalysis letters*, 37, 113-120, **1996** .
- [19] Y. Datoussaid, T. Ali-dahmane, N. Mehiaoui et al. Ecofriendly synthesis of formamidine derivatives catalyzed by Al-MCM-41 Mesoporous materials. *Letters in Organic Chemistry*, 19, no 5, p. 347-352, **2022**.
- [20] Y. Huang, G. Zhang et Q. Zhang. Preparation of the WO₃/MCM-41 Solid Acid Catalyst and the Catalytic Performance for Solketal Synthesis. *ACS omega*, 6, no 5, p. 3875-3883, **2021**.
- [21] C. R. Ranucci, L. M. S. Colpini, M. R. Monteiro, V. Kothe, L. J. Gasparrini et H. J. Alves, Preparation, characterization and stability of KF/Si-MCM-41 basic catalysts for application in soybean oil transesterification with methanol, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 3, no. 2, p. 703–707, **2015**.
- [22] B. Boukoussa, S. Zeghada, G. B. Ababsa, R. Hamacha, A. Derdour, A. Bengueddach et F. Mongin. Catalytic behavior of surfactant-containing-MCM-41 mesoporous materials for cycloaddition of 4-nitrophenyl azide, *Applied Catalysis A: General*, 489, p. 131–139, **2015**.
- [23] L. L. Silva, I. W. Zapelini et D. Cardoso. Influence of CTA-MCM-41 synthesis basicity on the catalytic transesterification stability. *Silicon*, 16, no 2, p. 765-773, **2024**.
- [24] R.L.M. Franco, T.G. Oliveira, A.M.G. Pedrosa, S. Naviciene, M.J.B. Souza. Textural properties of nickel, palladium and titanium oxides supported on MCM-41 materials and their application on oxidative desulfurization of dibenzothiophene, *Materials Research*. 16, no. 6, p. 1449–1456, **2013**.
- [25] P.A. Robles-Dutenhefner, K.A. da Silva Rocha, E.M.B. Sousa, E.V. Gusevskaya, Cobalt-catalyzed oxidation of terpenes: Co-MCM-41 as an efficient shape-selective heterogeneous catalyst for aerobic oxidation of isolongifolene under solvent-free conditions, *Journal of Catalysis*. 265, no. 1, p. 72–79, **2009**.
- [26] J. Mokrzycki, M. Fedyna, D. Duraczyńska, M. Marzec, R. Panek, W. Franus, T. Bajda, R. Karcz. Mesoporous Silica MCM-41 from Fly Ash as a Support of Bimetallic Cu/Mn Catalysts for Toluene Combustion , *Materials*. 17, no. 3, p. 653, **2024**.
- [27] M. Sadou, A. Saadi, K. Bachari, R. Suleiman et M. H. Meliani. MCM-41 Supported Copper-Based Catalysts: Physicochemical Characterizations and Catalytic Performances in the Gas Phase Hydrogenation of Benzaldehyde, *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*. 4, no. 4, p . 59, **2018**.

- [28] P. I. Ravikovitch, S. C. Ó Domhnaill, A. V. Neimark, F. Schüth et K. K. Unger. Capillary hysteresis in nanopores: theoretical and experimental studies of nitrogen adsorption on MCM-41, *Langmuir*. 11, no. 12, p. 4765-4772, **1995**.
- [29] E. Santos, L. Costa, E. Oliveira, R. Bessa, A. Freitas, C. Oliveira, R. Nascimento et A. Loiola. A. Al-MCM-41 Synthesized from Kaolin via Hydrothermal Route: Structural Characterization and Use as an Efficient Adsorbent of Methylene Blue. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 29, no. 11, p. 2378–2386, **2018**.
- [30] Y. Liu, C. Li, A. Peyravi, Z. Sun, G. Zhang, K. Rahmani, S. Zheng et Z. Hashisho. Mesoporous MCM-41 derived from natural Opoka and its application for organic vapors removal, *Journal of Hazardous Materials*. 408, p. 124911, **2021**.
- [31] H. M. Hassan, M. A. El-Sayed, M. A. El-Maghraby, A. F. El-Sayed et A. M. M. El-Shafey. Nanosized MCM-41 silica from rice husk and its application for the removal of organic dyes from water, *RSC Advances*. 15, no. 4, p. 2545-2553, **2025**.
- [32] C. Sun, F. Zhang, S. Li et F. Cheng. Synthesis of SBA-15 encapsulated ammonium molybdophosphate using Qaidam natural clay and its use in cesium ion adsorption, *RSC Advances*, 5, no 45, p, 35453-35460, **2015**.
- [33] H. Chen, S. Fu, L. Fu, H. Yang et D. Chen. Simple Synthesis and Characterization of Hexagonal and Ordered Al–MCM–41 from Natural Perlite, *Minerals*. 9, no. 5, p. 264, **2019**.
- [34] X. Jia, X. He, K. Han et al. La₂O₃-modified MCM-41 for efficient phosphate removal synthesized using natural diatomite as precursor. *Water Science and Technology*, 79., no 10, p. 1878-1886, **2019**.
- [35] Y. Liu, C. Li, A. Peyravi, Z. Sun, G. Zhang, K. Rahmani, S. Zheng et Z. Hashisho. Mesoporous MCM-41 derived from natural Opoka and its application for organic vapors removal, *Journal of Hazardous Materials*. 408, article 124911, **2021**.
- [36] T.H. Liou, S.-Y. Wang, Y.-T. Lin et al. Sustainable utilization of rice husk waste for preparation of ordered nanostructured mesoporous silica and mesoporous carbon: Characterization and adsorption performance. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 636, p. 128150, **2022**.
- [37] G. Celoria, F. Begni, G. Paul et al. Nanosized MCM-41 silica from rice husk and its application for the removal of organic dyes from water. *RSC advances*, 15, no 4, p. 2545-2553, **2025**.
- [38] F. Zhang, C. Sun, S. Li, L. Yang, X. Chao. Preparation and characterization of mesoporous MCM-41 molecular sieves, in *Proceedings of the 2nd International Workshop on Materials Engineering and Computer Sciences (IWMECS 2015)*, p. 110–113, **2015**.

- [39] E. C. Santos, L. S. Costa, E. S. Oliveira, R. A. Bessa, A. D. L. Freitas, C. P. Oliveira, R. F. Nascimento, A. R. Loiola. Synthesis and characterization of MCM-41 using kaolin waste from the Amazon region, *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 29, no. 11, p. 2378–2385, **2018**.
- [40] D. H. Vu, H. B. Bui, X. N. Bui, D. An-Nguyen, Q. T. Le, N. H. Do, H. Nguyen. Synthesis of MCM-41 from rice husk ash and its application in the removal of Pb(II) from aqueous solution, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 99, no. 3, p. 1–15, **2019**.
- [41] H. Chen, S. Fu, L. Fu, H. Yang, D. Chen. Synthesis of MCM-41 from natural halloysite and its application in adsorption of methylene blue, *Minerals*. 9, no. 5, p. 264, **2019**.
- [42] X. Jia, X. He, K. Han, Y. Ba, X. Zhao, Q. Zhang, Preparation of MCM-41 from coal fly ash and its application for adsorption of heavy metal ions, *Water Science & Technology*. 79, no. 10, p. 1876–1885, **2019**.
- [43] J. Chun et J. H. Lee. Recent Progress on the Development of Engineered Silica Particles Derived from Rice Husk, *Sustainability*. 12, no. 24. 10683, p. 10683, **2020**.
- [44] C. Watthanachai, C. Ngamcharussrivichai et S. Pengprecha. Synthesis and characterization of bimodal mesoporous silica derived from rice husk ash. *Engineering Journal*, 23, no 1, p. 25-34, **2020**.
- [45] S. Yunusa, A. S. Ahmed, M. Yusuf, M. Abubakar, S. G. Bawa. Characterization of synthesized zeolite Socony Mobile 5 (ZSM-5) from Bularafa diatomite, *Arid Zone Journal of Engineering, Technology and Environment*. 16, no. 4, 242690, **2020**.
- [46] Y. Liu, C. Li, A. Peyravi et al. Mesoporous MCM-41 derived from natural Opoka and its application for organic vapors removal. *Journal of Hazardous Materials*, 408, p. 124911, **2021**.
- [47] S.-C. Yang, Y. Liao, K.G. Karthikeyan, X. Pan. Mesoporous cellulose-chitosan composite hydrogel fabricated via the co-dissolution-regeneration process as biosorbent of heavy metals, *Environmental Pollution*. 286, no. 117324, **2021**.
- [48] I. Slatni. Elaboration d'un matériau mésoporeux MS à partir du kaolin DD3. Application à l'adsorption du Rouge Acide (AR 337) et au traitement d'un effluent industriel réel de type textile. Thèse de doctorat. . **2022**.
- [49] M. Zienkiewicz-Strzałka, E. Deryło-Marczewska, M. Gęca, R. P. Socha. Synthesis and Characterization of Ordered Mesoporous Materials Based on Bentonite Clay, *Molecules*. 28, no. 6, Art. no. 2561, **2023**.

- [50] L. Tillman, A. Voskanyan et A. Navrotsky. Synthesis of mesoporous silica using a mineral silica source. *Journal of the American Ceramic Society*, 106, no 3, p. 1993-1999, **2023**.
- [51] M. E. Aphane, E. D. Maggott, F. J. Doucet et al. Synthesis and evaluation of mesoporous silica nanoparticle catalyst supports prepared from south african coal fly ash. *Waste and Biomass Valorization*, , 15, no 8, p. 5053-5068, **2024**.
- [52] A. M. Adel, F. N. El-Shall, M. A. Diab et al. Biogenic silver-doped mesoporous silica nanoparticles for multifunctional eco-designed textile printing. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14, no 21, p. 27905-27923, **2024**.
- [53] L. J. Spencer. A list of new mineral names. *Mineralogical magazine and journal of the Mineralogical Society*, 12, no 58, p. 378-394, **1900**.
- [54] S. Bilal, I. A. Mohammed-Dabo, B. B. M. Dewu et al. Determination of morphological features and molecular interactions of Nigerian bentonitic clays using Scanning Electron Microscope (SEM). *Bayero Journal of Pure and Applied Sciences*, 9, no 2, p. 279-285, **2016**.
- [55] C.-H. Pons, C. Tchoubar et D. Tchoubar. Organisation des molécules d'eau à la surface des feuillets dans un gel de montmorillonite-Na, *Bulletin de Minéralogie*, 103, no. 3-4, p. 452-456, **1980**.
- [56] N. Kumari et C. Mohan. Basics of clay minerals and their characteristic properties. *Clay Clay Miner*, 24, no 1, p. 1-29, **2021**.
- [57] A. Ubowska. Montmorillonite as a Polyurethane Foams Flame Retardant, *Archivum Combustionis*. 30, no. 4, p. 459-462, **2010** .
- [58] M. A. Barakat. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, *Arabian Journal of Chemistry*. 4, no. 4, p. 361, **2011**.
- [59] M. Alaqarbeh. Adsorption Phenomena: Definition, Mechanisms, and Adsorption Types: Short Review, *RHAZES: Green and Applied Chemistry*. 13, p. 43-51, **2021**
- [60] C. M. Creangă. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), thèse de doctorat, École Doctorale : Transferts, Dynamique des Fluides, Énergétique et Procédés, Toulouse, p. 8, **2007**.
- [61] N. Bouziane et A. Zertal. Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, **2007**.
- [62] N. M. Aljamali, R. Khdur et I. O. Alfatlawi. Physical and chemical adsorption and its applications. *International Journal of Thermodynamics and Chemical Kinetics*, 7. no 2: 1-8, **2021**.

- [63] M. Kaustubha, D. Das, et M. N. Biswas. Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by $ZnCl_2$ activation (HU), *Chemical Engineering Journal*. 115,no 1-2 , p. 121-131, **2005**.
- [64] C. H. Weng, C. Z. Tsai, S. H. Chua et Y. C. Sharma. Adsorption characteristics of copper (II) onto spent activated clay, *Separation and Purification Technology*, 54, no 2, ,p 187–197, **2007**.
- [65] A. Mekarzia. Utilisation du charbon actif préparé à partir du marc de café dans le traitement et l'épuration des eaux (HU), Thèse de Magister, École Nationale Polytechnique, **2000**.
- [66] J. O. Ighalo, K. O. Iwuozor, C. A. Igwegbe et al. Verification of pore size effect on aqueous-phase adsorption kinetics: A case study of methylene blue. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 626, p. 127119, **2021**.
- [67] F. L. Slejko, *Adsorption Technology (HU): A Step-by-Step Approach to Process Evaluation and Application*, Marcel Dekker, New York, 19, p 240, **1985**.
- [68] J. Rouquerol, F. Rouquerol, K. Sing. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, p. 105, **2012**.
- [69] C. Cardot. *Les traitements de l'eau pour l'ingénieur : procédés physico-chimiques et biologiques, cours et problèmes résolus*, Éditions Ellipses, **1999**
- [70] J. Wang et X. Guo, Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method, *Chemosphere*, 258, p 127279, **2020**.
- [71] F. Dieval et J.-F. Fafet. *Colorants pour les matériaux textiles* , *Techniques de l'Ingénieur*, 19 juil. **2022**.
- [72] H. B. Mansour, O. Boughzala, D. Dridi et al. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau*, 24, no 3, p. 209-238, **2011**.
- [73] R. Djebar. Étude de la décoloration du (BM) en milieu hétérogène et homogène (HU), *Mémoire de Master*, Université Badji-Mokhtar-Annaba, Annaba, Algérie, **2019**.
- [74] S. Rangabhashiyam, N. Anu et N. Selvaraju. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, no 4, p. 629-641, **2013**.
- [75] V. K. Gupta, S. Suhas et al. Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review. *Journal of environmental management*, 90, no 8, p. 2313-2342, **2009**.

- [76] K. Amboukou, Étude de la décoloration du bleu de méthylène en milieu aqueux, Mémoire de Master, Université Badji-Mokhtar-Annaba, Annaba, Algérie, p. 55, **2018**.
- [77] P. T. Hang et G. W. Brindley, Methylene Blue Adsorption by Clay Minerals. Determination of Surface Areas and Cation Exchange Capacities (HU), Clays and Clay Minerals. 18, p. 203-212, **1970**.
- [78] I. Khan, K. Saeed, I. Zekker et al. Review on methylene blue: Its properties, uses, toxicity and photodegradation. Water, 14, no 2, p. 242, **2022**.
- [79] J. Fisher, G. Taori, G. Braitberg et al. Methylene blue used in the treatment of refractory shock resulting from drug poisoning. Clinical Toxicology, 52, no 1, p. 63-65, **2014**.
- [80] T. Suzuki, F. Nakamura, K. Ie et al. Novel photochromic system using methylene blue reduction with l-ascorbic acid. RSC advances, 14, no 53, p. 39708-39714, **2024**.
- [81] J. Florez, C. Diaz-Urbe, W. Vallejo et al. Study of methylene blue removal and photocatalytic degradation on zirconia thin films modified with Mn-Anderson polyoxometalates. Dalton Transactions, 54, no 6, p. 2471-2482, **2025**.

Chapitre II

Partie expérimentale

La partie expérimentale de ce mémoire présente les différentes étapes et méthodes mises en œuvre pour la réalisation de l'étude. Dans ce chapitre, nous avons d'abord décrit le protocole expérimental pour la synthèse du matériau mésoporeux de type MCM-41, en utilisant la bentonite de Maghnia comme source de silice. Nous avons exposé les techniques de caractérisation employées afin d'analyser les propriétés du matériau préparé. Cette approche permet de fournir une compréhension claire des choix méthodologiques et des conditions expérimentales qui ont permis d'obtenir et d'étudier le matériau. Ensuite, nous avons expliqué les techniques appliquées pour effectuer l'adsorption du bleu de méthylène sur MCM-bentonite.

II. A. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE MCM-41 À PARTIR DE LA BENTONITE

II. A.1. Les réactifs utilisés

- La bentonite naturelle (figure II.1, tableau II.1) : obtenue de la ville de Maghenia-Algérie.



Figure II.1. Bentonite de Maghenia.

Tableau II.1. Composition chimique de la bentonite de Maghnia.[13]

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
% massique	60,49	18,59	2,29	3,80	0,10	1,00	1,20	0,90

- Acide acétique : (CH₃COOH, Fluka, 99,8-100,5%).
- Hydroxyde de sodium : (NaOH, BIOCHEM chemopharma , M = 40 g/mol).
- Ammoniaque : (NH₄OH, BIOCHEM chemopharma, 28%, M = 35,05 g/mol, masse volumique = 0,965 g/mL).
- Bromure de cétyltriméthylammonium : (C₁₉H₄₂NBr, 99%).
- Eau distillée.

II. A.2. Protocole de synthèse

Pour la synthèse de MCM-41 à partir de la bentonite de Maghnia comme source de silice, on a utilisé le protocole décrit par T. ALI-DAHMANE et coll. [1].

II. A.2.1. Extraction de la silice (figure II.6)

▪ *Etape 1 : fusion alcaline*

Cette étape favorise l'extraction de la silice. La réaction alcaline dégrade les silicates présents dans la bentonite, facilitant ainsi la libération des éléments requis pour la synthèse de matériaux mésoporeux, de type MCM-41.

On mélange la bentonite avec NaOH pour un rapport en poids bentonite/NaOH de 1 : 1,2, puis on chauffe le mélange à 550°C pendant 3h (figure II.2).



Figure II.2. Mélange bentonite/NaOH après chauffage de 3h à 550°C

▪ *Etape 2 : Mise en solution*

Après refroidissement du mélange bentonite/NaOH à la température ambiante, le solide obtenu subit un broyage (figure II.3).



Figure II.3. Le mélange après broyage.

Ensuite, une quantité d'eau distillée est ajoutée. Le mélange est laissé sous agitation pendant 24 heures (figure II.4).



Figure II.4. Mélange sous agitation.

Enfin, il est placé dans une centrifugeuse afin de récupérer le surnageant (figure II.5).



Figure II.5. Le Surnageant.

Le schéma suivant résume les étapes précédentes :

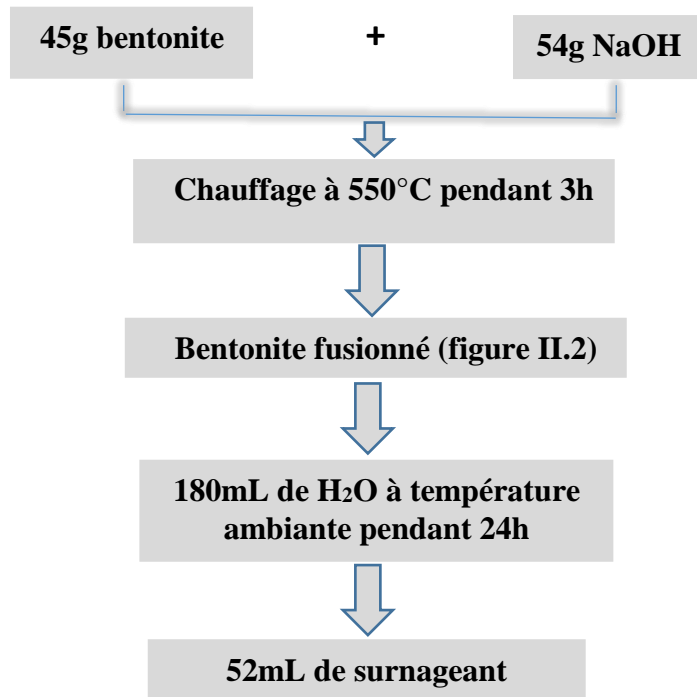


Figure II.6. Fusion alcaline de la bentonite naturelle

II. A.2.2. Synthèse de MCM-41 (figure II.10)

Nous commençons par mélanger 19,5 mL d'eau distillée avec 0,974 mL de NH_4OH , puis le mélange est agité pendant 10 minutes. Ensuite, nous ajoutons 1,126 g de CTAB et l'agitation continue pendant 30 minutes supplémentaires. Par la suite, nous ajoutons 52 mL de surnageant goutte à goutte. La solution est agitée pendant 1 heure (figure II.7).



Figure II.7. Mélange : eau distillée + NH_4OH + CTAB.

Après cela, nous ajustons le pH de la solution à 9,5 en utilisant l'acide acétique (2 M) (figure II.8). Le mélange est ensuite soumis à un traitement hydrothermal à 100°C pendant 48 heures. Ce processus entraîne la formation de deux phases distinctes : une phase liquide et un précipité.



Figure II.8. Ajustement du pH.

Enfin, nous procédons à une filtration sous vide du mélange récupéré pour obtenir le produit final (figure II.9).



Figure II.9. Filtration sous vide.

Le schéma suivant résume les étapes précédentes :

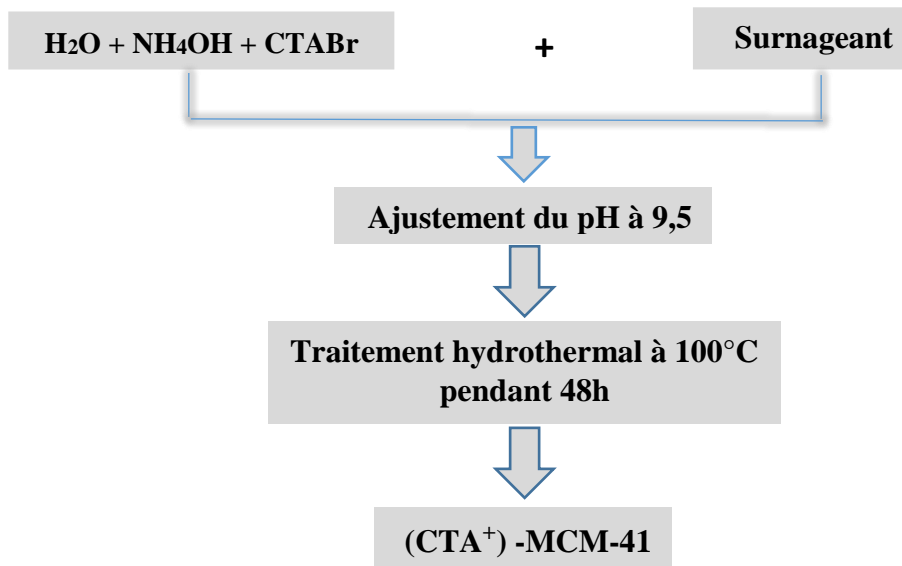


Figure II. 10. Protocole expérimental de synthèse de MCM-41 à partir de la bentonite naturelle.

II. A.2.3. Extraction de l'agent structurant par calcination

Après l'étape hydrothermale, le solide (CTA^+) -MCM-41 (figure II.11) est calciné sous air à 550°C pendant 12 heures ($2^\circ\text{C}/\text{min}$) pour extraire l'agent structurant et vider les pores.

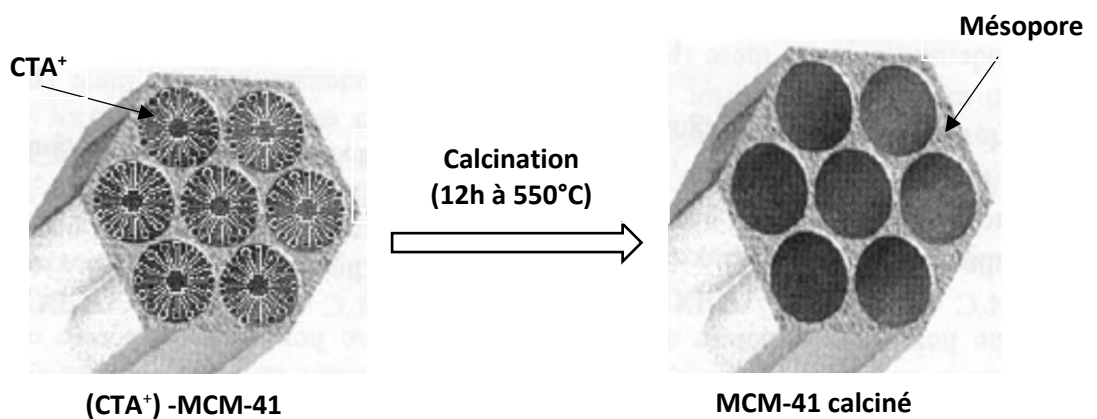


Figure II.11. Schéma simplifié de l'extraction de CTA^+ par calcination.

II. A.3. Caractérisation de MCM-41

La caractérisation de MCM-41 est essentielle pour déterminer ses propriétés physiques et chimiques, et pour valider sa structure et sa texture. Parmi les méthodes utilisées on trouve :

- Diffraction des rayons X (DRX) pour identifier sa structure.
- La spectroscopie infrarouge pour identifier les groupes fonctionnels présents dans le matériau.

II. A.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La DRX est une technique rapide et non destructive qui permet d'identifier les phases cristallines de MCM-41. Elle offre une analyse simple et détaillée de la structure, essentielle pour comprendre et optimiser la structure des matériaux poreux.

▪ Principe :

Elle repose sur la diffraction d'un faisceau monochromatique de rayons X par les plans réticulaires dans un solide ordonné. Elle implique la diffraction des rayons X par les atomes ou ions périodiquement organisés dans un cristal. La diffraction se produit lorsque la loi de Bragg (figure II. 12) est satisfaite.

Pour MCM-41, la DRX est utilisée pour confirmer sa structure hexagonale ordonnée et elle permet aussi l'identification des réflexions caractéristiques de cette structure.

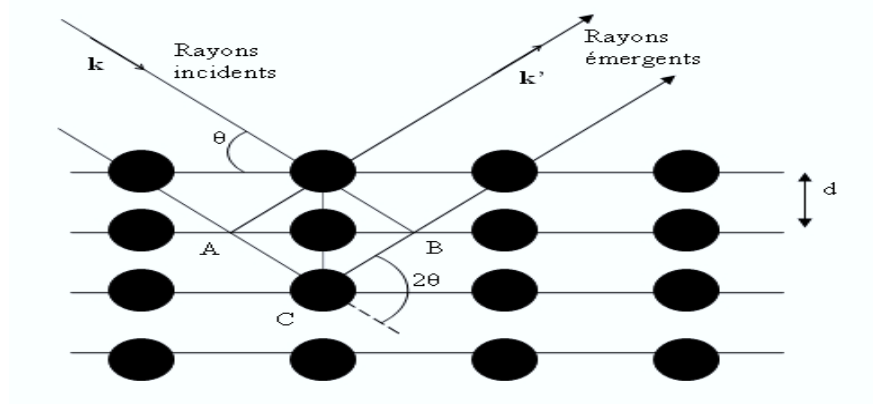


Figure II. 12. Diffraction RX sur deux plans réticulaires [1].

$$\text{La loi de Bragg : } 2d \sin(\theta) = n \lambda \text{ (Équation 1)}$$

d : distance entre deux plans réticulaires indexés dans le système de Miller (hkl).

θ : demie angle de déviation.

λ : longueur d'onde des rayons X.

n : ordre de diffraction.

▪ **Appareillage :**

L'analyse a été effectuée sur un diffractomètre Bruker D8 ADVANCE, en utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Le solide, sous forme de poudre, a été appliqué sur un substrat en PVC pour créer une mince couche d'environ 1 mm d'épaisseur, puis il a été couvert par une lamelle de verre. L'analyse a été réalisée dans le domaine d'angles allant de 2° à 80° (2θ), avec un incrément de $0,02^\circ$.

▪ **Diffractogramme RX de MCM-41 :**

La figure ci-dessous montre le diffractogramme de rayons X de la MCM-41 purement silicique, synthétisée à partir de silice colloïdale comme source de silice, et de CTAB comme agent structurant.

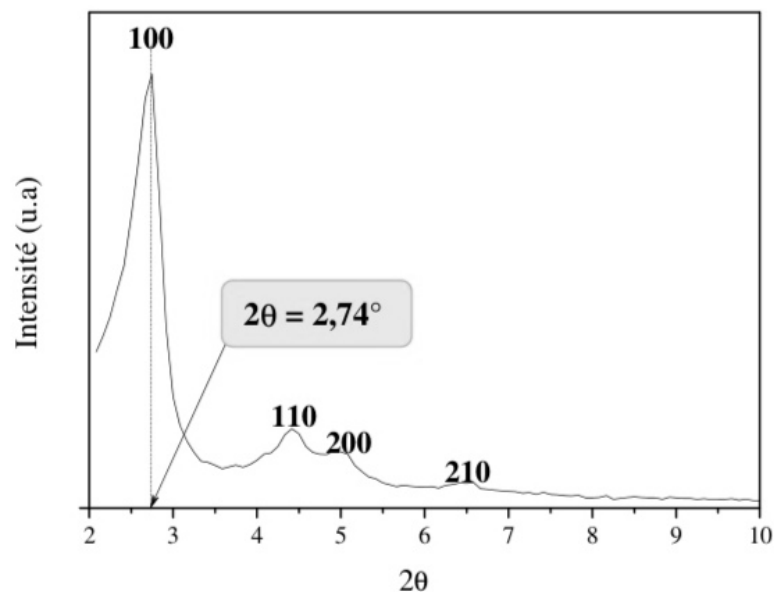


Figure II.13. Diffractogramme de rayons X de MCM-41 calciné purement silicique [2].

(Source de silice : silice colloïdale, agent structurant : CTAB)

Ce matériau se caractérise par un pic principal le plus intense correspondant à la réflexion (100). L'apparition des pics secondaires associés aux réflexions (110), (200) et (210) signifie une bonne organisation structurale de la mésostructure [3, 4].

L'analyse de ce diffractogramme nous donne également la possibilité d'identifier les paramètres structuraux suivants :

$2\theta = 2,74^\circ$ (Pic qui correspond à la réflexion (100), figure II.13)

$$d_{100} = n \lambda / 2 \sin(\theta) \text{ (Équation 1), } \lambda = 1,5404 \text{ \AA, } n = 1$$

$$d_{100} = 33,63 \text{ \AA}$$

Le paramètre de maille est défini comme la distance entre deux centres de pores adjacents (a_0). Cette distance représente la somme du diamètre du pore (D_p) et l'épaisseur des parois (E_p) (figure II.14).

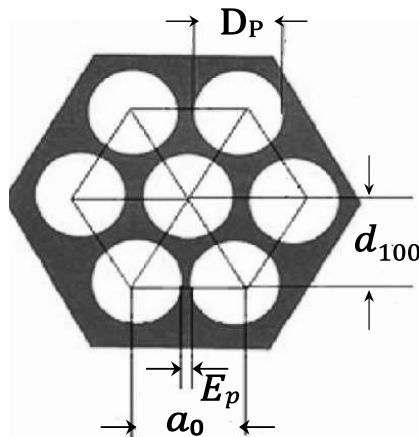


Figure II.14. Représentation schématique de l'arrangement hexagonal de MCM 41 [5].

Le paramètre de maille (a_0), est calculé par la relation suivante [6] :

$$a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3} \text{ (Équation 2)}$$

$$a_0 = 38,83 \text{ \AA}$$

II. A.3.2. Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est une technique couramment utilisée pour caractériser la structure chimique des matériaux, et déterminer les groupes présents dans le matériau.

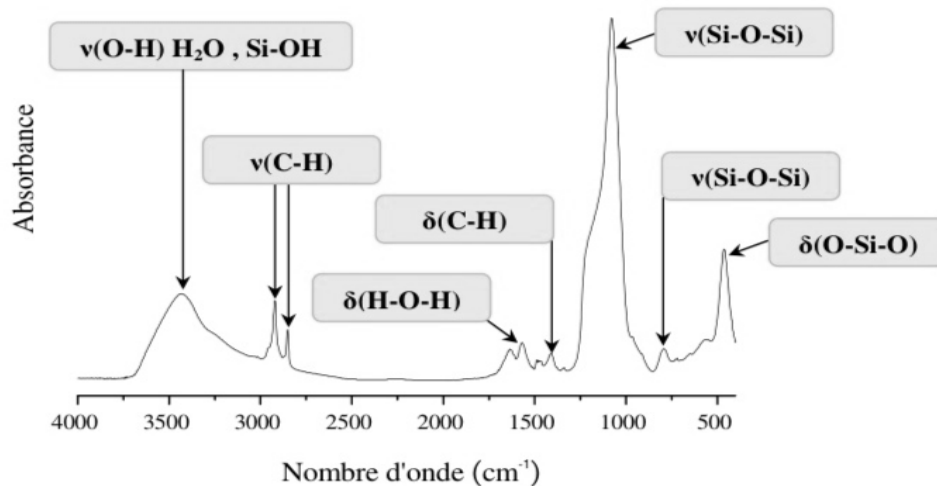
▪ Principe :

L'analyse spectroscopique IR est une méthode d'analyse qui emploie un rayonnement infrarouge pour examiner les vibrations moléculaires d'un échantillon. Les mesures se font habituellement entre 400 et 4000 cm^{-1} , ce qui permet de détecter des bandes d'absorption associées à divers modes de vibration, comme les vibrations d'élongation et de déformation.

Ces bandes sont représentatives des liaisons chimiques contenues dans l'échantillon, facilitant ainsi l'identification des groupes fonctionnels [7].

▪ **Spectre IR de MCM-41 :**

La figure (II.15) représente les principales bandes caractéristiques de la MCM-41 purement silicique :



*Figure II.15. Spectre Infrarouge de MCM-41 purement silicique
(Source de silice : silice colloïdale, agent structurant : CTAB) [2].*

- **3300 et 3600 cm^{-1}** est associée aux vibrations d'élongation $\nu(\text{O-H})$, attribuées à H_2O et aux groupes silanols en surface (**Si-OH**).
- **2921 et 2851 cm^{-1}** sont caractéristiques des liaisons $\nu(\text{C-H})$ provenant des groupements **-CH₂** et **-CH₃** des molécules de l'agent structurant.
- **1620–1660 cm^{-1}** est aussi associée à la liaison **O-H**, mais cette fois en relation avec l'eau adsorbée.
- **1500 cm^{-1}** est assignée à la vibration de déformation $\delta(\text{C-H})$ des groupes **-CH₂-** et **-CH₃** du CTAB.
- **950 et 1300 cm^{-1}** est spécifique à la vibration asymétrique de la liaison **Si-O-Si**.
- **810 cm^{-1}** fait référence à la vibration symétrique de la liaison **Si-O-Si**.
- **465 cm^{-1}** est attribuée à la vibration **O-Si-O**.

▪ **Appareillage :**

Les spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre Bruker ALPHA. On prépare une pastille constituée d'un mélange de l'échantillon en poudre (1mg) et KBr sec (approximativement 300 mg utilisé comme référence). La pastille placée sur un support d'échantillon est positionnée en face du faisceau infrarouge.

II.B. ETUDE DE L'ADSORPTION DU BLEU DE METHYLENE PAR MCM-BENTONITE

Cette partie explique les techniques appliquées pour effectuer l'adsorption du colorant bleu de méthylène par le matériau mésoporeux MCM-41 préparé par la bentonite comme source de silice.

II.B.1. Matériels et réactifs

II.B.1.1. Réactifs utilisés

- L'adsorbant : MCM-bentonite.
- L'adsorbat : colorant Bleu de Méthylène (BM).
- Hydroxyde de sodium (NaOH) de 0,1M).
- Acide chlorhydrique (HCl, 0,1M).

II.B.1.2. Matériels utilisés

- *pH-mètre STARTER 3100 (OHAUS).*
- *Balance de précision (Sartorius $d=0.01$ mg).*
- *Spectrophotomètre UV-Visible modèle Optizen 2120UV.*

II.B.2. Protocole d'adsorption

Le but de cette étude est de décrire le processus d'adsorption du bleu de méthylène par un matériau mésoporeux de type MCM-41 synthétisé à partir de la bentonite comme source de silice. Plusieurs paramètres ont été étudiés à savoir : le temps de contact, la masse de MCM-41, la concentration initiale en BM, le pH initial de la solution et la température. Les expériences ont été effectuées sous agitation à 4000 tours par minute. Les solutions ont été centrifugées et ensuite analysés par le spectrophotomètre UV-Visible.

II.B.2.1. Effet du temps de contact

Pour étudier l'effet du temps sur l'adsorption à température ambiante, nous avons mis en contact 20 mL de solution du colorant BM de concentration 10 ppm avec 5 mg d'adsorbant pour des périodes de 5, 10, 15, 30, 45, 60, 180 et 240 minutes.

Le rendement (R%) et la quantité d'adsorption (q_t en mg/g) ont été calculés respectivement selon les équations 3 et 4 :

$$R(\%) = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \cdot 100 \text{ (Équation 3)}$$

$$q_t = \left(\frac{C_0 - C_t}{m} \right) \cdot V \text{ (Équation 4)}$$

C_0 : concentration initiale de Bleu de méthylène (mg/L).

C_t : concentration de Bleu de méthylène au temps t (mg/L).

q_t : capacité d'adsorption au temps t (mg/g).

V : volume de la solution (L).

m : masse de l'adsorbant (g).

II.B.2.2. Effet de la masse de l'adsorbant

Pour examiner l'influence de la masse de MCM-41 sur l'adsorption à température ambiante, on a mélangé 20 mL de la solution MB à 10 ppm avec différentes masses d'adsorbant : 5, 10, 25, 50, 100 et 200 mg. Le temps d'adsorption été fixé à 45 min.

II.B.2.3. Effet de la concentration initiale en adsorbat

Ce paramètre a été étudié à température ambiante et les différentes concentrations initial en adsorbat sont : 5, 10, 20, 40, 50 mg/L. Pour cela, 20 mL de la solution BM été mise en contact avec 5 mg de MCM-41 pendant 45 min.

II.B.2.4. Effet du pH

Pour examiner l'influence du pH sur l'adsorption à température ambiante, on a mélangé 20 mL de la solution BM à 10 ppm avec 5 mg d'adsorbant pendant 45 min. Le pH de la solution initiale a été ajustée jusqu'à pH = 3 avec de l'acide chlorhydrique (HCl, 0,1 mol/L) et a pH = 10 avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH, 0,1 mol/L).

II.B.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les modèles cinétiques très souvent utilisés pour expliquer l'adsorption de bleu de méthylène sur MCM-41 sont le modèle de pseudo-premier ordre et le modèle de pseudo-second ordre.

II.B.3.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre :

Ce modèle a été proposé pour la première fois par Lagergren (1898) [8]. La forme différentielle de ce modèle est décrit par l'équation 5.

Ce modèle repose sur l'hypothèse que la vitesse d'occupation des sites d'adsorption est proportionnellement au nombre de sites inoccupés. La forme différentielle du modèle cinétique du pseudo-premier ordre s'exprime comme suit :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{Équation 5})$$

k_1 : constante cinétique du modèle (min^{-1})

q_t : quantité de BM au temps t (mg/g)

q_e : quantité de BM adsorbée à l'équilibre (mg/g)

II.B.3.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre

Le modèle du pseudo-second ordre suppose que la vitesse d'adsorption est contrôlée par une adsorption chimique impliquant un partage ou un échange d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat. La forme différentielle du modèle cinétique du pseudo-second ordre s'exprime comme suit [9] :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Équation 6})$$

k_2 : constante cinétique du modèle (mg/g.min).

q_t : quantité de BM adsorbée au temps t (mg/g).

t : temps (min).

II.B.4. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Parmi les différents modèles théoriques disponibles pour décrire l'adsorption, les modèles de Langmuir et de Freundlich qui ont été retenus dans cette étude, en raison de leur

large adoption dans la littérature et de leur aptitude à modéliser, respectivement, une adsorption monomoléculaire sur surface homogène et une adsorption sur surface hétérogène.

II.B.4.1. Model de Langmuir

Le modèle d'isotherme de Langmuir propose que l'adsorption se déroule sur une surface homogène par une sorption monomoléculaire. L'équation caractéristique de ce modèle est donnée par [10] :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max} \cdot K_L} \quad (\text{Équation 7})$$

C_e : concentration de Bleu de méthylène à l'équilibre (mg/L).

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

K_L est la constante de Langmuir liée à l'affinité entre l'adsorbat et le site d'adsorption (L/mg).

q_{max} : Capacité d'adsorption maximale (mg/g).

II.B.4.2. Model Freundlich

Le modèle d'isotherme de Freundlich décrit l'hétérogénéité de surface de l'adsorbant et prend en compte une adsorption en multicouches avec une distribution énergétique hétérogène des sites actifs, accompagnée d'interactions entre les molécules adsorbées. L'équation de Freundlich s'exprime comme suit [11] :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Équation 8})$$

II.B.5. Thermodynamique d'adsorption

Afin d'estimer l'effet de la température sur l'adsorption de BM sur MCM-41, on réalise une étude thermodynamique à différentes températures (17, 25, 30, 45°C) dans les conditions expérimentales déjà optimisées ($C_0 = 10$ ppm, $m = 5$ mg, $V = 20$ mL, $t = 45$ min et pH libre=7.51).

L'énergie libre de Gibbs (ΔG°) dans le processus de l'adsorption, ainsi que la variation d'enthalpie (ΔH°) et la variation d'entropie (ΔS°), sont obtenues à partir des équations suivantes [11,12] :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{Équation 9})$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (\text{Équation 10})$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{Équation 11})$$

K_d : coefficient de distribution thermodynamique.

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

C_e : concentration de Bleu de méthylène à l'équilibre (mg/L).

R : constante des gaz parfait (8,314 J/K.mole).

T : température (K).

Le tracer de la courbe $\ln K_d$ en fonction ($1/T$), nous permis de calculer, ΔH^0 à partir de la pente et ΔS^0 de l'ordonnée à l'origine.

Références du chapitre II

- [1] C. Aronica, La diffraction des rayons X : principes et applications d'une méthode de caractérisation des arrangements atomiques dans les solides cristallisés, *L'Actualité Chimique*, no. 346, p. 25, nov. **2010**.
- [2] T. Ali-Dahmane, Thèse de doctorat, Université Oran1. Synthèses et caractérisations de matériaux mésoporeux de type MCM-41 à partir des sources naturelles, **2014**
- [3] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature*. 359, p. 710–712, **1992**.
- [4] J.S. Beck, J.C. Vartuli, and W.J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenkert, *Journal of the American Chemical Society*. 114, p. 10834, **1992**.
- [5] M. Fontes, D. Melo, C. Costa, R. Braga, M. Melo, J. Alves, *Materials Research*; 18, p. 608, **2015**.
- [6] M. Kruk, M. Jaroniec et A. Sayari, *J. Phy. Chem.* 101, p. 583, **1997**.
- [7] L. Servant, G. Le Bourdon, et T. Buffeteau, *Comprendre la spectroscopie infrarouge : principes et mise en œuvre*, *Photoniques*, 53, p. 68-71, **2011**
- [8] S, Lagergren. About the theory of so-called adsorption of solution substances. 24, no. 4, p. 1-39, **1898**,
- [9] Y. S, Ho, et G, McKay. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, p 451–465, **1999**.
- [10] I, Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40, p. 1361-1403, **1918**.
- [11] K.M, Abd El-Rahman. A.M, El-Kamash. M.R, El-Sourougy. N.M, Abdel-Moniem. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 268, p. 221, **2006**.
- [12] J. H, van't Hoff. *Études de Dynamique Chimique*. Amsterdam: Frederik Muller & Co, **1884**.
- [13] R, Abdelmoumen, K, Benadda. Synthèse et caractérisation des matériaux poreux à partir des sources naturelles des eaux par adsorption et l'oxydation des polluants en milieu aqueux, 56, p. 29, 2020.

Chapitre III

Résultats et discussion

III.A. CARACTERISTIQUE DE MCM-41

III.A.1.1. Analyse par diffraction RX

La figure III.1 illustre les diffractogrammes de rayons X des échantillons de la bentonite naturelle et de MCM-41 avant et après une calcination à 550°C.

Le diffractogramme (a) montre que la bentonite naturelle est majoritairement constituée de minéraux argileux, notamment la montmorillonite, l'illite et la kaolinite. Il indique également la présence de quartz, un minéral non argileux.

Les diffractogrammes (b et c) montrent la disparition complète des phases minérales caractéristiques de la bentonite, ce qui confirme que le processus de fusion alcaline a principalement permis l'extraction de la silice, utilisée ensuite pour la synthèse du MCM-41.

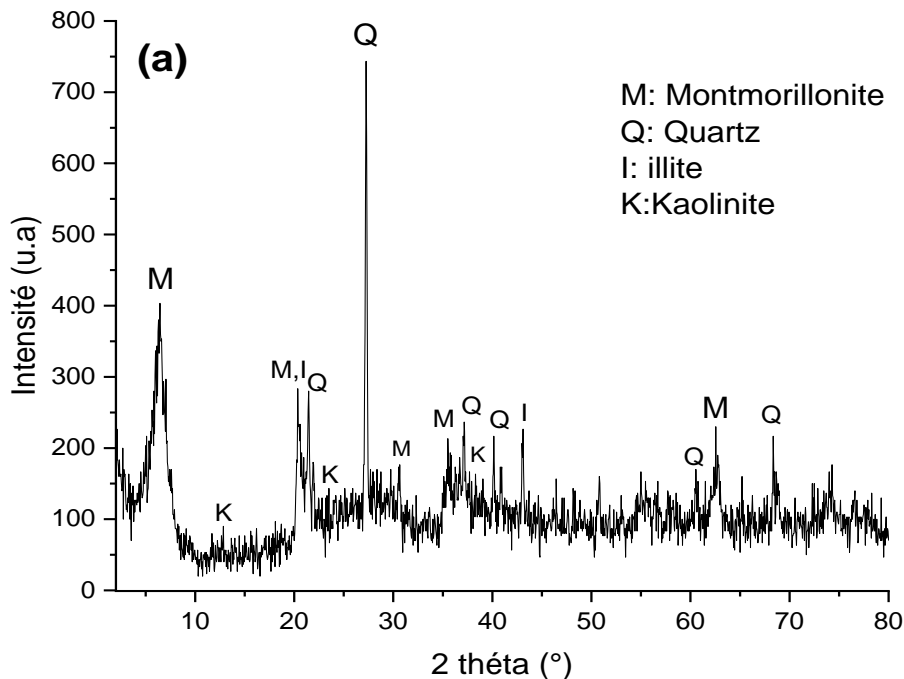


Figure III.1. Diffractogrammes RX : (a) bentonite naturelle de Maghnia, (b) MCM-bentonite non calcinée (2θ 2-80°), (b) MCM-bentonite non calcinée (2θ 2-10°), (c) MCM-bentonite calcinée (2θ 2-80°), (c) MCM-bentonite calcinée (2θ 2-10°).

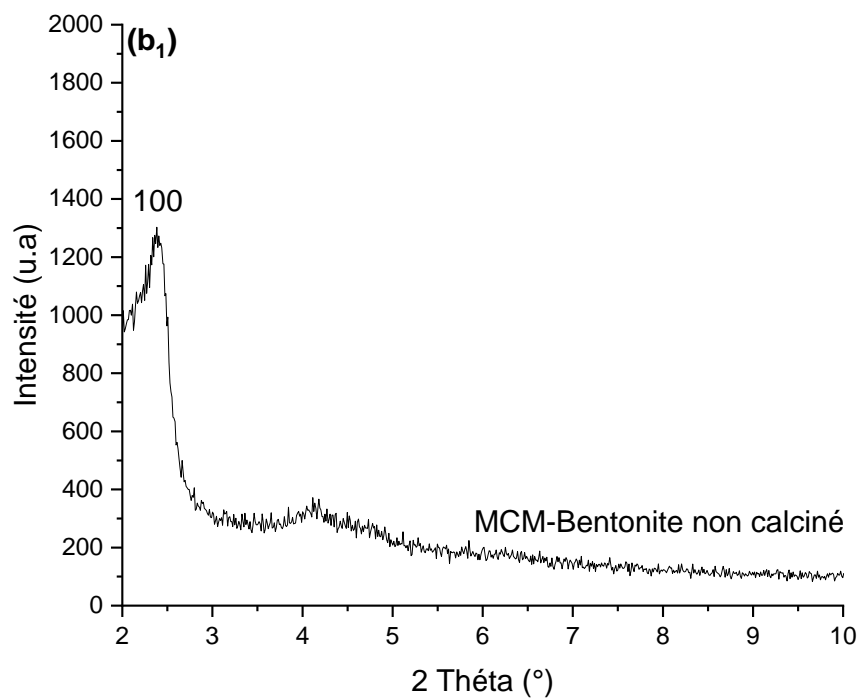
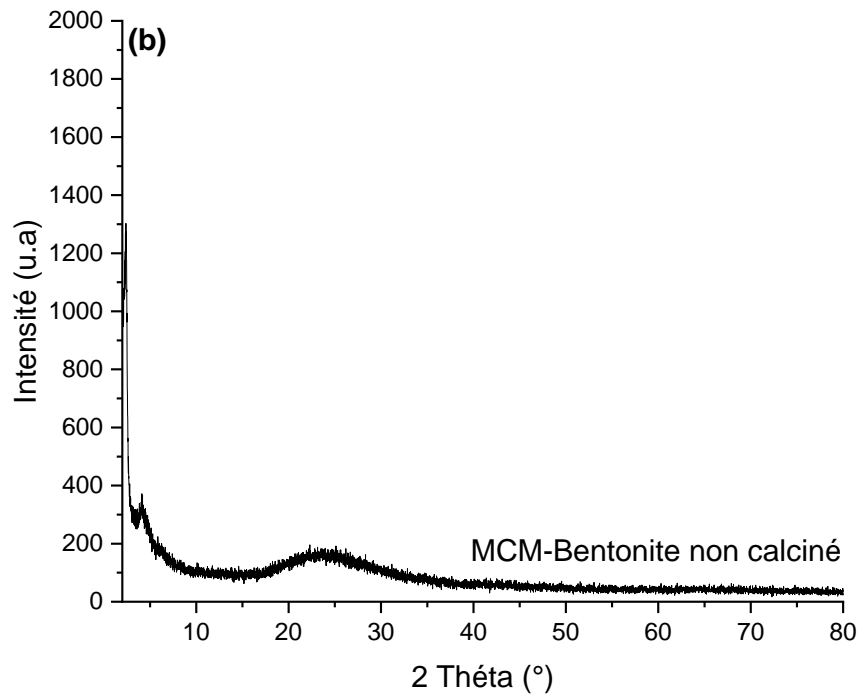


Figure III.1. Diffractogrammes RX : (a) bentonite naturelle de Maghnia, (b) MCM-bentonite non calcinée (2 θ 2-80°), (b₁) MCM-bentonite non calcinée (2 θ 2-10°), (c) MCM-bentonite calcinée (2 θ 2-80°), (c₁) MCM-bentonite calcinée (2 θ 2-10°).

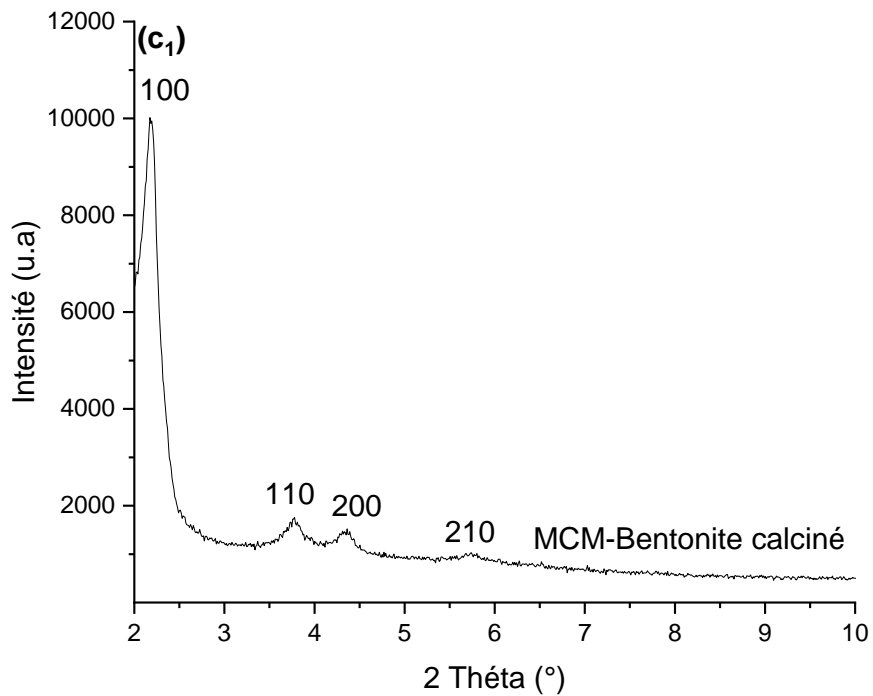
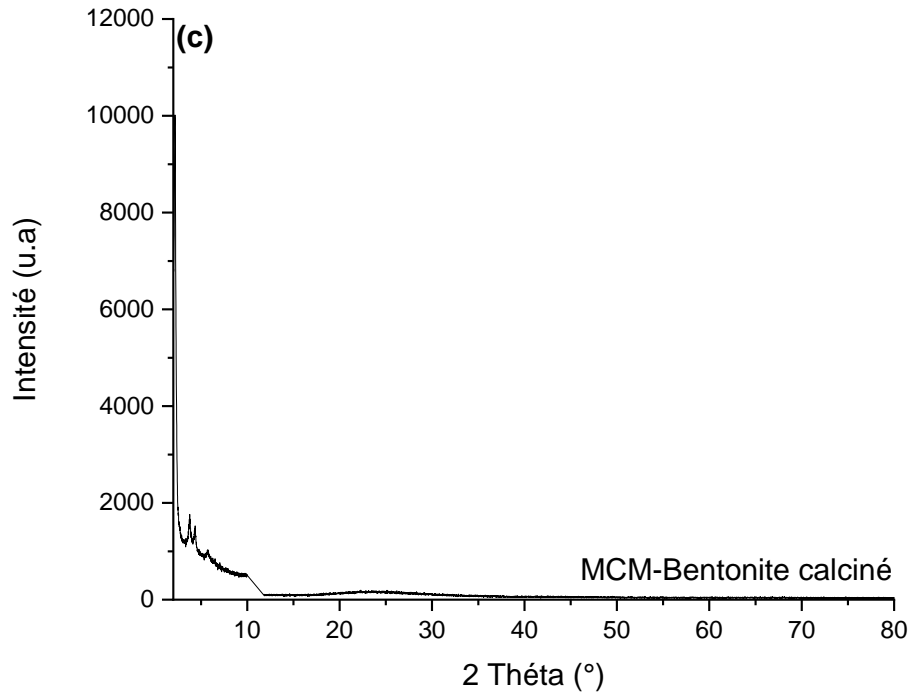


Figure III.1. Diffractogrammes RX : (a) bentonite naturelle de Maghnia, (b) MCM-bentonite non calcinée (2 θ 2-80°), (b₁) MCM-bentonite non calcinée (2 θ 2-10°), (c) MCM-bentonite calcinée (2 θ 2-80°), (c₁) MCM-bentonite calcinée (2 θ 2-10°).

D'après la littérature [1,2], le matériau mésoporeux de type MCM-41 se caractérise principalement par un pic intense correspondant à la réflexion (100), indicatif d'une structure hexagonale bien ordonnée. L'apparition de pics secondaires moins intenses, de réflexions (110), (200) et (210) témoigne d'une bonne organisation de la phase mésostructurée. Par ailleurs, l'intensité et la largeur des pics sont des indicateurs du degré d'ordre structural au sein des canaux hexagonaux de MCM-41.

Les figures III.1.b₁ et c₁ montrent les diffractogrammes de MCM-bentonite avant et après calcination pour un intervalle de 2 θ entre 2-10°. Le matériau non calciné présente seulement le pic de réflexion (100). Après le processus de calcination pour extraire l'agent structurant et ainsi libéré les pores, l'intensité de ce pic devient plus intense (tableau III.1, $I_{100(\text{non calciné})} = 1303$ u.a comparé à $I_{100(\text{calciné})} = 10017$ u.a.) et on remarque aussi l'apparition de trois pics qui correspondent aux réflexions (110), (200) et (210), cela confirme que notre matériau préparé à partir de la bentonite comme source de silice à une organisation hexagonale des canaux bien ordonnée. Les unités de maille a_0 (tableau III.1) sont en accord avec la littérature [1,2].

Tableau III.1. Résultats par diffraction RX.

MCM-bentonite	I_{100} (u.a)	2 θ (100)	d_{100} (Å)	a_0 (Å)
Non calciné	1303	2,382	36,18	41,77
Calciné	10017	2,173	39,66	45,79

I_{100} : Intensité du pic correspond à la réflexion 100.
 u.a : unité arbitraire.

III.A.1.2. Analyse par infrarouge

Les spectre infrarouge de MCM-41 synthétisés à partir de la bentonite de Maghnia comme source de silice sont représentés sur la figure suivante :

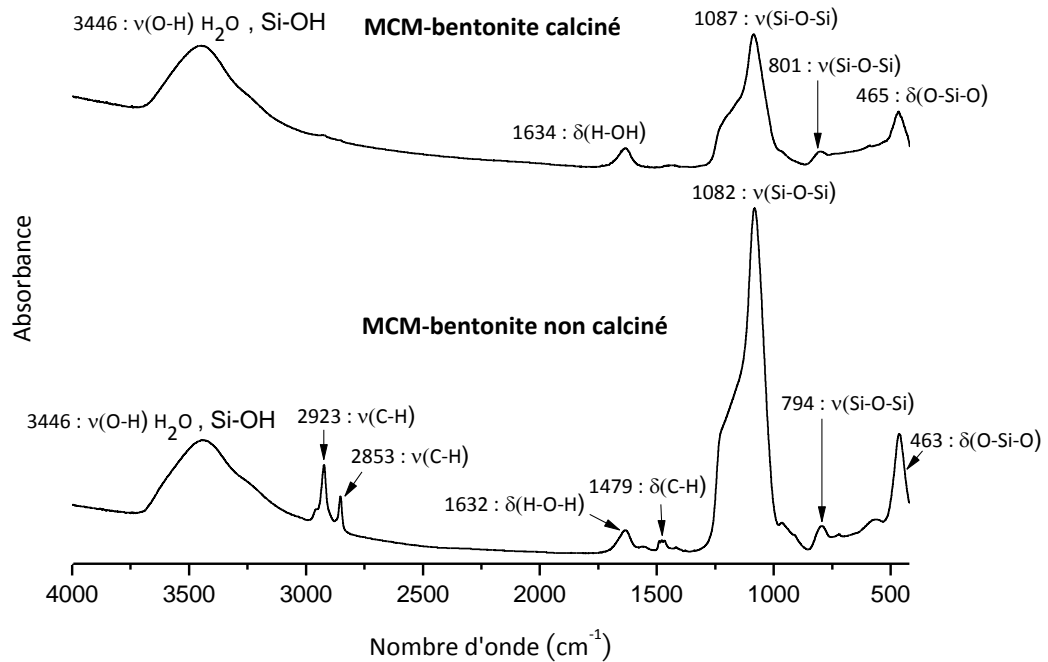


Figure III.2. Spectres Infrarouge de MCM-41 synthétisés à partir de la bentonite comme source de silice.

Ces spectres présentent les bandes principales déjà décrites au chapitre II ainsi que dans la littérature [3,4], caractéristiques des matériaux mésoporeux de type MCM-41.

Après calcination plusieurs bandes qui caractérisent les groupements organiques de l'agent structurant (CTAB) disparaissent :

- 2923 et 2853 cm^{-1} : bandes d'élongation des liaisons C–H ($-\text{CH}_2-$ et $-\text{CH}_3$).
- 1479 cm^{-1} : bande de déformations des liaisons C–H.

La disparition de ces bandes confirme la décomposition et l'élimination de l'agent structurant, permettant ainsi la libération des pores du MCM-bentonite.

III.B. ETUDE DE L'ADSORPTION DE BLEU METHYLENE PAR MCM-41 PREPARE A PARTIR DE LA BENTONITE

III.B.1. Courbe d'étalonnage

Pour étudier le processus d'adsorption du bleu de méthylène (BM) sur le MCM-41 préparé à partir de la bentonite, une courbe d'étalonnage du bleu de méthylène (BM) a été réalisée en mesurant l'absorbance de différentes concentrations d'échantillons à $\lambda_{\max} = 665$ nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis. Des solutions aqueuses de BM ont été préparées en diluant une solution concentrée (1 g/L).

La courbe d'étalonnage effectuée pour le bleu de méthylène est illustrée dans la figure ci-dessous.

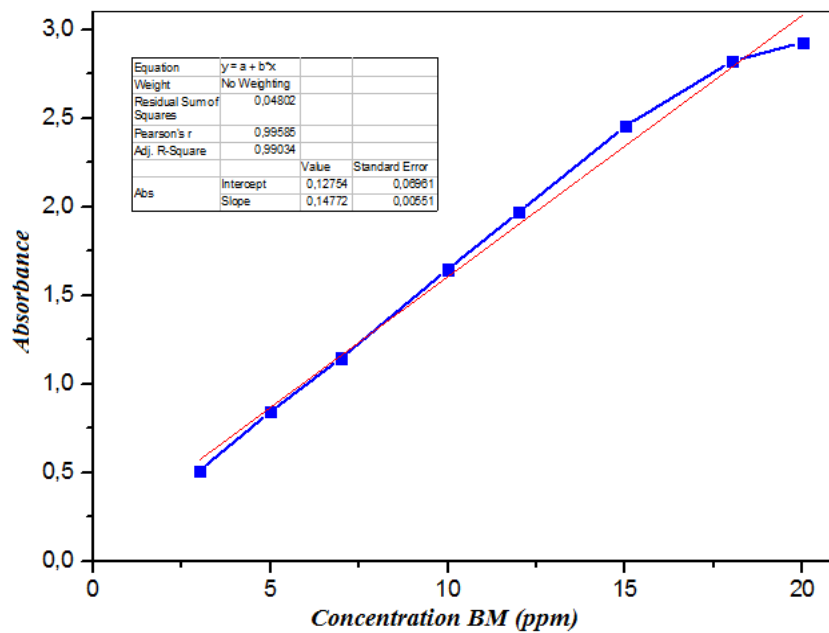


Figure III.3. Courbe d'étalonnage de BM par UV-Visible.

III.B.2. Effet des différents paramètres sur l'adsorption

III.B.2.1. Effet du temps de contact

L'effet du temps de contact sur l'adsorption du BM par le MCM-bentonite a été étudié pour une concentration initiale de bleu de méthylène de 10 ppm de volume 20 mL en

utilisant 5 mg d'adsorbant à pH libre. Le temps de contact variait de 5 à 240 min et le résultat obtenu est présenté sur la figure III.4.

Une augmentation rapide de l'adsorption a été observée dans les 5 premières minutes ($q_t = 30,89 \text{ mg/g}$, $R = 77,5 \%$). Cela démontre qu'au début du processus, les sites responsable de l'adsorption du MCM-41 sont facilement accessibles, ce qui favorise une adsorption rapide du BM. Cette phase initiale d'adsorption rapide est avantageuse pour les applications pratiques de traitement de l'eau visant à éliminer le BM.

Après 45 minutes, le maximum de capacité d'adsorption est atteint ($q_{\max} = 38,695 \text{ mg/g}$, $R = 98,94\%$) indiquant que la plupart des sites actifs du MCM-41 sont occupés à ce stade.

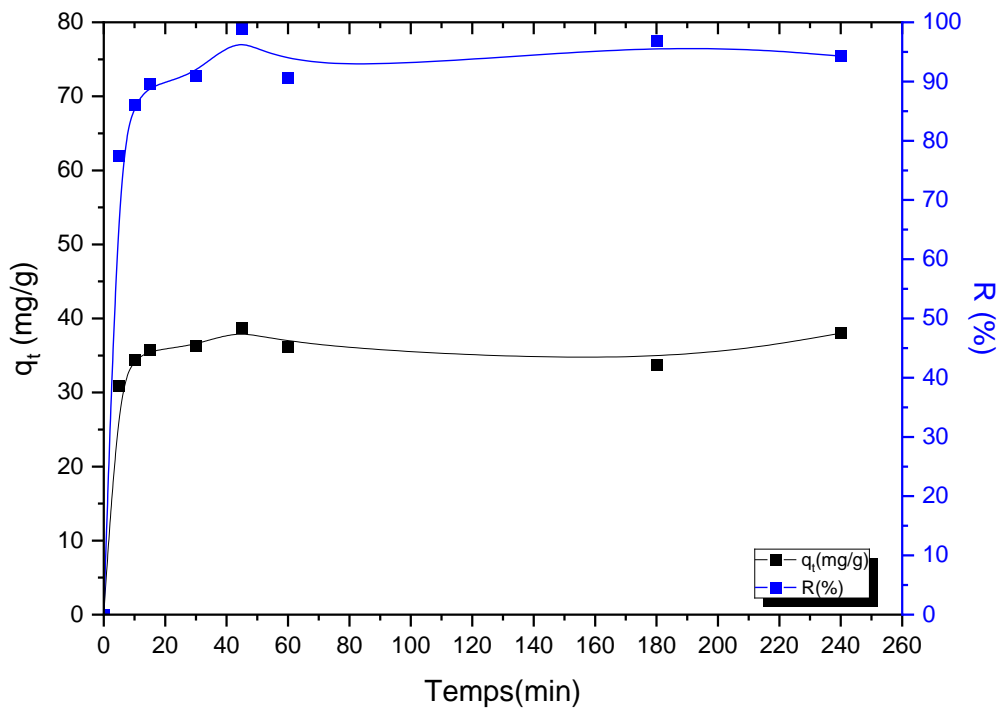


Figure III.4. Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM par MCM-bentonite. ($C_0 = 10 \text{ ppm}$, volume de la solution = 20 mL, masse de MCM-bentonite = 5 mg, pH libre, température ambiante).

III.B.2.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Afin de comprendre les caractéristiques et le mécanisme du processus d'adsorption, la cinétique d'adsorption du BM par MCM-bentonite mésoporeuse a été examinée à l'aide de deux modèles cinétiques bien connus, le pseudo-premier ordre et le pseudo-second ordre.

Pour le modèle de pseudo-premier ordre, les valeurs de $\ln(q_e - q_t)$ sont tracées en fonction de temps, comme illustré sur la figure III.5(a). Pour le modèle de pseudo-second ordre, les valeurs de t/q sont tracées en fonction de temps, comme illustré sur la figure III.5(b). Les paramètres cinétiques de ces deux modèles calculés à partir des pentes et des interceptions des équations linéarisées, sont présentés dans le tableau III.2.

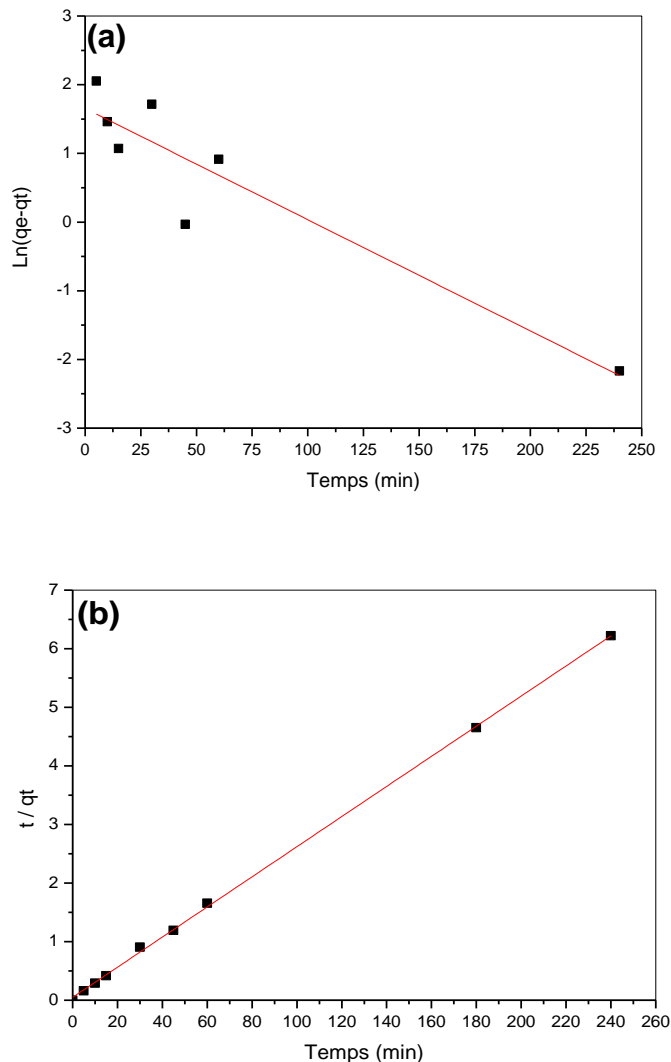


Figure III. 5. Modèles cinétique de l'adsorption du BM par MCM-bentonite.

(a) modèle pseudo- premier ordre (b) modèle pseudo-second ordre

D'après le tableau III.2, les valeurs obtenues avec le modèle de pseudo-second ordre sont très cohérentes avec les valeurs expérimentales correspondantes. Le modèle de pseudo-second ordre présente un coefficient de corrélation élevé ($R^2 > 0,999$) par rapport au modèle de pseudo-premier ordre ($R^2 > 0,842$) et la valeur théorique ($q_{e,cal} = 38,895$ mg/g) calculée à partir du modèle pseudo-second ordre concordait bien avec les valeurs expérimentales ($q_{e,exp} = 38,695$ mg/g). Ces résultats indiquent que le processus d'adsorption peut être bien représenté par le modèle de pseudo-second et que le mécanisme de sorption hétérogène est probablement responsable de l'adsorption des ions BM sur MCM-bentonite [5].

Tableau III.2. Paramètres cinétiques de l'adsorption de BM sur MCM-bentonite.

Adsorbant	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
		k_1 (min^{-1})	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2	k_2 (g.min/mg)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2
MCM-bentonite	38,695	0,0368	5,222	0,842	0,0130	38,895	0,999

III.B.2.3. Effet de la masse de MCM-bentonite

L'effet de la masse de l'adsorbant a été étudié pour une concentration initiale de bleu de méthylène de 10 ppm de volume 20 mL pour un temps de contact de 45 minutes à pH libre. La masse variait de 2 à 200 mg et le résultat obtenu est présenté sur la figure III.6.

D'après la figure on observe qu'une augmentation de la dose l'adsorbant de 2 à 5 mg, le pourcentage d'élimination du MB augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale de 98,94%. Cela pourrait être dû à une augmentation du nombre de sites actifs du matériau adsorbant avec la quantité d'adsorbant. Après cela, une nouvelle augmentation de la quantité d'adsorbant, aucune modification notable de l'adsorption n'a été observée.

On remarque aussi une diminution de la quantité adsorbée en augmentant la masse de l'adsorbant. L'augmentation de la quantité de MCM-bentonite conduit à une augmentation du nombre de sites actifs. Toutefois, étant donné que la concentration en bleu de méthylène reste fixe à 10 ppm, un grand nombre de sites actifs restent inoccupés.

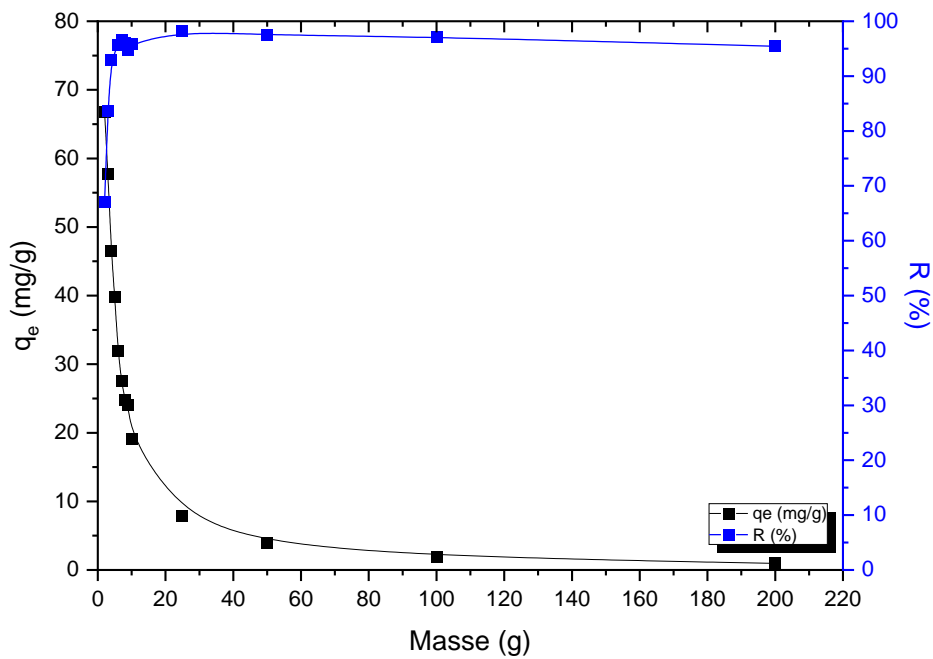


Figure III.6. Effet de la masse de MCM-bentonite.

($C_0 = 10$ ppm, volume de la solution = 20 mL, temps de contact = 45 min, pH libre, température ambiante).

II.B.2.4. Effet de la concentration initiale en adsorbat

L'étude de l'impact de la concentration initiale du BM sur le processus d'adsorption en utilisant MCM-bentonite comme adsorbant est importante pour déterminer l'isotherme d'adsorption. Cette étude a été réalisée à pH libre = 7.51 et pour une masse d'adsorbant de 5 mg à température ambiante.

La figure III.7 montre que q_e augmente avec l'augmentation de la concentration de MB de 5 à 50 mg/L. Une concentration élevée en adsorbat rend l'approche des molécules BM sur les sites d'adsorption du MCM-bentonite plus rapide [6].

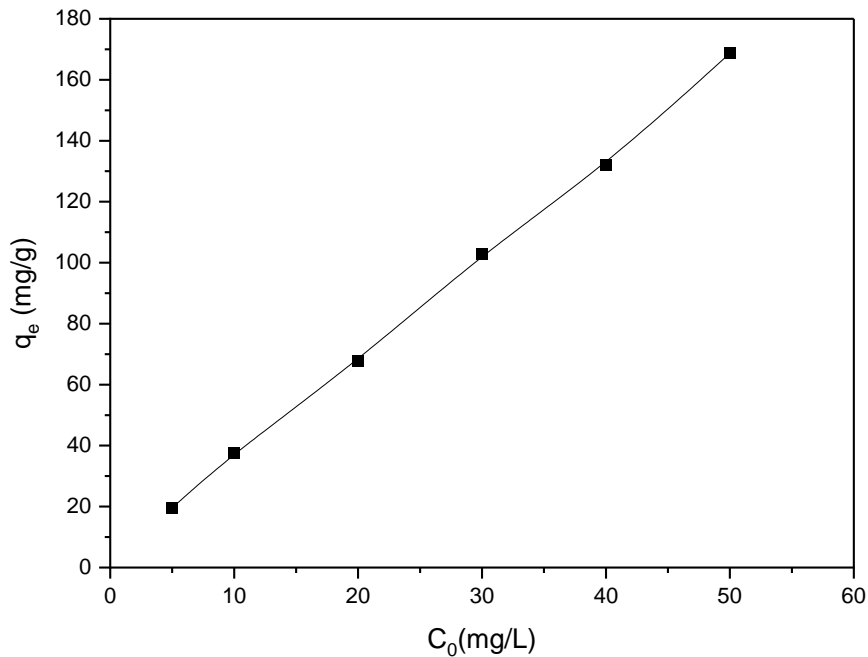


Figure III.7. Effet de la concentration initial de BM.

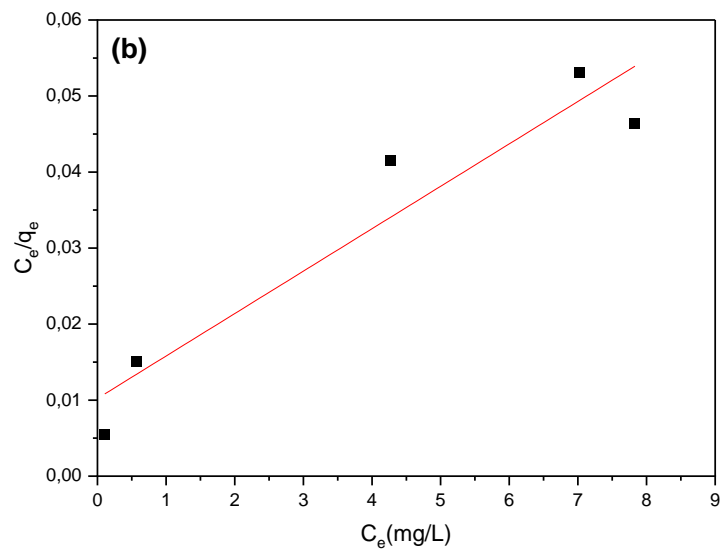
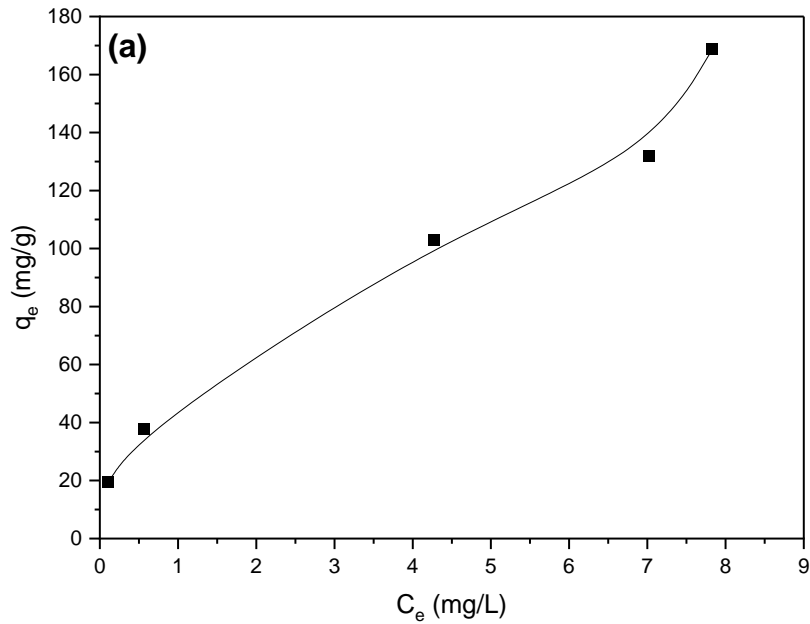
(volume de la solution = 20 mL, masse de MCM-bentonite = 5 mg, temps de contact = 45 min, pH libre et température ambiante).

III.B.2.5. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Afin de décrire l'interaction des molécules d'adsorbat avec la surface adsorbante, des isothermes d'adsorption ont été étudiées. L'analyse des données d'isothermes est d'une grande importance en les adaptant à différents modèles d'isothermes pour optimiser le système d'adsorption. Plusieurs modèles sont disponibles, mais dans la présente étude, les modèles d'isothermes les plus utilisés, à savoir les modèles de Langmuir et de Freundlich, ont été utilisés.

Le modèle d'isotherme de Langmuir suppose une monocouche d'adsorbat sur une surface adsorbante homogène. Ce modèle ne prend pas en compte l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant. Il suppose que l'adsorption se produit uniquement à un endroit précis de l'adsorbant. Le modèle isotherme de Freundlich décrit l'hétérogénéité de surface de l'adsorbant et considère l'adsorption multicouche avec une distribution énergétique hétérogène des sites actifs, accompagnée d'interactions entre les molécules adsorbées.

Les courbes d'isotherme d'adsorption de Langmuir et de Freundlich pour l'élimination du BM par MCM-bentonite sont présentées respectivement dans les figures 8(b) et (c). Les paramètres et les coefficients de corrélation calculés à partir des modèles sont données dans le tableau III.3.



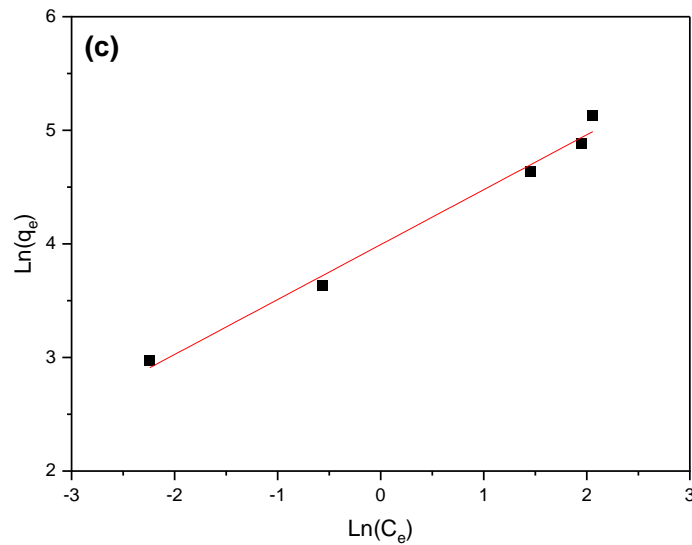


Figure III.8. (a) Isotherme d'adsorption de BM sur la MCM-41-bentonite (b) Linéarisation de l'isotherme selon Langmuir (c) Linéarisation de l'isotherme selon Freundlich.

($C_0 = 10$ ppm, volume de la solution = 20 mL, temps de contact = 45 min, pH libre et température ambiante).

Tableau III.3. Paramètres des modèles d'isotherme d'adsorption concernant l'adsorption du BM sur le MCM-41.

Adsorbant	Langmuir			Freundlich		
	q_{\max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F	$1/n$	R^2
MCM-bentonite	179,211	0,545	0,879	54,244	0,483	0,984

On constate que le coefficient de corrélation du modèle de Freundlich ($R^2 = 0,984$) est significativement plus élevé que celui du modèle de Langmuir ($R^2 = 0,879$), ce qui indique que le modèle de Freundlich devrait mieux décrire l'adsorption du bleu de méthylène sur le MCM-bentonite.

La capacité d'adsorption maximale (q_{\max}) évaluée à partir du modèle de Langmuir a été estimée à 179,211 mg/g pour l'adsorption des ions BM sur MCM-bentonite, ce qui indique l'efficacité de la méthode de synthèse pour créer un nombre important de sites de sorption. Le paramètre $1/n$ nous renseigne sur l'intensité de l'adsorption. Il se situe dans l'intervalle $0,1 < 1/n = 0,483 < 1$, ce qui signifie que le processus d'adsorption est favorable.

Une comparaison des capacités d'adsorption du MB par différents adsorbants est présentée dans le tableau III.4.

Tableau III.4. Comparaison entre les paramètres d'adsorption de l'adsorbant MCM-bentonite pour BM avec d'autres adsorbants MCM-41.

Adsorbant	Source de silice	pH	q _{max} (mg/g)	Références
MCM-bentonite	Bentonite	7,51	179,21	Dans cette étude
MCM-41	TEOS	7	23	[7]
NiT50-400/MCM-41			130	
Al-MCM-41	Trisilicate de sodium	8	285	[5]
MCM-41	TEOS	9	149,5	[8]
Fe-MCM-41			194	
Al-MCM-41	TEOS	7	66,5	[9]
MCM-41	TEOS	7	10,95	[10]
Ti-MCM-41	TEOS	7	73,5	[11]
Zn-MCM-41	TEOS	10	166,66	[12]
MCM-41	Ludox	7	16	[13]

TEOS : tétraéthylorthosilicate

Ludox : silice colloïdale, 30 wt.% en H₂O

II.B.2.6. Effet du pH

Le pH est un paramètre important pour l'adsorption, car il affecte à la fois la composition chimique de l'adsorbat et celle des matériaux adsorbants. Il joue également un rôle important dans l'ensemble du processus d'adsorption.

L'influence de la variation des valeurs initiales de pH (3-10) sur la quantité de BM adsorbé par MCM-bentonite (figure III.9) a été étudiée pour un temps de contact de 45 minutes.

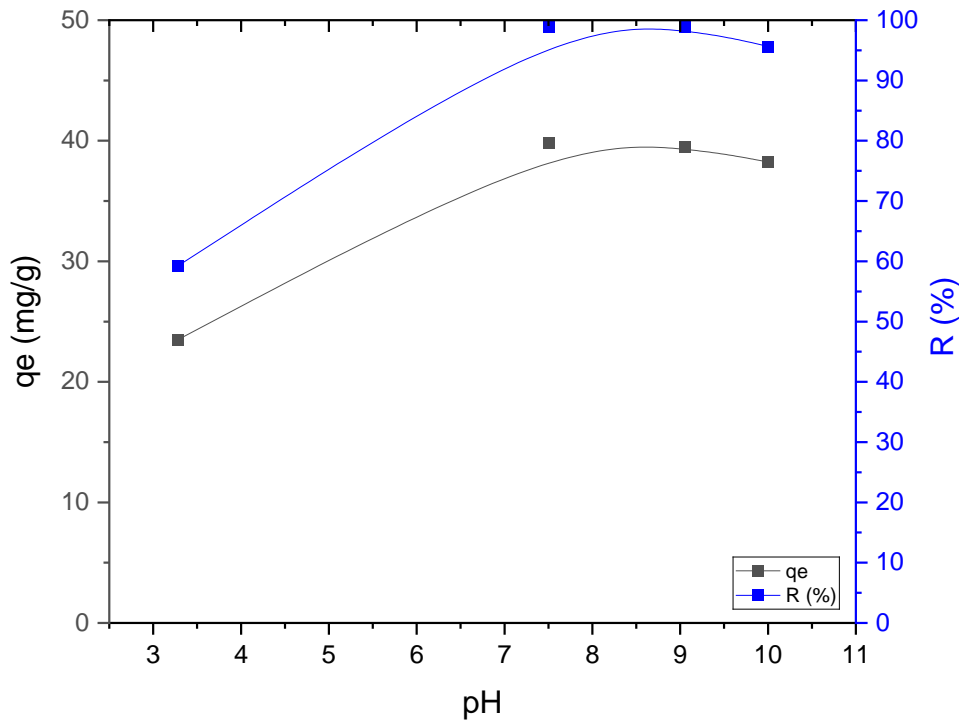


Figure III.9. Effet du pH initial sur l'adsorption de BM sur MCM-bentonite.

($C_0 = 10$ ppm, volume de la solution = 20 mL, masse de MCM-bentonite = 5 mg, temps de contact = 45 min, température ambiante).

La capacité d'adsorption de MCM-bentonite pour le BM augmente avec le pH et atteint une adsorption maximale à pH 7,51. Ce pH optimal est généralement favorable au traitement des eaux naturelles, car il se situe souvent entre 7,0 et 8,5. Cela confère un atout à MCM-bentonite par rapport à de nombreux autres adsorbants qui requièrent une régulation du pH au-delà de ces valeurs ambiante.

L'adsorption relativement faible de BM en milieu acide a également été rapportée pour divers adsorbants et a été attribuée à la compétition de MB^+ avec H^+ [14,15]. L'augmentation de l'adsorption du BM avec l'augmentation du pH a été attribuée à la déprotonation des groupes silanols ($\equiv Si-OH$) de surface de l'adsorbant [15]. Une diminution de l'adsorption du BM sur MCM-bentonite à $pH > 7,51$ a été observée. Cela est peut être dû à l'hydrolyse de la silice, qui se produit dans les milieux alcalins [16].

Plusieurs mécanismes d'adsorption probables, notamment l'interaction électrostatique, la liaison hydrogène, l'échange d'ions, la coordination et l'interaction acido-basique, ont été

proposés pour comprendre les interactions entre l'adsorbant solide et les molécules de colorant en solution aqueuse.

Dans cette étude, la force principale qui décrit l'adsorption du BM sur MCM-bentonite est l'attraction électrostatique (figure III.10). Les groupes silanols $\equiv\text{Si-OH}$ à la surface de l'adsorbant s'ionisent pour former des ions H^+ et $\equiv\text{Si-O}^-$, qui se combinent au BM^+ par attraction entre charges positives et négatives.

En milieu acide, la quantité des ions H^+ dans la solution est élevée et ces ions peuvent entrer en compétition avec BM^+ pour l'adsorption à la surface de MCM-bentonite, ce qui diminue le pourcentage d'adsorption (à $\text{pH} = 3,28$; $R = 59,24\%$).

Cependant, lorsque le pH de la solution augmente, l'ionisation des groupes $\equiv\text{Si-OH}$ deviennent plus importante, qui se traduit par une augmentation du nombre des groupes $\equiv\text{Si-O}^-$ à la surface du MCM-bentonite, ce qui augmente le pourcentage d'adsorption de BM^+ ($\text{pH} = 7,51$; $R = 98,94\%$).

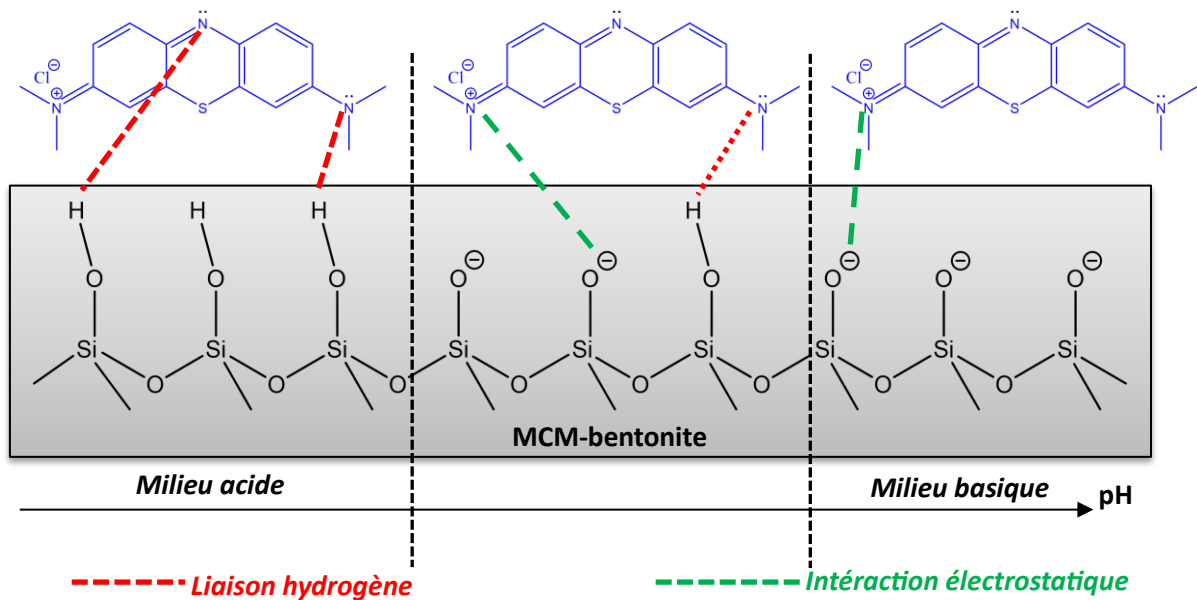


Figure III. 10. Mécanisme proposé pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le MCM-bentonite.

De plus, des liaisons hydrogènes forment entre les atomes H des groupes $\equiv\text{Si-OH}$ non ionisés à la surface de MCM-bentonite et les atomes N des molécules BM. Donc des interactions électrostatiques et des liaisons hydrogènes peuvent se produire entre MCM-bentonite et BM. Ces propositions sont en accord avec la littérature [17-21].

III.B.2.7. Effet de la température

Le comportement de l'adsorption en fonction de la température est essentiel à la compréhension de la thermodynamique, de la spontanéité et de la dynamique énergétique impliquées dans l'adsorption, offrant ainsi des informations pour optimiser l'efficacité du système dans des conditions variables [22]. Les paramètres thermodynamiques ont été évalués pour l'adsorption du BM sur MCM-bentonite (10 ppm de MB, pH = 7,51. temps de contact de 45 min, 5 mg d'adsorbant) à quatre températures (290,15 ; 298,15 ; 303,15 ; 318,15 K).

D'après la figure III.11 on constate que le pourcentage d'adsorption (R%) reste quasiment stable aux températures étudiés. Cette observation indique que l'adsorption du bleu de méthylène sur le MCM-bentonite n'est pas beaucoup influencée par l'augmentation de la température dans l'intervalle analysé. Par conséquent, dans ces conditions, les interactions entre les molécules de BM et les sites d'adsorption de MCM-bentonite semblent peu affectées par les effets de la chaleur.

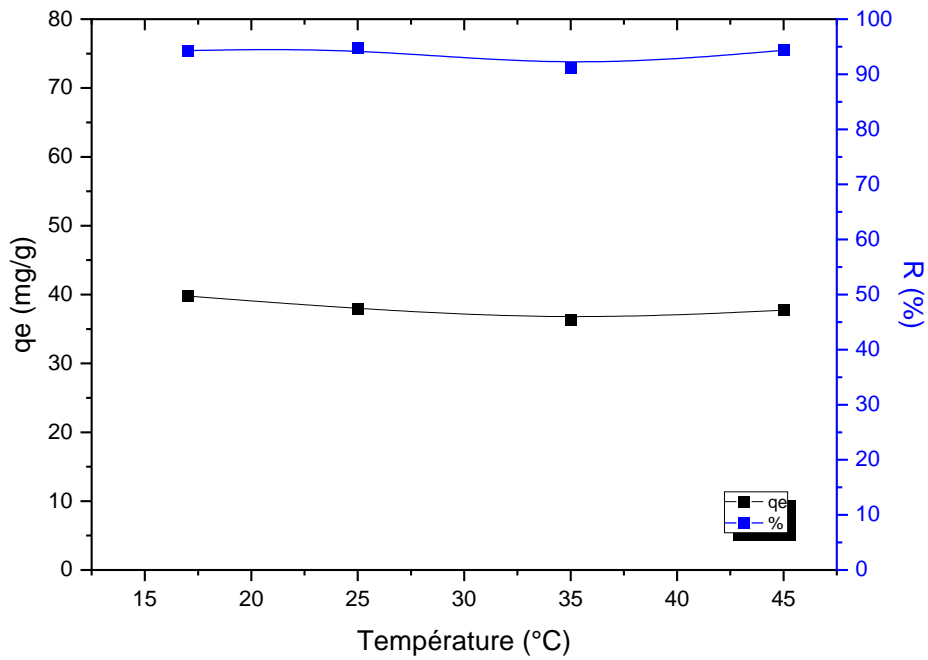


Figure III.11. Effet de la température sur l'adsorption de BM par MCM-bentonite. ($C_0 = 10$ ppm, Volume de la solution = 20 mL, masse de MCM-bentonite = 5 mg, pH = 7,51, temps de contact = 45 min).

Les paramètres thermodynamique à savoir ΔH° , ΔS° et ΔG° , ont été calculés à partir de l'équation de Van't Hoff en trasant $\ln(q_e/C_e) = f(1/T)$ (figure III.12).

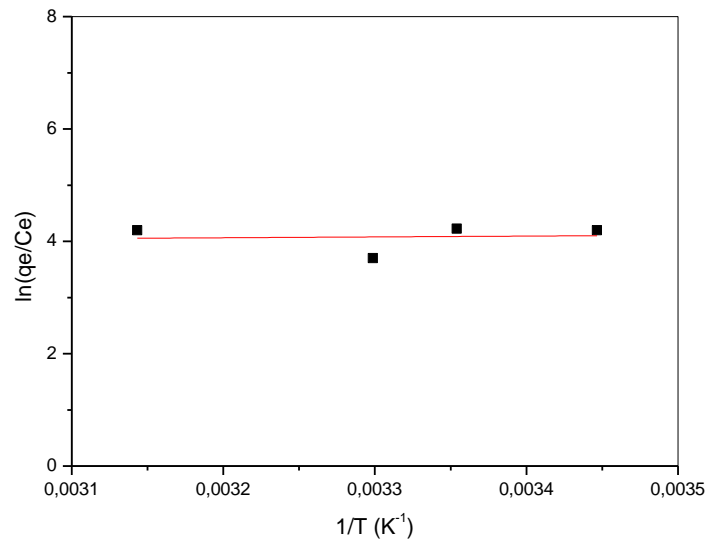


Figure III.12. Graphique de Van't Hoff de l'adsorption de BM par MCM-bentonite.

Tableau III.5. Paramètres thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène par MCM-bentonite.

Température (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ.K/mol)
290,15	-9,8716		
298,15	-10,1100	-1,2252	0,0298
303,15	-10,2590		
318,15	-10,7060		

Les paramètres thermodynamiques obtenus valident la caractéristique du processus d'adsorption examiné. La valeur négative de l'enthalpie ($\Delta H^\circ < 0$) signifie que l'adsorption est un processus exothermique, autrement dit, elle se produit avec une émission de chaleur. Cependant, $\Delta H^\circ = -1,2252$ kJ/mol est une valeur très faible qui suggère des interactions typique de physisorption. Cette valeur confirme la nature des interactions qu'on a proposé à savoir liaisons hydrogène entre les groupes $\equiv\text{Si-OH}$ de MCM-bentonite et les groupes amines du BM, et les attractions électrostatiques entre les groupes négatives $\equiv\text{SiO}^-$ à la surface et les groupes positives du BM^+ .

De plus, les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs ($\Delta G^\circ < 0$) indiquent que le processus d'adsorption est spontané à la température de l'expérience. Cette spontanéité est accentuée par la valeur positive de l'entropie standard ($\Delta S^\circ > 0$), qui témoigne d'une hausse du désordre lors du processus d'adsorption. Cette élévation de l'entropie peut être attribuée à la libération de molécules d'eau qui étaient initialement adsorbés sur la surface de l'adsorbant, ou qui entouraient l'adsorbat en solution [23].

Référence chapitre III

- [1] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *nature*, 359, no 6397, p. 710-712, **1992**.
- [2] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical society*, 114, no 27, p. 10834-10843, **1992**.
- [3] C.-Y. Chen, H.-X. Li et M. E. Davis. Mark E. Studies on mesoporous materials: I. Synthesis and characterization of MCM-41. *Microporous materials*, 2, no 1, p. 17-26, **1993**.
- [4] B. L. Meyers, S. R. Ely, N. A. Kutz et al. Determination of structural boron in borosilicate molecular sieves via X-ray diffraction. *Journal of Catalysis*, 91, no 2, p. 352-355, **1985**.
- [5] W. E. Rashwan, K. S. Abou-El-Sherbini, M. A. Wahba et al. High stable Al-MCM-41: structural characterization and evaluation for removal of methylene blue from aqueous solution. *Silicon*, 12, p. 2017-2029, **2020**.
- [6] H. Mittal, V. Parashar, S. B. Mishra et al. Fe₃O₄ MNPs and gum xanthan based hydrogels nanocomposites for the efficient capture of malachite green from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 255, p. 471-482, **2014**.
- [7] B. Luo, M. Zhang, N. Zhou et al. Mechanism study of a novel modified mesoporous silicon-based NiT50/MCM-41 adsorbent for the selective adsorption of methylene blue from water. *RSC advances*, 15, no 8, p. 5737-5749, **2025**.
- [8] J. P. Dhal, T. Dash et G. Hota, Garudadhvaj. Iron oxide impregnated mesoporous MCM-41: synthesis, characterization and adsorption studies. *Journal of Porous Materials*, 27, p. 205-216, **2020**.
- [9] S. Eftekhari, A. Habibi-Yangjeh, S. Sohrabnezhad, Application of AlMCM-41 for competitive adsorption of methylene blue and rhodamine B: thermodynamic and kinetic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 178, p. 349-355, **2010**.
- [10] X. Xiao, F. Zhang, Z. Feng, S. Deng, Y. Wang, Adsorptive removal and kinetics of methylene blue from aqueous solution using NiO/MCM-41 composite, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 65, p. 4-12, **2015**.
- [11] M. Zanjanchi, H. Golmojdeh, M. Arvand, Enhanced adsorptive and photocatalytic achievements in removal of methylene blue by incorporating tungstophosphoric acid–TiO₂ into MCM-41, *Journal of Hazardous Materials*, 169, p. 233-239, **2009**.
- [12] M. Hachemaoui, B. Boukoussa, A. Mokhtar, A. Mekki, M. Beldjilali, M. Benaissa, F. Zaoui, A. Hakiki, W. Chaibi, M. Sassi, R. Hamacha. Dyes adsorption, antifungal and

antibacterial properties of metal loaded mesoporous silica : Effect of metal and calcination treatment. *Materials Chemistry and Physics*, 256, p. 123704, **2020**.

[13] D. Kationik, P. Pewarna Anionik-Azo et D. Akueus. Analytical comparative studies of adsorption efficiency of MCM-41 and SBA-15 on removal of anionic-azo and cationic dyes from aqueous sample, *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 25, no 5, p. 831-847, **2021**.

[14] W. X. Dang, S. H. Han, J. Xu et al. Effect of formamide on the morphologies of ordered mesoporous silica, *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 20, no 6, p. 679-682, **2004**.

[15] S. A. Drweesh, N. A. Fathy, M. A. Wahba et al. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Pb (II) adsorption from aqueous solutions on HCl-treated Egyptian kaolin. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, no 2, p. 1674-1684, **2016**.

[16] K. S. Abou-El-Sherbini, D. Schiel, R. Stosch et al. Stabilization of quercetin-functionalized silica gel against hydrolysis by blocking silanol groups with TiO₂ or ZrO₂ and its application for the removal of Hg (II). *Journal of sol-gel science and technology*, 57, p. 57-67, **2011**.

[17] C. Zhou, Q. Gao, W. Luo et al. Preparation, characterization and adsorption evaluation of spherical mesoporous Al-MCM-41 from coal fly ash. *Journal of the Taiwan institute of chemical engineers*, 52, p. 147-157, **2015**.

[18] W. Wang, G. Tian, D. Wang et al. All-into-one strategy to synthesize mesoporous hybrid silicate microspheres from naturally rich red palygorskite clay as high-efficient adsorbents. *Scientific Reports*, 6, no 1, p. 39599, **2016**.

[19] M. Liu, L.-a. Hou, B. Xi et al. Synthesis, characterization, and mercury adsorption properties of hybrid mesoporous aluminosilicate sieve prepared with fly ash. *Applied surface science*, 273, p. 706-716, **2013**.

[20] X. Han, Y. Wang, N. Zhang et al. Facile synthesis of mesoporous silica derived from iron ore tailings for efficient adsorption of methylene blue. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 617, p. 126391, **2021**.

[21] Z. Ma, H. Liao, Z. Pan et al. Insights into coproduction of silica gel via desulfurization of steel slag and silica gel adsorption performance. *ACS omega*, 7, no 24, p. 21062-21074, **2022**.

[22] H. Demirtaş, Ş. Taşar, F. Kaya et al. Sorption of BB41 dye molecules using chitosan based particles from aqueous solutions: A kinetic and thermodynamic evaluation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, no 4, p. 108062, **2022**.

[23] E. R. Azhagiya Singam, Y. Zhang, G. Magnin et al. Thermodynamics of adsorption on graphenic surfaces from aqueous solution. *Journal of chemical theory and computation*, 15, no 2, p. 1302-1316, **2019**.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans ce mémoire, notre objectif est de synthétiser un adsorbant mésoporeux de type MCM-41 à charpente silicique pour l'adsorption d'un colorant cationique bleu de méthylène. La préparation de MCM-41 nécessite des sources de silice commerciales tels que tétraéthyl orthosilicate, silice colloïdale ou silicate de sodium. Cependant, pour diminuer le cout de synthèse de l'adsorbant nous avons utilisé une bentonite naturelle algérienne comme source de silice. Pour extraire cette source, nous avons opté par la fusion alcaline.

L'analyse structurale de MCM-bentonite par diffraction RX à montrer la disparition complète des phases minérales de la bentonite, ce qui a confirmé que le processus de la fusion alcaline a permis seulement l'extraction de la silice. Cette analyse a aussi confirmé que l'adsorbant MCM-bentonite à une organisation des canaux hexagonale bien ordonnée.

L'étude de l'adsorption du colorant cationique BM sur l'adsorbant MCM-bentonite nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- L'adsorption du colorant cationique BM est rapide pendant les cinq premières minutes, ce qui indique une grande affinité d'adsorption entre l'adsorbat et l'adsorbant. A pH libre de la solution (pH = 7,51), le taux d'adsorption de BM a atteint une valeur maximale de 98,94 %.
- Le processus d'adsorption peut être bien présenté par le modelé pseudo-second ordre.
- Le modèle de Freundlich décrit mieux l'adsorption du BM sur MCM-bentonite.
- La capacité d'adsorption maximale (q_{max}) évaluée par le modèle de Langmuir a été estimée à 179,24 mg/g. Cette valeur est supérieure à celle rapporté pour certains matériaux de type MCM-41 synthétisée à partir des sources de silice commerciale.
- La force principale qui décrit le processus d'adsorption est l'attraction électrostatique entre les groupes $\equiv\text{SiO}^-$ de la surface de l'adsorbant et le cation BM^+ . De plus des liaisons hydrogène entre les atomes H des groupes SiOH et les atomes N du BM.

- La valeur négative et faible ΔH° signifie que l'adsorption du BM sur MCM-bentonite un processus exothermique et sa faible valeur suggère des interactions typiques de physisorption. Les valeurs négatives de ΔG° indiquent que le processus d'adsorption est spontané. La valeur positive de ΔS° témoigne une hausse du désordre lors de processus d'adsorption.

Résumé

L'objectif de cette étude consiste à synthétiser un adsorbant mésoporeux de type MCM-41 pour l'adsorption d'un colorant cationique bleu de méthylène. Pour diminuer le cout de synthèse de l'adsorbant nous avons utilisé une bentonite naturelle Algérienne comme source de silice. La fusion alcaline a été utilisée pour extraire la silice de la bentonite. L'analyse DRX a confirmé que l'adsorbant MCM-bentonite à une organisation des canaux hexagonale bien ordonnée. Les résultats de l'adsorption du colorant BM par MCM-bentonite ont montré qu'il y a une grande affinité d'adsorption entre l'adsorbat et l'adsorbant. A pH libre de la solution, le taux d'adsorption de BM a atteint une valeur maximale de 98,94 %. La capacité d'adsorption maximale a été estimée à 179,24 mg/g. Cette valeur est supérieure à celle rapporté pour certains matériaux de type MCM-41 synthétisée à partir des sources de silice commerciale. La force principale qui décrit le processus d'adsorption est une attraction électrostatique. De plus des liaisons hydrogène. Les valeurs des paramètres thermodynamiques ont suggéré que l'adsorption est exothermique ($\Delta H^\circ < 0$), spontanée ($\Delta G^\circ < 0$) avec une hausse du désordre ($\Delta S^\circ > 0$).
Mot clés : MCM-41; Bentonite; source de silice; adsorbant; Bleu de méthylène.

Abstract

The aim of this study is to synthesize a mesoporous MCM-41 adsorbent for the adsorption of a cationic methylene blue dye. To reduce the cost of adsorbent synthesis, we used natural Algerian bentonite as the silica source. Alkaline fusion was used to extract the silica from the bentonite. DRX analysis confirmed that the MCM-bentonite adsorbent has a well-ordered hexagonal channel organization. The results of BM dye adsorption by MCM-bentonite showed that there is a high adsorption affinity between the adsorbate and the adsorbent. At the free pH of the solution, the adsorption rate of BM reached a maximum value of 98,94 %. The maximum adsorption capacity was estimated at 179,24 mg/g. This value is higher than that reported MCM-41 type materials synthesized from commercial silica sources. The main force describing the adsorption process is electrostatic attraction. Hydrogen bonds are also involved. Thermodynamic parameter values suggested that adsorption is exothermic ($\Delta H^\circ < 0$), spontaneous ($\Delta G^\circ < 0$) with increasing disorder ($\Delta S^\circ > 0$).

Key words : MCM-41; Bentonite; Silica source; Adsorbent; Methylene blue.

المخلص

الهدف من هذه الدراسة هو تصنيع مادة ماصة مسامية متوسطة الامتصاص من نوع MCM-41 لامتصاص صبغة الميثيلين الأزرق الموجبة. لتقليل تكلفة تصنيع المادة الماصة، استخدمنا البنتونيت الجزائري الطبيعي كمصدر للسيليكا. تم استخدام الانصهار القلوي لاستخراج السيليكا من البنتونيت. أكد تحليل DRX أن المادة الماصة MCM-البنتونيت لها تنظيم قناة سداسية سداسية جيدة الترتيب. أظهرت نتائج امتزاز صبغة BM بواسطة MCM-bentonite أن هناك تقارب امتزاز عالٍ بين المادة الممتازة والمادة الممتازة. في الأس الهيدروجيني الحر للمحلول، وصل معدل امتزاز صبغة BM إلى قيمة قصوى بلغت 98,94%. وقُدِّرت قدرة الامتزاز القصوى بـ 179,24 ملغم/غم. وهذه القيمة أعلى من تلك التي تم الإبلاغ عنها لبعض المواد من نوع MCM-41 المصنعة من مصادر السيليكا التجارية. القوة الرئيسية التي تصف عملية الامتزاز هي الجذب الكهروستاتيكي. وتشارك الروابط الهيدروجينية أيضًا. وتشير قيم البارامترات الديناميكية الحرارية إلى أن الامتزاز طارد للحرارة ($\Delta H^\circ < 0$)، و عفوي ($\Delta G^\circ < 0$) مع زيادة في الاضطراب ($\Delta S^\circ > 0$).

الكلمات الرئيسية : MCM-41؛ البنتونيت؛ مصدر السيليكا؛ مادة ماصة؛ الميثيلين الأزرق.