



Faculté des Sciences de la Matière
كلية علوم المادة
Département de Chimie
قسم الكيمياء

Mémoire

Présenté par :

Mlle. BENSALD Houaria
Mlle. BELHADJ Nouara

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie
Spécialité : Chimie des Matériaux

Sujet :

Etude comparative entre un matériau
mésoporeux brut et un autre modifié

Soutenu le : 24/06/2018

Devant le jury :

Mme. M.DRISSI	Présidente (M.C.A)	UNIV -Tiaret
Mme. S. SOUALMI	Examinatrice(M.C.A)	UNIV -Tiaret
Mme. S. DAHANE	Encadreur (M.C.B)	UNIV -Tiaret

R *emerciement*

Allah le bénéfique soit loué et qu'il nous guide sur la bonne voie

Ainsi Nous remercions notre encadreur

M^{me}: s. Dahane , pour tous ses conseils et ses orientations pour la réalisation de ce travail,
avec mon Hommages respectueux à son égard.

Nos plus vifs remerciements vont à l'équipe de l'laboratoire et Surtout

Mr: A. LARBI, Mr: A. HADIDI,

M^{elle}: N. SAHNOUNE, M^{elle}: S.KOUADRIA

Nos vifs remerciements vont également à l'égard des membres du jury M^{me}:M.

Drissi et M^{me}:S. Soualmi.

Pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant D'examiner et d'évaluer notre travail.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes

Qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail





Dédicace

A mon père L'Abid et ma mère Lalia pour leur dévouement à mon égard;

A mon grand-père AEK et ma grand-mère Halima que j'aime beaucoup

A mes frères « Baghdad – Kadiro – Kouider – Mohamed – Houari – Habib – Abass – Hamza

Mes sœurs « Mokhtaria – Meftahia – Badra – Nadia – Hayat – Layla – Amel – Imen »

*Et je n'oublie pas les petites enfants « Chaimaâ – Aya – Hanane – Rofaida – Ayoub – AEK
– Hmida – Hiba-Bachir »*

A mes très chères « Fatima – Khadidja – Kaltoum »

A tout la promotion « chimie des matériaux 2018 »

A tous les professeurs qui m'ont enseigné.

Houaria





Dédicace

C'est avec une joie immense que je dédie ce modeste travail

À Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie.

À Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie.

À Mon professeur encadreur Memdahane souria pour son aide et sa précieuse attention

À Mes professeurs qui doivent voir dans ce travail la fierté d'un savoir bien acquis.

A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire,

À toute la promotion CM sortante 2017/2018

Merci d'être toujours là pour moi.



Sommaire

Liste des figures	I
Liste des tableaux	III
Glossaire	IV
Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	3

Chapitre I: Etude Bibliographique

I.1 Introduction.....	4
I.2. Les matériaux mésoporeux	5
I.3. Les différents types de matériaux mésoporeux.....	5
I.4. Classification et Structures des matériaux mésoporeux	7
I.5. Les mécanismes de formation des matériaux mésoporeux.....	9
I.5.1. Le procédé sol-gel	9
I.5.1.1. Principaux états du système lors de la transition sol-gel	10
I.5.2. Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM.....	11
I.5.3. Le mécanisme transcriptif LCT.....	12
I.6. Synthèse de matériaux mésoporeux	13
I.6.1. Synthèse de MCM-48	13
I.6.2. Paramètres influençant la synthèse de MCM-48.....	14
I.6.3. Les tensioactifs	14
I.6.4. Interactions à la surface	16
I.6.5. Modifications des propriétés texturales	19
I.7. Fonctionnalisation	19
I.7.1. Matériaux composites.....	20
I.7.2. Matériaux hybrides.....	20
I.7.2.1. Greffage post-synthèse	20
I.7.2.2. Co-condensation.....	21
I.7.2.3. Organosilicates mésoporeux périodiques (PMOS)	22
I.8. Applications	23
I.8.1. Catalyse.....	23

I.8.1.1. Catalyse homogène et hétérogène	24
I.8.1.2. Les supports catalytiques	24
I.8.1.3. Propriété catalytique des matériaux mésoporeux.....	24
a) Catalyseurs acides	24
b) Catalyseurs basiques.....	25
c) Catalyseur redox.....	25
I.8.1.4. Les avantages d'utilisation matériaux mésoporeux comme catalyse	26
I.8.2. L'adsorption	27
I.8.2.1. Description du mécanisme d'adsorption	27
I.8.2.2. Paramètres influençant l'adsorption	27
I.8.2.2.1. La surface spécifique	27
I.8.2.3. L'utilisation de matériaux mésoporeux fonctionnalisés dans le traitement des eaux.....	28
a) Adsorption de minéraux.....	28
b) Adsorption de composés organiques.....	29
I.8.2.4. Les adsorbants	30
I.9. Conclusion	30
Références bibliographiques.....	31

Chapitre II : Techniques De Caractérisation

II.1. Introduction	37
II.2. Diffraction des rayons x (DRX)	38
II.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	39
II.4. Spectroscopie Infrarouge	41
II.5. Mesures texturales (méthode BET)	42
II.5.1. Estimation du volume poreux	44
II.5.2. Estimation de l'épaisseur des parois	45
II.5.3. Estimation du diamètre des pores	45
Références bibliographiques.....	47

Chapitre III : Synthèse et caractérisation

III.1. Introduction	48
III.2. Réactifs	48
III.3. Préparations des matériaux Si-MCM-48 et NH ₂ -MCM-48	48

III.3.A. Synthèse de Si-MCM-48	48
A.1.Composition globale de Si-MCM-48	48
A.2.Protocole expérimental	49
A.3.Mode opératoire 1	50
A.4.Protocole expérimental 2.....	50
A.5.Mode opératoire 2.....	51
III.3.B.Synthèse de NH ₂ -MCM-48.....	51
B.1.Composition globale de NH ₂ -MCM-48	51
B.2.Protocole Expérimental.....	51
B.3.Mode opératoire	52
III.4.Effet de la calcination	52
II.5.Résultats et discussions	52
III.5.1.Diffraction des rayons X	52
III.5.1.1.Diffraction des rayons X aux faibles angles.....	53
III.5.1.2.Discussion sur la diffraction aux faibles angles	53
III.5.2.Microscopie électronique à balayage (MEB).....	55
III.5.3.Spectroscopie Infrarouge.....	57
Conclusion.....	59
Références bibliographiques.....	60
Conclusion Générale	61

Introduction Générale

«L'environnement est la clé d'une meilleure santé » déclare l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) à la Conférence ministérielle « Santé et Environnement » (Londres, juin 1999) [1]. Cet environnement est influencé par la pollution dans ses différents compartiments (l'eau, sol et air), qui résulte des processus d'industrialisation ou tout simplement de l'activité humaine [2]. Le premier responsable de cette pollution est l'industrialisation, car avec le développement technologique plusieurs produits chimiques sont fabriqués et peuvent se retrouver dans l'eau, accidentellement (suite à des incidents industriels, des incidents dus aux trafics, entraînement des pesticides, etc...), ou d'une manière structurelle (par les rejets gazeux ou liquides). Ces pollutions chimiques ont des incidences plus ou moins graves sur la faune, la flore et les cours d'eau. Leur présence dans l'eau, même à des quantités infinitésimales, modifie sa saveur, sa couleur et son odeur la rendant impropre à la consommation voire toxique. Dans l'optique de s'attaquer à cette pollution, un certain nombre de substances considérées comme particulièrement dangereuses pour le milieu et pour l'homme ont été définies comme prioritaires par la directive européenne 2000/60/CE sur l'eau du 23/10/2000, tels que les détergents, les hydrocarbures ou encore les phénols [3,4]. Les composés phénoliques et leurs dérivés sont présents dans les eaux usées de nombreuses industries, telles que la chimie des polymères, des produits pharmaceutiques; les raffineries de pétrole et les procédés pétrochimiques. Face à ces problèmes récurrents, de nombreuses recherches ont été mises en œuvre, afin de diminuer le pouvoir polluant (toxicité ou rémanence) des micropolluants et d'autre part afin de traiter les eaux polluées de façon efficace. Aujourd'hui, de nombreuses techniques existent pour traiter les eaux chargées en micropolluants organiques et inorganiques. L'adsorption reste la technique la plus utilisée et parmi les adsorbants les plus utilisés, on peut citer le charbon actif, les résidus agricoles, les argiles, les zéolites. Toutefois, les principaux inconvénients de ces adsorbants sont leur faible capacité d'élimination.

Ceci a motivé la recherche de synthèse des matériaux à porosité élargie. Une solution astucieuse a été développée en 1992 par la Mobil Oil Company [5,6] ; s'inspirant du mode de synthèse des zéolithes basé sur l'organisation de la structure cristalline autour d'un agent structurant simple, tels les sels d'ammonium quaternaires. Les chercheurs ont remplacé ce dernier par des micelles d'agent tensioactif. Ils ont ainsi obtenu des silices amorphes, mais dont la porosité homogène et organisée à longue distance. Différentes silices mésoporeuse structurées ont été mise au point, grâce aux différents croisements tensioactif/précurseurs de silice.

Dans notre part, on a essayé de contrôler la taille des pores de matériaux mésoporeux de type MCM-48 (cubique).on a ajouté une émulsion aqueuse d'amine (DMDDA) «tensioactif aminés». Les résultats sont confirmés par différentes techniques de caractérisation (IRTF, MEB et DRX)

▮ Dans le premier chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique sur les différents matériaux mésoporeux et en particulier MCM-48. sa synthèse, les différentes modifications apportées à la surface spécifique et ses applications.

▮ Le deuxième chapitre, une étude bibliographie concernant les différentes techniques de caractérisation avec identification de chaque méthode.

▮ La troisième partie est consacrée à la partie expérimentale qui présente la synthèse de Si-MCM-48 et NH₂-MCM-48 et à la présentation des résultats de caractérisation de différentes matrices solides par rayon X (DRX), spectroscopie infrarouge (IRTF) et microscopie électronique à balayage (MEB).

Nous terminerons à la fin par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] : F. TEXIER, Université Senghor, Alexandrie, Egypte 17 - 18 février **2007**.
- [2]: A. DOUADI, Mémoire de magister, Université de Ouargla, 2-26p, **2002**
- [3]: C. MANOLE-CREANCA, Thèse de doctorat, , France, p1-iii-iv-v-8-9-1014-15-16-17-18-19-58-63-66, **2007**.
- [4]: J. LESAVRE, Rapport, Agence de l'eau Seine-Normandie
- [5]: T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato Bull. Chem. Soc. Jpn. 63, 988, **1990**
- [6]: S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1993, 680, **1993**

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1.Introduction

Le mot poreux est dérivé de pore, du latin porus, et du grec poros, qui signifie passage. La porosité est définie à la fois comme une propriété caractéristique d'un milieu poreux et comme un paramètre qui l'exprime quantitativement (rapport de volumes sans dimension).

Les matériaux poreux sont présents partout dans la nature, à l'exemple du bois, du liège, des éponges, des os. . ect. La création de la porosité naturelle est complexe, mais les processus de sa formation suivent tous la règle de la consommation du minimum de matière pour une stabilité optimale de la structure globale.

Une grande variété de matériaux poreux organiques synthétiques nous entourent tels que les mousses polymères, utilisées pour la fabrication de nombreux produits, dans des domaines allant de l'emballage au secteur automobile, ou encore l'isolation. Les techniques développées permettent maintenant d'obtenir des matrices poreuses non seulement de matériaux organiques mais aussi de métaux, d'oxydes métalliques, de céramiques et de verres.

Selon la classification de l'IUPAC [1], les solides poreux peuvent être classés en trois catégories selon la dimension des pores :

- Les solides microporeux tels que les zéolithes et les solides apparentés (diamètres des pores inférieurs à 2 nm).
- Les solides mésoporeux organisés ou non (diamètre de pores compris entre 2 et 50 nm).
- Les solides macroporeux, tels les verres poreux (diamètres des pores supérieur à 50 nm).

Les principaux avantages des solides poreux par rapport aux solides massiques sont leur très grande surface spécifique (qui conduit souvent à plus grande activité grâce à une dispersion accrue des sites actifs), des capacités d'adsorption élevées et la possibilité d'induire une sélectivité (de taille ou de forme) à la réaction.

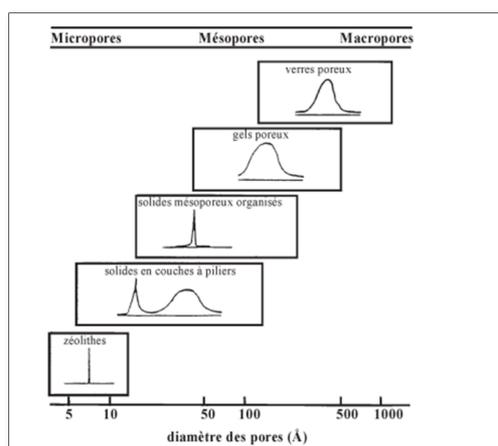


Figure 1.1: Principales familles de solides poreux et leur distribution en tailles de pore. [2]

I.2. Les matériaux mésoporeux

Les matériaux mésoporeux organisés, sont découverts en 1992 par les chercheurs de la firme Mobil, font actuellement l'objet de nombreuses études axées sur leur préparation, caractérisation et leurs potentielles applications. Ces matériaux sont constitués de canaux, souvent organisés selon une symétrie hexagonale, mais il est également possible d'obtenir des structures cubiques et lamellaires. Ces structures sont analogues aux cristaux liquides à base de tensioactifs. Les canaux peuvent également adopter une structure vermiciforme qui correspond à une mauvaise structuration du matériau. Les matériaux mésoporeux possèdent **une surface spécifique élevée (de l'ordre de $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ dans le cas de la silice)**, une distribution homogène du diamètre des pores comprise entre 2 et 50 nm ainsi qu'un volume poreux important. Du fait de leurs propriétés spécifiques, ces matériaux sont des candidats potentiels pour des applications dans des domaines très variés tels que la catalyse [3], l'optique et l'électronique [4], le domaine médical [5] (transfection génétique, IRM, délivrance de médicaments), les procédés de séparation [6] et d'adsorption [7].

I.3. Les différents types de matériaux mésoporeux

Les solides mésoporeux organisés présentent des distributions en taille de plus pores étroites, ce qui reflète une porosité contrôlée. De plus, leur porosité est spatialement organisée ce qui la rend régulière. Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés aux silices mésoporeuses organisées en raison de leur porosité importante et contrôlable. Les solides obtenus possèdent de larges pores (2 à 15 nm), un volume poreux important ($1 \text{ à } 2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) et

une surface spécifique élevée de l'ordre de $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. De plus, ces matériaux offrent de nombreuses possibilités de fonctionnalisation.

Les premiers travaux sur les solides mésoporeux organisés datent de 1990. Yanagisawa et al [8] publient la synthèse de matériaux formés à partir de tensioactif de type ammonium quaternaire de formule $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ou C_nTMA^+ avec $12 < n < 18$. Ces tensioactifs s'intercalent entre les feuillets d'un silicate de sodium hydraté de structure lamellaire, la kanémitte de formule $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, et permettent de former un réseau hexagonal de mésopores cylindriques après restructuration de l'ensemble. Les solides obtenus sont appelés FSM-n (FSM : Folded Sheets Mesoporous materials), avec $12 < n < 18$.

Une équipe de recherche de la société Mobil Oil dépose un brevet en 1991 sur des matériaux similaires, obtenus en introduisant dans un milieu de synthèse précurseur de zéolithes ces mêmes agents tensioactifs de type ammonium quaternaire [9]. Ces molécules organisées en micelles jouent le rôle d'agent structurant et présentent des tailles plus importantes que celles habituellement utilisées pour la synthèse de zéolithes. Dès lors une nouvelle famille de silicates et aluminosilicates, appelée M41S, a été découverte [10,11]. Elle regroupe notamment les phases MCM-41 de structure hexagonale, MCM-48 de structure cubique et MCM-50 de structure lamellaire (MCM : Mobil Composition of Matter). D'autres travaux ont suivi ces découvertes, motivés par l'engouement et les potentialités offertes par ces matériaux aux pores plus larges.

En 1994 l'équipe de G. D. Stucky a ouvert une nouvelle voie de synthèse des matériaux mésoporeux organisés appelée famille des SBA-n (SBA : Santa Barbara Amorphous). Huo et al rapportent la synthèse des premiers matériaux mésoporeux de type SBA-n préparés à partir de tensioactifs anioniques et cationiques [12]. Ces synthèses ont conduit à la formation des matériaux de type SBA-1, SBA-2 et SBA-3 [13,14]. En 1995, Tanev et al [15] proposent une nouvelle voie de synthèse en utilisant des tensioactifs neutres.

La première famille de matériaux obtenue a été nommée HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) synthétisée à partir d'amines primaires. Bagshaw et al présentent par la suite, une deuxième famille de matériaux appelée MSU-n (MSU : Michigan State University) synthétisée à partir des oxydes polyéthoxylés [16]. En outre, Zhao et al ont synthétisés à partir de tensioactif non ionique d'autres types de matériaux de la famille SBA-n comme les SBA-11 et SBA-12 en utilisant des tensioactifs polyoxyéthylés ou des SMO de type SBA-15 et SBA-16 à partir des copolymères à blocs [17, 18].

De nombreuses autres structures ont été découvertes au cours des dernières années telles que les structures de type CMI [19], FDU [20], KIT [21], TUD [22]... L'ensemble de ces solides Mésostructurés est présenté par Zhao [23]. Quelques structures mésoporeuse sont représenté sur (la figure I.2).

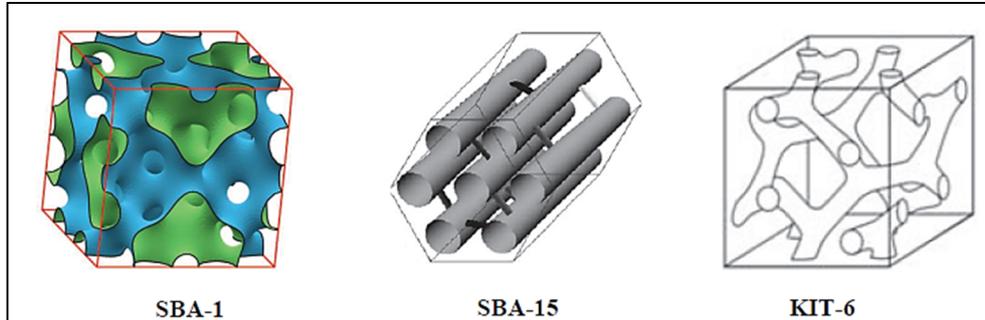


Figure I.2: Représentations schématiques de phases mésostructurées des matériaux de type SBA-1[24], SBA-15[25] et KIT-6[26].

I.4. Classification et Structures des matériaux mésoporeux

Les matériaux de type M41S ont été, à l'origine, préparés dans des conditions basiques. Mais des préparations ont été plus tard étendues aux conditions acides et ont mené à des matériaux mésoporeux de diverses symétries et de propriétés de paroi différentes, tels que la famille de matériaux de type SBA-n ($n = 1-3, 8, 11, 12, 14,15, 16$) de symétries hexagonales et cubiques variables [12,27, 28, 18,29].

Des conditions neutres ont été aussi utilisées pour préparer des matériaux mésoporeux en utilisant les amines primaires non ioniques pour la synthèse, par exemple, de MSU matériau hexagonal désordonné [30] et HMS [31,32]. Les silicates mésoporeux principaux et les symétries correspondantes sont récapitulés dans(le tableau I.1)

Tableau I.1 : Les principaux matériaux mésopore

Code	Dimensionnalité, ordre et groupe spatial	Type de surfactant	Milieu	Taille moyenne de pores (nm)	Réf.
MCM -41	2D hexagonal (<i>P6mm</i>)	Cationique	Basique	3.70	[33]
MCM -48	cubique (<i>Ia3d</i>)	Cationique	Basique	3.49	[34]
FSM-16	2D hexagonal (<i>P6mm</i>)	Cationique	Basique	2.80	
SBA-1	cubique (<i>Pm3n</i> hexagonal) (désordonné) Neutre	Cationique/ anionique	Acide	2.00	[12]
SBA-2	3D hexagonal (<i>P63/mmc</i>)	Gemini	Acide	2.22	[27]
SBA-3	2D hexagonal (<i>P6mm</i>)	Cationique/ anionique	Acide	2.77	[12]
SBA-08	2D Rectangulaire (<i>cmm</i>)	Gemini	Acide	1.87	[35]
SBA-11	cubique (<i>Pm3n</i>)	Neutre	Acide	2.50	[28]
SBA-12	3D hexagonal (<i>P63/mmc</i>)	Neutre	Acide	3.10	[28]
SBA-14	cubique (<i>Pm3n</i>)	Neutre	Acide	2.40	[28]
SBA-15	2D hexagonal (<i>P6mm</i>)	Neutre	Acide	7.80	[29]
SBA-16	cubique (<i>Im3m</i>)	Neutre	Acide	5.40	[28]
HMM	3D hexagonal (<i>P63/mmc</i>)	Neutre	Basique	2.70	[36]
MSU	hexagonal (désordonné)	Neutre	Neutre	3.10-5.80	[30]
MSU-G	Lamellaire	Cationique	Neutre	23	[37]
HMS	hexagonal (désordonné)	Neutre	Neutre	2.80	[32]
KIT-1	hexagonal (désordonné)	Neutre	Basique	3.52	[38]

I.5. Les mécanismes de formation des matériaux mésoporeux

Les matériaux mésoporeux peuvent être préparés à partir de Systèmes Moléculaires Organisés selon deux voies : le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM (Coopérative Templating Mécanisme) et le mécanisme transcriptif LCT (Liquid Crystal Templating). Ces deux méthodes sont basées sur le procédé sol-gel.

I.5.1. Le procédé sol-gel

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Brièvement, un «sol » est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol », par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé « gel ».

Le principe de base du procédé sol-gel est donc le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie « douce ».

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant du côté des matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique [39,40], l'électronique [41], les biomatériaux [42], les senseurs (détection), les supports de séparation (chromatographie). Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée [43].

La technologie sol-gel peut être avantageusement mise à profit pour immobiliser des structures organiques (catalyseurs, pigments, enzymes). Deux voies d'immobilisation peuvent être exploitées par cette technique : i) l'immobilisation physique où le catalyseur est « encapsulé » dans la matrice inorganique lors de la formation du gel ou ii) une véritable immobilisation chimique via un greffage sur le squelette inorganique par une liaison covalente. Dans ce cas, une attention particulière sera portée afin de ne pas modifier les propriétés (catalytiques) de la molécule à greffer.

La synthèse d'un « sol » se fait classiquement à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acide ou basique contenant des alcoolates (« alcoxydes ») de formule $M(OR)_n$ où M est un métalloïde comme le Si ou un métal (par exemple Ti ou Zr) et R un groupe organique alkyle (C_nH_{2n+1}). Par la suite, on peut faire évoluer ce « Sol » par le biais de réactions chimiques d'hydrolyse, de condensation et de polymérisation en un réseau

tridimensionnel à viscosité infinie, appelé « gel ». Dans le cas d'un séchage cryogénique ou hypercritique, le gel donne un « aérogel », structure très ouverte avec une grande macroporosité. Dans le cas des revêtements, un séchage classique est opéré et en s'évaporant, les liquides résiduels provoquent des forces de capillarité importantes qui mènent à la destruction de la macroporosité et aboutissent finalement à l'obtention de structures vitreuses. On obtient de cette manière un « xérogel ».

I.5.1.1. Principaux états du système lors de la transition sol-gel

Le premier état est celui de sols hydrolysés et/ou condensés (a) : solution liquide d'alcoxydes métalliques partiellement dissous dans un solvant. L'adjonction d'eau (1) entraîne l'hydrolyse et les réactions de polymérisation. Il se forme des oligomères et des polymères en solution (b) (figure I.3).

La viscosité de la solution (2) augmente jusqu'à l'obtention d'un gel au « t_{gel} » (temps nécessaire à l'obtention du gel après l'ajout d'eau aux conditions considérées)(c). Le mot gel n'a de signification qu'au niveau macroscopique, où il apparaît comme un solide, bien que contenant encore une grande quantité de liquide interstitiel. Au niveau moléculaire rien ne change. Le maillage du gel reste très lâche juste après le point de gel, et les espèces non liées au gel peuvent toujours diffuser et réagir (polymérisation, dépolymérisation et greffage au réseau).

Puis le gel vieillit (3), par greffages successifs son maillage devient plus dense, les molécules et surtout les macromolécules diffusent beaucoup plus difficilement. Cette période peut durer plusieurs t_{gel} (d). On peut parfois observer une « synérèse » (c'est à dire une expulsion du solvant).

Diverses méthodes de séchage peuvent ensuite être employées :

- Le gel peut être séché dans des conditions douces (4). Il durcit en se compactant : C'est un xérogel (e) (formation des verres et céramiques denses).
- Le solvant peut être évaporé dans des conditions supercritiques (5) (vitesse d'évaporation importante et constante) pour former un gel très peu compact : c'est un aérogel (f).
- Lorsque l'on n'en est encore qu'à l'étape du sol, il est possible de répandre le sol sur une surface (6 et 7) pour former des films de xérogels en couches minces (par exemples les techniques de spin-coating ou dip-coating) (h).

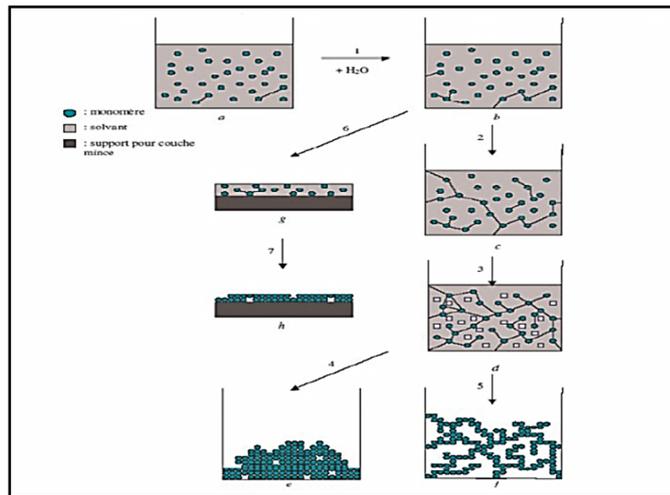


Figure 1.3 : Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel

I.5.2. Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM

Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif ou CTM consiste à faire polymériser un précurseur inorganique autour de micelles de tensioactif dans l'eau selon le procédé sol-gel. Ce mécanisme a été découvert en 1992 par les chercheurs de chez Mobil et appliqué à la silice [44 ,45].

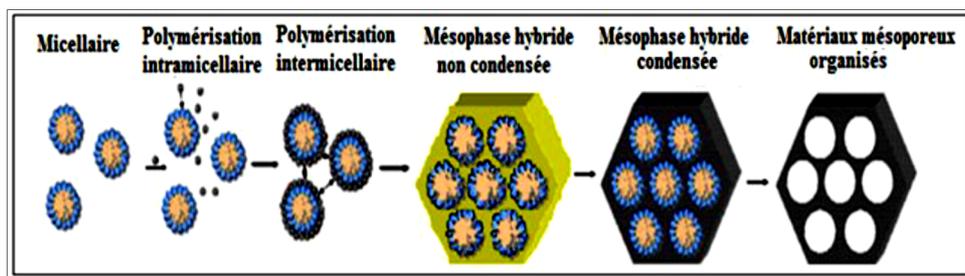


Figure 1.4 : Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM

La première étape de ce mécanisme, la polymérisation intra micellaire, est l'interaction entre les têtes polaires du tensioactif et le précurseur hydrolysé par liaisons électrostatiques ou hydrogène, en fonction de la nature du tensioactif. Lors de cette étape, le précurseur recouvre les têtes polaires des micelles. La seconde étape est la condensation inter micellaire lors de laquelle les micelles recouvertes de précurseurs d'auto-associent pour former progressivement une mésophase hybride. Un traitement hydrothermal est ensuite réalisé afin d'achever le processus d'auto-organisation et décondenser la matrice inorganique. Le matériau final est obtenu après élimination du tensioactif, soit par calcination, soit par extraction par un solvant (en général l'éthanol) lorsque le tensioactif utilisé est non ionique.

I.5.3. Le mécanisme transcriptif LCT

Le mécanisme transcriptif ou Liquid Crystal Templating a été proposé pour la première fois par Mobil en 1992 pour expliquer la formation des méso-structures organisées M41S.

Toutefois, il s'avère que celui-ci n'était pas responsable de la formation des matériaux M41S, mais sa validité a été confirmée quelques années plus tard avec d'autres synthèses. Ce mécanisme consiste à utiliser directement des cristaux liquides comme empreinte pour préparer des matériaux mésoporeux organisés. Ce mécanisme a réellement été utilisé pour la première fois par Attard et al. En 1995 [46] pour préparer des silices méso-structurées à partir de tensioactifs hydrogénés non ioniques.

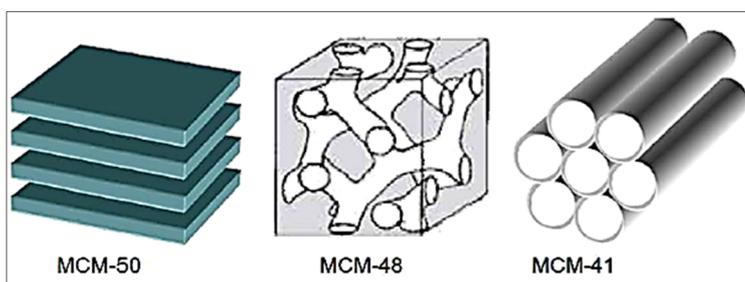


Figure I.5: Représentation des matériaux de la famille des M41S.

Dans le cas d'une phase cristal liquide hexagonale, le précurseur inorganique polymérise autour des cylindres de tensioactif et une mésophase hybride est ensuite formée.

Les étapes suivantes sont analogues à celles décrites pour le CTM. Ce mécanisme présente l'avantage de diversifier plus facilement les structures en utilisant différents types de cristaux liquides. De plus, il est susceptible d'être mieux adapté pour l'élaboration d'oxydes non silicatés, dont la réactivité des précurseurs est souvent très grande. Il semble en effet plus probable de structurer directement un matériau en réalisant une empreinte à l'aide de cristaux liquides que de contrôler le procédé sol-gel autour de micelles avec des alcoxydes parfois très réactifs.

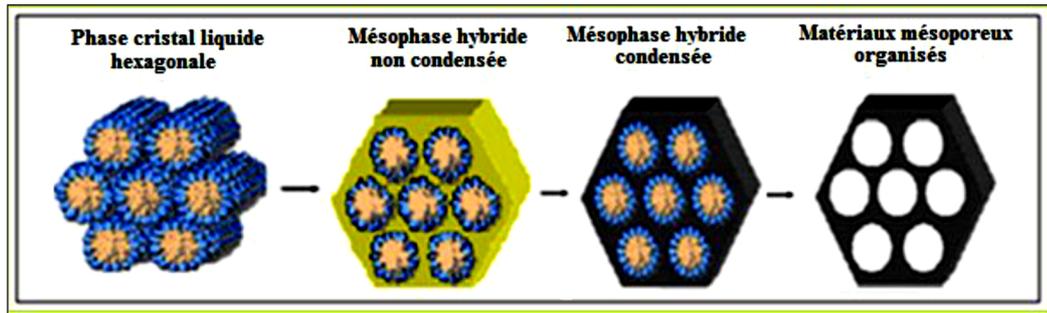


Figure I.6: Mécanisme transcriptif LCT.

I.6.Synthèse de matériaux mésoporeux

D'une façon générale, lors de la synthèse des matériaux mésoporeux, quatre éléments majeurs sont utilisés [47, 48, 49]:

- ▶ Une molécule tensioactive (agent structurant) anionique, cationique, non-ionique ou neutre pour diriger la structure finale du matériau,
- ▶ Une source de silice (silice fumée, silicate de sodium, TEOS, TMOS.....)
- ▶ Un solvant (eau, éthanol.....)
- ▶ Un catalyseur acide, basique ou neutre selon la synthèse désirée.

La synthèse peut être schématisée comme suit:

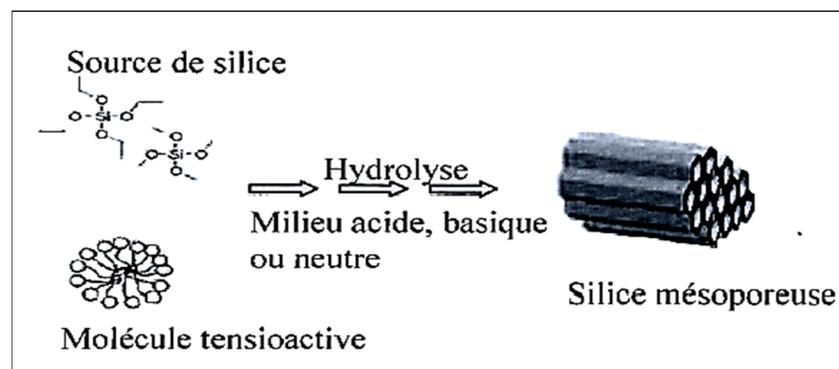


Figure I.7 : Schéma simplifié de la synthèse des matériaux mésoporeux [49]

I.6.1.Synthèse de MCM-48

Selon [JIAN YU et al [50]] : pour préparer MCM-48, 5.78 g de TEOS (tetraethyl orthosilicate) a été ajouté à une solution aqueuse, contenant 1.01 g de CTAB (cetyltrimethylammonium bromide) et 0.58 g de NaOH et 30 ml d'eau déminéralisée, laissé sous agitation magnétique vigoureuse. Les rapports des réactifs TEOS : CTAB : NaOH : H₂O sont 1.0 : 0.10 : 0.50 : 60. Après 1 heure d'agitation à température ambiante, le gel synthétique résultant a été cristallisé dans des conditions hydro-thermiques statiques à 383 K dans un

autoclave pendant 72 h. Plusieurs rapports d'agent tensio-actif/silicium ont été employés, qui sont récapitulés dans (le tableau I.2) Les échantillons ont été ensuite recueillis par filtration, lavés avec de l'eau déminéralisée, séchés à 353 K, et calcinés à 813 K pendant 24 h.

Tableau I.2 : La composition des mélanges synthétiques et les propriétés physiques des produits ont calciné à 813 K. [JIAN YU et al [50]]

Échantillon	Composition molaire TEOS/CTAB/NaOH/H ₂ O	Type de synthèse	d (nm)	A(BET) m ² /g	V(BJH) cm ³ /g	D(BJH) nm
S05-10R	1.0 : 0.10 : 0.50 : 60	température ambiante	3.31	1153	0.73	1.88
S05-10	1.0 : 0.10 : 0.50 : 60	/	3.36	1007	0.85	1.91
S05-15	1.0 : 0.10 : 0.15 : 60	/	3.24	1187	0.84	1.93
S05-20	1.0 : 0.10 : 0.20 : 60	/	3.19	1281	0.78	1.92
S05-25	1.0 : 0.10 : 0.25 : 60	/	3.19	1201	0.74	2.04

D (BJH) le maximum dans la distribution de grandeurs de pore de BJH

I.6.2. Paramètres influençant la synthèse de MCM-48

- ▶ Influence de la température et le temps de cristallisation.
- ▶ Influence du surfactant/silice (sur/SiO₂).
- ▶ Paramètre d'empilement(g).
- ▶ Effet du pH du milieu.

I.6.3. Les tensioactifs

Les mots surfactant (Surface Active Agent) [51] ou agent structurant (Template) ou encore amphiphile, désignent tous la même substance : une molécule de structure amphiphatique constituée de deux parties de nature antagoniste. **Une partie hydrophobe**, peu polaire et donc insoluble dans l'eau et **une partie hydrophile** ionique ou polaire et donc soluble en milieu aqueux comme schématisé sur (la figure I.8) La chaîne hydrophobe de la molécule amphiphile est une longue chaîne hydrocarbonée linéaire ou branchée qui peut contenir des hétéroatomes comme l'oxygène, l'azote, le soufre ou le fluor, alors que la tête polaire comporte toujours un groupement hydrophile chargé ou de nature polaire.

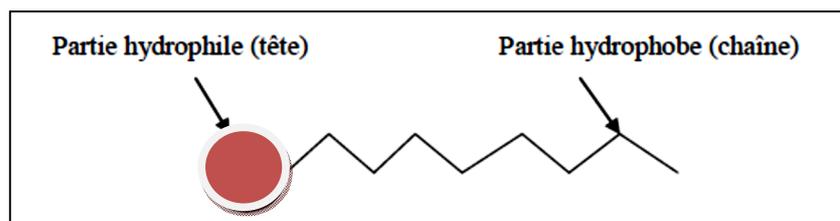


Figure I.8 : Représentation schématique d'une molécule amphiphile.

Cet antagonisme au sein de la structure de la même molécule confère des propriétés particulières et complexes aux solutions aqueuses de molécules tensioactives. En effet, ces dernières se trouvent préférentiellement adsorbées [52] à l'interface, ce qui détermine un ensemble de propriétés telles que la stabilisation des émulsions, des microémulsions et des mini émulsions [53] au niveau donc d'une interface liquide/liquide, un pouvoir détergent et Mouillant au niveau d'une interface liquide/solide sans oublier la formation de mousse (liquide/gaz).

Un tensioactif est une molécule qui contient une tête hydrophile et une queue hydrophobe.

Suivant la nature de la tête polaire, il existe quatre familles de tensioactifs :

- ▶ **Les tensioactifs anioniques**, avec une tête polaire chargée négativement et un contre-ion de charge positive.
- ▶ **Les tensioactifs cationiques**, avec une tête polaire chargée positivement et un contre-ion de charge négative, ce sont généralement les sels d'ammonium quaternaire [54]. Le CTAB (hexadecylamonium bromide) molécule utilisée par les chercheurs de la firme Mobil pour la synthèse des matériaux mésoporeux de type M41S.
- ▶ **Les tensioactifs non-ioniques**, avec une tête polaire ne portant pas de charge, sans contre-ion associé.
- ▶ **Les tensioactifs zwitterioniques**, avec une tête polaire portant deux charges compensées entre elles, sans contre-ion associé.

En raison de ce caractère amphiphile, les tensioactifs peuvent s'arranger en réseaux de « super molécules ». Dans l'eau, les groupes de la tête hydrophile forment la surface extérieure et les queues hydrophobes pointent vers le centre.

Par ailleurs, l'étendue de la micellisation, les formes des micelles et leur agrégation en cristaux liquides dépendent de la concentration en tensioactif. Un diagramme de phase schématique pour un tensioactif cationique dans l'eau est présenté à (la figure I.9).

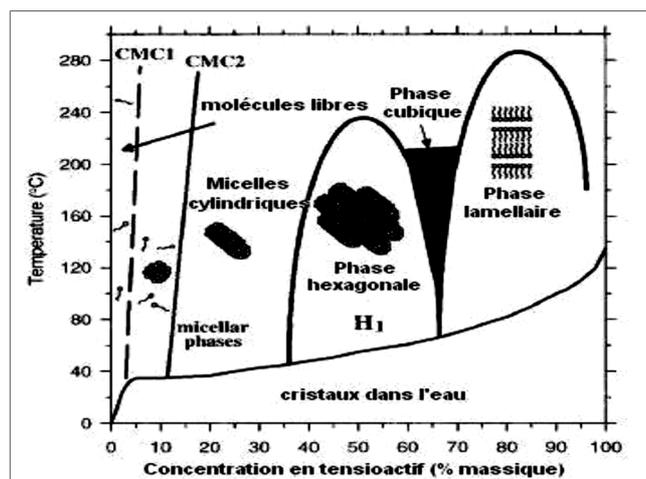


Figure I.9: Diagramme de phase du CTAB dans l'eau [55].

A faible concentration, le tensioactif est présent sous forme de molécules libres dissoutes dans la solution. Lorsque la concentration en tensioactif est légèrement plus importante et atteint la « concentration micellaire critique » (CMC), les molécules individuelles de tensioactif forment de petits agrégats sphériques (micelles). A des concentrations supérieures, lorsque la teneur en solvant présent entre les micelles diminue, ces micelles sphériques peuvent coalescer pour former des micelles cylindriques allongées. Si on augmente encore la concentration en tensioactif, on passe par une phase cubique, avant d'obtenir une phase lamellaire. Pour des concentrations vraiment très élevées, dans certains systèmes, il est possible d'obtenir des « phases inverses », dans lesquelles l'eau est alors emprisonnée à l'intérieur des micelles, et les têtes hydrophiles pointent vers le centre tandis que les queues hydrophobes sont déployées à l'extérieur.

I.6.4. Interactions à la surface

La condition fondamentale de construction de ces matériaux est l'existence d'une interaction entre le surfactant et le précurseur silicique de manière à inclure l'agent structurant sans qu'il y ait de séparation de phases mais plutôt de formation d'une mésophase hybride.

La figure I.10 illustre les différentes interactions qui peuvent exister entre les composants inorganiques et les têtes des tensioactifs.

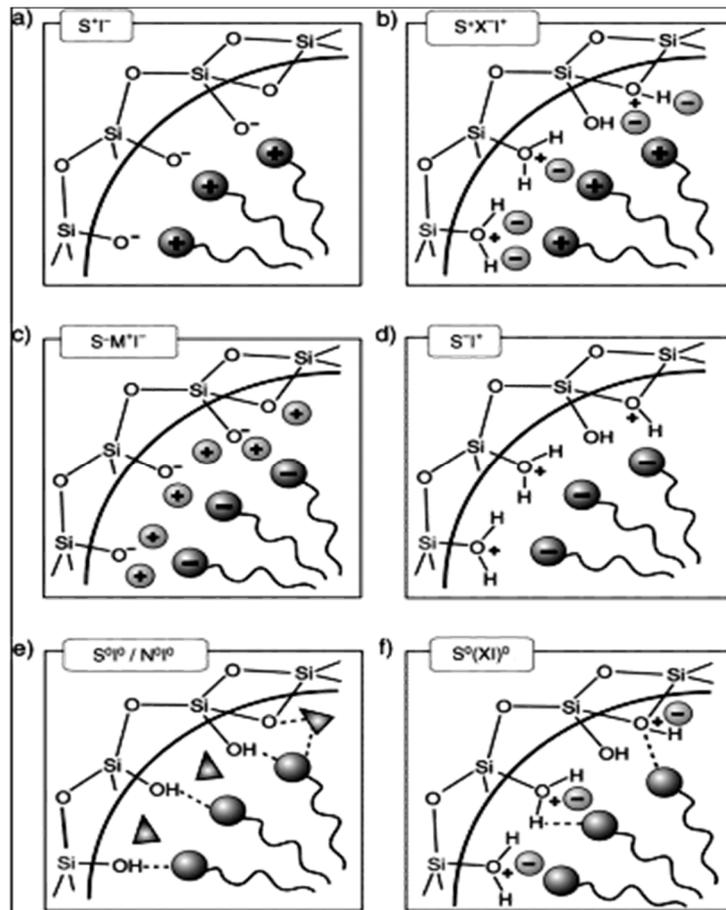


Figure I.10 : Interactions existant entre les espèces inorganiques et les têtes de tensioactifs structurant, selon les conditions de synthèses : acide, basique ou neutre. Interactions électrostatiques: S^+I^- , S^+XI^+ , S^+MI^+ , S^+I^- ; ou par liaison hydrogène : S^0I^0/N^0I^0 , $S^0(XI)^0$. (S : gabarit structurant ; I : espèces inorganiques)[56]

Mécanisme(S^+I^-) (voie de synthèse “Mobil”)

L’addition d’un précurseur silicique (Silicate de sodium, silice de combustion, silice colloïdal, tétraéthyl orthosilicate) en milieu basique entraîne la condensation des espèces de silice chargées négativement (I^-) autour des micelles chargées positivement (S^+) où S représente le surfactant et (I^-) la phase minérale inorganique. Ce processus conduit au complexe organique-inorganique hexagonal (S^+I^-).

Par la suite de nombreuses autres voies de synthèse ont été explorées notamment par l’équipe de Stucky [57]. Outre le mécanisme S^+I^- correspondant à la synthèse des chercheurs de Mobil-oil, nous détaillons ci-après les différents types de mécanismes envisagés.

Mécanisme (S^-I^+)

Dans cette voie, c'est un agent structurant anionique (S^-) (par exemple $C_{16}H_{33}SO_3H$) qui est mis en œuvre pour diriger l'auto assemblage d'espèces inorganiques cationiques (I^+) (par exemple Pb^{2+} ou Fe^{2+}) par les paires d'ions S^-I^+ . La formation de mésostructures hexagonales ou lamellaires, d'oxyde de plomb (Pb^{2+}) et de fer (Fe^{2+}) a été réalisée de cette façon [57, 58, 59]. En revanche cette voie ne conduit pas aux silices mésoporeuses structurées.

Mécanismes ($S^+X^-I^+$)

De façon surprenante l'assemblage coopératif de surfactants et d'espèces inorganiques de même charge est également possible, toutefois, celui-ci met en jeu un contre-ion médiateur de charge opposée à ces dernières.

Cette voie de synthèse a permis d'obtenir, pour la première fois la formation de matrices hexagonales, cubiques et lamellaires siliciques et alumino siliciques en milieu hautement acide (de 5 à 10 moles d'HCl ou de HBr pour une mole de précurseur silicique et environ 0,1 mole de surfactant) [57,60]. La synthèse du matériau MCM-41 suit cette voie en utilisant un structurant cationique ammonium quaternaire $C_nH_{2n+1}(C_2H_5)_3N^+$, $n=12,14,16,18$) dans un milieu très acide ($pH < 1$).

Mécanisme (S^-X^+I)

Cette voie est analogue à la précédente avec inversion des charges, citons la phase aluminique lamellaire obtenue à partir de l'association d'aluminates et d'un surfactant anionique, $C_{12}H_{25}PO_3^-$, par l'intermédiaire du cation Na^+ .

Quelle que soit la voie suivie en se plaçant en milieu très acide (au-dessous du point isoélectrique de la silice), l'hydrolyse du précurseur TEOS, engendre des espèces siliciques cationiques telles que Si^+OH^- . La forte concentration en acide HX ($X^- = Cl^-$ ou Br^-) entraîne la formation d'une couche S^+X^- dans laquelle les ions halogénures entourent la région hydrophile du surfactant cationique. Ces interactions électrostatiques (S^+X^-) sont les forces dominantes qui initient le processus d'auto assemblage en milieu acide concentré.

Mécanisme (S^0I^0)

En général les synthèses employant des agents structurants neutres, sont réalisées sous des conditions acides ou neutres. Pinnavaia et al. [61,62] en utilisant des surfactants neutres tels que les amines primaires et les poly (oxyde d'éthylène) ont préparé une série des matériaux mésoporeux siliciques (désordonnés) via des liaisons hydrogène.

Les matériaux préparés sont nommés HMS [61], MSU-V [62]. Zhao et al. [63,64], par l'emploi de copolymères constitués de plusieurs chaînes de polyoxydes d'alkylènes, ont synthétisé en milieu fortement acide de nouveaux matériaux notés SBA-15 et qui sont décrits par une structure hexagonale.

I.6.5. Modifications des propriétés texturales

Une utilisation pratique et commerciale des tamis moléculaires mésoporeux leur impose de remplir des critères de stabilité structurale. Les parois poreuses sont en effet amorphes et ne peuvent offrir une stabilité a priori aussi élevée que celle des structures zéolithiques. Les critères de stabilité -thermique, hydrothermale et mécanique - de surface ont été étudiés pour plusieurs silices mésoporeuses, comme les MCM-41, MCM-48 et HMS [65, 66], SBA-15 [67-68]. Il en ressort d'une part que la stabilité thermique dépend beaucoup de l'épaisseur des murs et de la nature du précurseur utilisé, et d'autre part que la stabilité hydrothermale est influencée par l'épaisseur des murs et par le degré de condensation de la silice, tandis que la stabilité mécanique varie peu selon les conditions de la synthèse.

Du fait de l'importance élevée du contrôle de la stabilité hydrothermale de la surface, des stratégies d'amélioration ont été mises en place. On peut citer par exemple l'addition de sels pendant la synthèse [69] (NaCl, KCl, acétate de sodium entre autres), l'utilisation pour le tensioactif d'un contre ion organique à la place de l'halogénure [70,71] (tosylate par exemple) ou bien la modification de la surface par silylation. Cette dernière voie de passivation de la surface par silylation est la plus utilisée [72, 68, 73].

Un contrôle fin de la polarité de la surface, à savoir des propriétés hydrophile et hydrophobes, est également primordial dans la construction d'un matériau stable et efficace en catalyse. Ainsi, la nature hydrophile ou hydrophobe des substrats ou des produits issus d'une catalyse influence fortement l'affinité de ces espèces chimiques avec la surface polaire du catalyseur, ce qui rend la réaction plus sélective. Il existe de nombreux exemples illustrant cette nécessité

I.7. Fonctionnalisation

Selon les applications, il est parfois nécessaire de modifier la surface des matériaux mésoporeux en greffant des molécules organiques ou inorganiques à leur surface.

L'apport d'une nouvelle fonctionnalité à une matrice de silice mésoporeuse, par exemple, peut fournir de nouvelles propriétés au matériau et ainsi élargir ces domaines d'application. Par ailleurs, cette modification peut non seulement servir à apporter une nouvelle fonctionnalité. Pour modifier la surface des matériaux mésoporeux, trois principales

méthodes sont traditionnellement explorées: le greffage par post-synthétique, la co-condensation et l'organosilicates mésoporeux périodiques.

I.7.1. Matériaux composites

Nous ne parlerons que des matériaux mésoporeux fonctionnalisés avec des complexes métalliques. Celui-ci peut simplement être adsorbé à la surface. C'est le cas par exemple du complexe de rhodium (sulfos) Rh (cod), de formule $\text{Rh Rh}^+(\text{COD})[(\text{PPh}_2\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3]$ décrit par Bianchini [74, 75]. Ce dernier est lié par le groupe SO_3^- à la surface via deux liaisons hydrogènes et une liaison ionique. Un autre exemple est celui d'un matériau Al MCM-41 modifié par échange ionique avec le complexe $[\text{Mn}(\text{bipy})_2]\text{NO}_3$, qui est ensuite utilisé avec succès dans l'oxydation du styrène [76].

Le concept bien connu d'encapsulation d'enzymes dans des systèmes sol-gel a été étendu pour, par exemple, immobiliser la trypsine dans des structures MCM-41, MCM-48 et SBA-15 [77]. Les meilleurs résultats ont été rapportés pour des SBA-15 préalablement fonctionnalisées avec des groupements thiol (liaisons hydrogènes), ce qui a permis de minimiser grandement le relargage de l'enzyme [78]. En effet, le problème principal de cette méthode est le relargage observé, c'est-à-dire la perte progressive d'espèces actives. Il apparaît donc nécessaire de renforcer les liens entre la fonction introduite et la surface, en créant des liaisons covalentes.

C'est justement ce dernier phénomène qui est l'inconvénient majeur de cette méthode de simple imprégnation du solide mésoporeux avec les complexes. Il convient donc de créer des liens plus forts avec la surface.

I.7.2. Matériaux hybrides

I.7.2.1. Greffage post-synthèse

Cette technique d'accroche est basée sur des réactions entre les silanols de surface Si-OH et des silanes de type organosilanes $\text{SiR}(\text{OR}')_3$, chlorosilanes $\text{R}_n\text{SiCl}_{3-n}$ ou silazanes $\text{H}_n\text{N}(\text{SiR}_3)_{2-n}$ (figure I.11).

La structure mésoporeuse est maintenue lors de ce type de fonctionnalisation, mais si le greffage des silanes s'effectue à l'entrée des pores, il y a alors un fort risque de distribution inhomogène des fonctions. En effet, le phénomène de diffusion des espèces dans les canaux serait dans ce cas fortement perturbé. Les revues traitant de fonctionnalisation par post-greffage sont extrêmement nombreuses (Brunel et al. [79-80], Tagushi et al. [81], De Vos et al. [82], Wight et al. [83]).

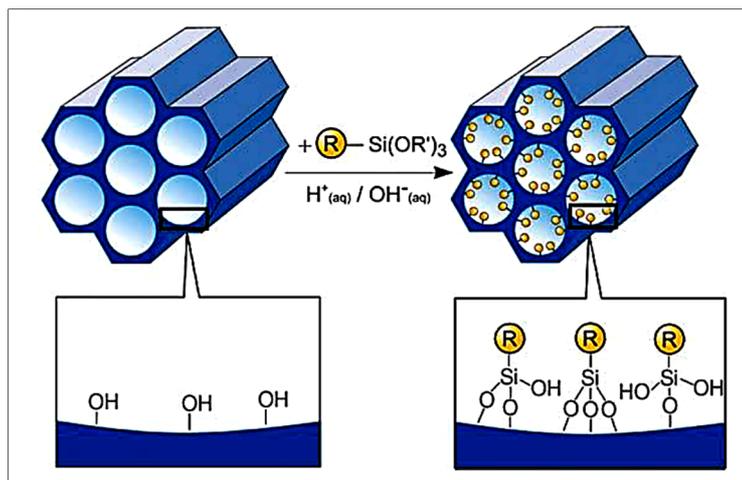


Figure I.11 : Fonctionnalisation des silanols de surface par post-greffage [84].

I.7.2.2. Co-condensation

Dans ce cas, les précurseurs siliciques de type $\text{Si}(\text{OR}')_4$ sont condensés avec les organosilanes $(\text{R}'\text{O})_3\text{SiR}$, en présence d'agents structurants. Le précurseur le plus utilisé est le tétraéthyl orthosilicate TEOS ($\text{R}' =$ groupement éthyle). Les groupements organiques sont ainsi ancrés de manière covalente aux murs [82] (figure I.12).

Cette technique a été largement décrite dans la littérature [85-86]. Elle présente l'avantage de limiter le blocage des pores par rapport à un post-greffage, et donc d'assurer a priori une répartition plus homogène des fonctions. Cependant, on peut déplorer un ordre moins bien défini, avec en particulier une concentration molaire limite en précurseurs organosiliciques de 40 %, au-delà de laquelle le matériau peut être totalement désordonné.

L'homogénéité n'est pas systématiquement garantie, du fait d'une différence possible entre les vitesses d'hydrolyse et de condensation des précurseurs de nature différente. Par ailleurs, des précautions particulières doivent être prises pour retirer l'agent structurant. L'extraction par calcination est à proscrire dans le cas du greffage de fonctions thermiquement sensibles.

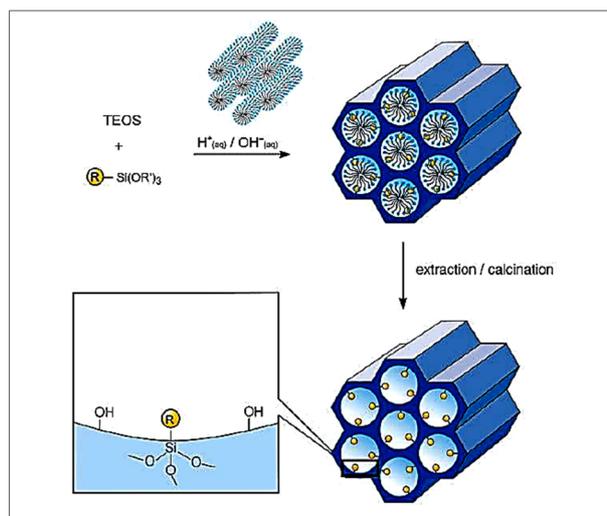


Figure I.12 : Fonctionnalisation par Co-condensation [84].

Les travaux initiateurs de cette méthodologie ont permis l'obtention de matériaux diversement fonctionnalisés. Les fonctions organiques incorporées comptent entre autres : des groupements alkyls, thiols, amines, nitriles /isocyanates, vinyles.

Les matériaux ainsi modifiés sont intéressants en catalyse acido-basique et en adsorption. A titre d'exemple, nous citerons : les fonctions amines formées par Co-condensation qui ont fait l'objet de travaux dans des réactions catalysées par des bases.

I.7.2.3. Organosilicates mésoporeux périodiques (PMOS)

Enfin, une troisième technique de fonctionnalisation consiste à condenser des précurseurs de type silses quioxanes $(R'O)_3Si-Z-Si(OR')_3$. Ce procédé est largement connu en chimie des sols-gels. Les unités organiques font partie intégrante du mur (Figure I. 13). Elles sont de ce fait distribuées de manière très homogène au sein des matériaux.

Les aérogels ou les xérogels obtenus présentent des surfaces spécifiques très élevées (jusqu'à $1800 \text{ m}^2/\text{g}$) et une grande stabilité thermique, mais le système poreux est très désordonné et la distribution de taille est plutôt large [87, 88, 89].

A l'heure actuelle, cette classe de matériaux est toutefois très sollicitée, du fait d'une grande diversité disponible (agents structurants ioniques ou non ioniques, précurseurs siliciques multiples, etc.), et un large domaine d'applications, tels que l'adsorption, la chromatographie ou encore la nanoélectronique.

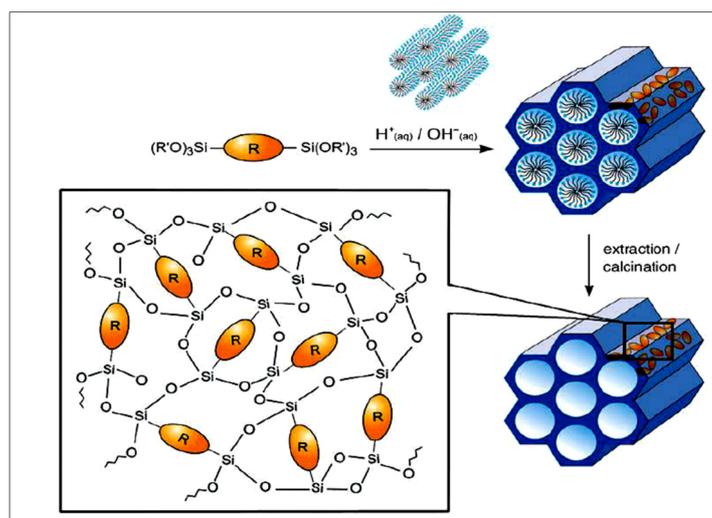


Figure I.13 : Fonctionnalisation de type PMOS [84]

Quel que soit leur mode exact d'obtention, les matériaux mésoporeux présentent un très grand intérêt dans le domaine de la catalyse notamment et la dépollution compte tenu de leur haute surface spécifique et de leur structure ordonnée. Toutefois, on a cherché à améliorer encore les propriétés de ces matériaux pour les rendre encore plus adaptés à une utilisation en catalyse et dans l'adsorption des métaux lourds et des polluants organiques...

I.8. Applications

Les matériaux mésoporeux sont aujourd'hui obtenus sous diverses formes : d'abord synthétisés sous forme poudre, massifs [90], fibre [91] films minces ou encore d'aérosols [92].

Cette diversité de forme permet naturellement d'envisager un très grand nombre d'applications, encore une multitude par une éventuelle fonctionnalisation des pores ou des parois. Les applications les plus citées sont celles qui exploitent la surface spécifique énorme, ou la taille nanométrique des pores est contrôlée, dans la catalyse, la filtration, la dépollution ou les capteurs [93]. Les mésopores organisés sont considérés comme des nanoparticules de taille contrôlées [94].

On peut citer quelque domaine d'applications des matériaux mésoporeux :

I.8.1. Catalyse

Un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une transformation chimique, le catalyseur se retrouve intact à la fin de la réaction.

I.8.1.1. Catalyse homogène et hétérogène

Lorsque le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel, on parle de catalyse homogène. Les catalyseurs hétérogènes sont des solides (insolubles) qui catalysent des réactions chimiques.

La catalyse hétérogène joue un rôle majeur dans l'industrie chimique où elle est fortement utilisée. L'avantage majeur de la catalyse hétérogène par rapport à la catalyse homogène est de faciliter la séparation entre le catalyseur et les produits formés. Les matériaux mésoporeux ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche dans le domaine de la catalyse hétérogène dus à leur potentiel élevé. Ce potentiel est dû à leur versatilité, leur grande surface spécifique, leur porosité contrôlable et leur structure bien définie.

I.8.1.2. Les supports catalytiques

Les principaux supports utilisés en catalyse hétérogène sont souvent des oxydes minéraux (silices, alumines, aluminosilicates, oxydes de titane, de zirconium ou de cérium...).

Une typologie de ces oxydes peut être établie sur la base de leur fonction au sein du catalyseur et on distinguera alors les supports ayant une fonction de dispersants inertes, les supports jouant le rôle de promoteur vis-à-vis de l'agent actif et les supports participant à l'acte catalytique.

I.8.1.3. Propriété catalytique des matériaux mésoporeux

Les silices mésoporeuses sont utilisées comme support dans la synthèse de nouveaux charbons mésoporeux dénommés CMK [95], ou les nanotubes de carbone [96].

De nombreux travaux sur la catalyse traitent des différentes méthodes de synthèse et de caractérisation, ainsi une grande variété de catalyseurs à base de matériaux mésoporeux a été mise en œuvre et utilisée dans plusieurs réactions chimiques (polymérisation, catalyse hétérogène, la séparation, réduction des NO_x ...

a) Catalyseurs acides

L'utilisation des solides mésoporeux comme catalyseur de réactions acide-base nécessite l'insertion d'aluminium dans la structure des MCM. Il a été montré que c'est l'aluminium tétraédrique qui est responsable de l'activité catalytique, le reste de la structure permettant une circulation efficace des espèces chimiques transformées et une surface d'échange importante.

Dans ce cadre, tous les efforts se sont tournés vers l'augmentation du rapport entre le nombre d'atomes de silicium et le nombre d'atomes d'aluminium dans les MCM. Les chercheurs sont arrivés à un rapport de 2. Le problème de la modification de la structure lors

de la calcination a ensuite été abordé ; le nombre d'atomes d'aluminium tétra coordonnés diminuant après calcination. Les matériaux mésoporeux ont été largement étudiés en ce qui concerne leur utilisation dans des réactions de craquage et d'hydrocraquage.

Malheureusement, les inconvénients de la faible acidité et de la basse stabilité hydrothermique des catalyseurs MCM-41 réduisent les avantages de l'accessibilité des pores même pour les grosses molécules. Néanmoins, les catalyseurs MCM-41 montrent une activité substantielle pour les substances encombrantes telles que l'huile de palme et l'asphaltène [97,98]. Les silices FSM-16 (Fold sheet materials) mésoporeuses analogues sont actives dans la dégradation thermique du polyéthylène en fioul [99]. Pour de petites molécules, telles que 1-butène, hexane, n heptane ou les hydrocarbures cycliques tels que la tétraline et la décaline, l'activité de MCM-41 est très inférieure à celle de la zéolite bêta, et comparable à celle de aluminosilicates amorphes [100,101]. L'Al-MCM-41 exhibe une meilleure activité dans les réactions de Diels-Alder pour les grosses molécules organiques comparées aux zéolites (ZSM-5, HY) [102]. Dans la réaction du cyclopentadiène avec le croton aldéhyde, MCM-41 greffé par l'isopropoxide d'aluminium montre l'activité la plus élevée comparée à Al-MCM-41 préparé par la méthode directe.

b) Catalyseurs basiques

La réaction de Michael [103] et de Claisen-schmidt [Weckhuysen. 2000] sont catalysées soit par des amines ou par des solides tels que (HDTMA⁺) Si-MCM41 et Al-MCM41 après la neutralisation de la charge négative par Na⁺ ou Cs⁺.

c) Catalyseur redox

Il y a de nombreux rapports dans la littérature au sujet des réactions redox sur les matériaux mésoporeux modifiés. Dans beaucoup de cas c'est très difficile d'évaluer la performance de tels matériaux, parce que les conditions de réaction ne sont souvent pas comparables.

Les Ti-zéolites, Tels que TS-1, TS-2 et le Ti-β, sont d'efficaces catalyseurs dans l'oxydation d'une variété de composés organiques [104,105]. De tels matériaux sont connus depuis le début des années 80. Les matériaux mésoporeux contenant le titane aussi bien que ceux modifiés avec les métaux de transition, le Zr, V, Cr, Mg, Fe, Cu sont des catalyseurs d'oxydation prometteurs. Ti-MCM-41 a été très tôt étudié en tant que catalyseur d'oxydation sélective [106]. De tels matériaux mésoporeux présentent l'avantage clair d'un grand système de pore permettant l'oxydation d'un plus grand nombre hydrocarbures. Les catalyseurs Fe/SBA-15 calcinés dans les quels seulement une faible quantité de Fe³⁺ octaédrique est

détectée montrent une bonne sélectivité dans les réactions d'oxydation des alcanes, des alcènes et des arènes avec H₂O₂ comme oxydant [107]. Les MnMCM-41, préparés par méthode d'échange ionique de tensioactif, montrent une activité élevée pour l'époxydation du stilbène [108]. La MCM-48 présente aussi un grand nombre d'applications, le tableau I.3 résume quelques-unes.

Tableau I.3 : Quelques applications de la MCM-48

Catalyseurs	Les réactions	Références
Cr-MCM-48	Oxydation de trichloréthylène	109
H-GaMCM-48	Butylation tertiaire du phénol	110
Cu-MCM-41 et Cu-MCM-48	Oxydation de méthanol en diméthyle carbonate	111
Mn-MCM-48 et V-MCM-48	Oxydation de styrène	112
Cr-MCM-48	Réaction de Knoevenagel	113
Al-MCM-48	Adsorption de mercure(II)	114
W-MCM-48	Oxydation de cyclopentène en glutaraldehyde	115
MCM-41 et MCM-48	Époxydation des oléfines	116

I.8.1.4. Les avantages d'utilisation matériaux mésoporeux comme catalyse

La combinaison, de la grande stabilité hydrothermique, la forte acidité, la mésoporosité et la structure bien ordonnée, font du composé micro/mésoporeux un excellent matériau pour l'application en catalyse. Ce composé a une forte activité catalytique dans le craquage du cumène [117], n-héxane [118], isopropyl benzène [119] polyéthylène [120], gasoil [121] ces catalyseurs ont aussi prouvé leur efficacité dans les réactions de pyrolyse [122]. Dans tous ces cas le composé micro/mésoporeux présente une activité catalytique plus forte que celle des matériaux mésoporeux et de la zéolithe. Dans la réaction d'acylation de Friedel et Crafts de composés aromatiques, le composite MCM-48 a présenté une conversion élevée (> 90%) et une sélectivité importante (100%) pour cette réaction [123], et ce qui concerne la réaction d'estérification par le butanol elle est mise au point dans notre laboratoire [124] la conversion du butanol avec les matériaux composites est très importante que la zéolithe ZSM-5.

I.8.2. L'adsorption

La séparation par adsorption constitue aujourd'hui, un des procédés les plus importants. C'est une technique très efficace et très facile à mettre en œuvre pour l'élimination de certaines substances toxiques (polluants organiques et inorganiques) [125].

Elle est largement utilisée dans la dépollution et la purification des eaux dans différents domaines : industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, applications pharmaceutiques et environnementales. L'adsorption est souvent appliquée dans le domaine de traitement des eaux malgré que d'autres techniques existent. Ce qui est motivé par la facilité de mise en œuvre et le coût raisonnable.

I.8.2.1. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes, intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale :

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

I.8.2.2. Paramètres influençant l'adsorption [126]

Le choix des adsorbants repose sur un certain nombre de paramètres. Les adsorbants utilisés dans divers traitements doivent avoir les qualités suivantes :

- ▶ Haute capacité d'adsorption ;
- ▶ Grande efficacité pour adsorber des substances de faible concentration ;
- ▶ Sélectivité élevée ;
- ▶ Aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau ;
- ▶ Coût peu élevé.
- ▶ L'efficacité de l'adsorbant est étroitement liée à sa surface spécifique et à sa porosité qui influent directement sur la capacité d'adsorption.

I.8.2.2.1. La surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique (en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules de l'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc

la surface intérieure de tous les pores qui constituent le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (figure I.14.)

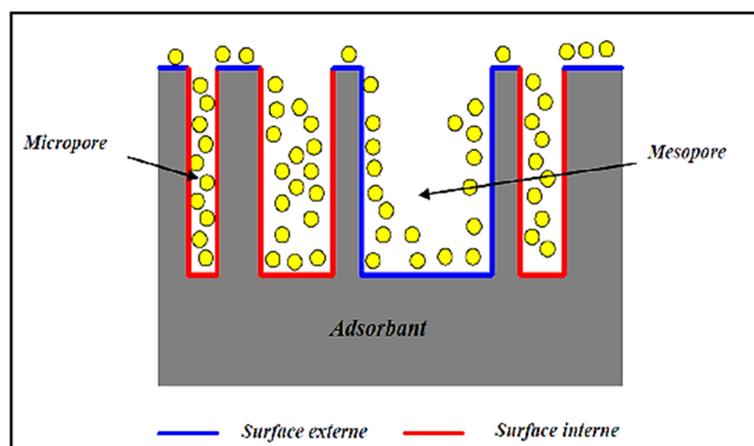


Figure I.14: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.

I.8.2.3.L'utilisation de matériaux mésoporeux fonctionnalisés dans le traitement des eaux

Dans le domaine de l'adsorption, ce sont généralement les matériaux mésoporeux greffés de fonctions amines et thiols qui sont utilisés pour l'adsorption des polluants organiques et inorganiques

a) Adsorption de minéraux

Différents matériaux mésoporeux sont modifiés par une variété de groupements chimiques pour être employés comme adsorbants des cations métalliques, anions, oxyanions et des polluants organiques dans les eaux usées.

La capacité d'adsorption de l'arsenic sur des matrices MCM-41 fonctionnalisées par différentes amines augmente avec la longueur de la chaîne carbonée de l'amine [127]. Yu et al. [128] ont testé des matériaux mésoporeux (Al-MCM-41) pour l'adsorption de l'arsenic et des ortho-phosphates, la capacité élevée d'adsorption des deux polluants est attribuée à la grande surface spécifique de ce type de matériaux et leurs volumes poreux.

Yokoi et al. [129] ont greffé des ions Fe^{3+} sur des MCM-41 fonctionnalisés par un groupement amine. L'adsorption d'une série d'oxyanions (As, Cr, Se et Mo) sur ces matériaux a été étudiée. Les matériaux ont présenté une grande capacité d'adsorption de ces polluants avec des valeurs de (1,59 ; 0,99 ; 0,81 et 1,29) $mmol.g^{-1}$ respectivement pour les éléments suivants (As, Cr, Se et Mo). Cette capacité est attribuée aux interactions spécifiques entre Fe^{3+} et les oxyanions.

L. Bois et al. [130] ont utilisé un surfactant neutre le dodécylamine et le tétraéthylorthosilicate (TEOS) comme source de silice pour préparer quatre MCM-41 qu'ils ont fonctionnalisés par trois groupements amines et un groupement thiol. Les matériaux fonctionnalisés avec les amines ont montré une adsorption élevée pour Cu, Ni, Co et le Cr, alors que MCM-41 fonctionnalisé par les groupements thiols adsorbe préférentiellement Cd.

Des matériaux de type MCM-41, MCM-48 et SBA-15 fonctionnalisés par des ions ammonium par greffage et co-condensation, présentent de grandes surfaces spécifiques et des pores bien organisés. Ces matériaux se sont avérés de très bons adsorbants pour les phosphates et les nitrates [131]

Showkat et al. [132] ont préparé des MCM-41 à partir de trois tensioactifs différents (CTAB, DTAB, ETAB) qu'ils ont fonctionnalisés ensuite par le N-[3-(triméthylloxysilyl) propyl]. Ces matériaux ont été testés dans l'adsorption du Cr(VI), As(V), Pb(II) et Hg(II). Les résultats obtenus montrent que les matériaux préparés à partir de l'ETAB présentent une capacité d'adsorption des polluants supérieure à celle des matériaux préparés à partir du CTAB ; ou du DTAB ; ceci est justifié par les auteurs par le taux d'azote contenu dans les matériaux, sachant que les matériaux ayant subi la décroissance la plus importante de volume poreux et de diamètre des pores renferment le taux le plus important d'azote

b) Adsorption de composés organiques

Sayari et al. [133] ont synthétisé un MCM-41 et l'ont modifié après synthèse par une amine à longue chaîne carbonée le N-N diméthylamine (DMDA) pour augmenter le diamètre et le volume des pores. L'extraction sélective de l'amine donne naissance à un solide ayant une surface spécifique supérieure. Ce dernier matériau a également été calciné. La MCM41 aminée a été évaluée pour l'adsorption des cations (Cu, Co et Ni) alors que le même matériau désaminé a été utilisé pour l'adsorption des polluants organiques (chloroguaiacol et le dinitrophénol).

Différents cations métalliques M : (Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) ont été fixés sur N-N-MCM-41) et N-NMCM-48. L'adsorption de l'arsenic sur ces matériaux a montré que M-(N-N-MCM-48) présente une capacité d'adsorption supérieure à celle de M (N-N-MCM-41). Le meilleur taux d'adsorption est obtenu pour Fe-(N-N-MCM-48) [134]

Huang et al. [135] ont étudié l'effet de l'enlèvement partiel ou total du tensioactif, accompli par deux méthodes : (calcination ou extraction sélective par un solvant spécifique) d'un matériau mésoporeux MCM-41, sur l'adsorption des polluants organiques (toluène et cumène). La présence du tensioactif augmente l'hydrophobicité de la surface des matériaux,

ce qui donne aux matériaux une capacité d'adsorption mais décroît la porosité, pour cela les auteurs ont proposé de contrôler le taux d'extraction du tensioactif.

I.8.2.4. Les adsorbants

On distingue cinq grands types d'adsorbants : les CA, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles activées.

Il se fabrique environ 150 000 t.an⁻¹ de zéolithes pour adsorption, 400 000 t.an⁻¹ de CA, 75 000 t.an⁻¹ d'alumines activées, 400 000 t.an⁻¹ d'argiles et 25 000 t.an⁻¹ de gels de silice. Suivant la spécificité du procédé d'adsorption, différents matériaux ont été développés en fonction de leurs porosités (la taille et la distribution de pores) et de la chimie de leurs surfaces (des matériaux carbonés ou des minéraux, des structures homogènes ou hétérogènes) et la polarité [136]. Le tableau I.4 présente les principaux types d'adsorbant industriels.

Tableau I.4. Principaux types d'adsorbants industriels [137]

Adsorbants carbonés	Adsorbants minéraux
Charbon actif (CA)	Gel de silice
Tissu de charbon actif	Aluminium activé
Tamis moléculaire	Oxydes métalliques
Micro cylindres méso poreux	Hydroxydes métalliques
Fullerènes	Aluminosilicates (Zéolites) et
Hétérofullerènes	aluminophosphates (ALPO)
Matériaux nanoporeux	Matériaux mésoporeux (MCM)
	Matériaux nanoporeux (à partir d'un précurseur de sol-gel)

I.9. Conclusion

Dans ce chapitre une étude bibliographique des différents matériaux mésoporeux est relatée ; les divers aspects physico-chimiques de ces matériaux avec une attention particulière aux différentes voies de synthèses, des mécanismes proposés pour leurs formations, des différentes approches pour la modification de leur surface.

Les matériaux mésoporeux, grâce à leur structure ordonnée, leur taille mésoscopique de leurs pores, présentent une très grande surface spécifique pouvant atteindre 1000 m²/g. Cette dernière lui offerts un grand nombre d'applications, et sera encore plus élargi lorsque un gonflage des pores ou des murs est possible.

Références bibliographiques

- [1] :K.S.W.Sing, D.H.Everett, R.H.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Appl.Chem.*. 57,603,7,**1985**
- [2] : P. Behrens, *Adv. Mater* . 5, 127,**1993**
- [3] : A. Corma, *Chem. Rev.* 97, 2373-2420,**1997**
- [4]:F. Schüthand W. Schmidt, *Adv. Mater*14, 629-638,**2002**
- [5] :L. Raehm and J.-O. Durand, *Techniques de l'ingénieur* .Référence NM 4050,**2009**
- [6] : H. Yiu, C. Botting, N. Botting and P. Wright, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 2983-2985, **2001**
- [7]:A.M. Liu, K. Hidajat, S. Kawi and D.Y. Zhao, *Chem. Commun.* 1145-1146, **2000**
- [8]: T. Yanasigawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*63, 988, **1990**
- [9]: J.S. Beck, *Brevet USA N° 5057296*, **1991**
- [10]: C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, *Nature.* 359, 710, **1992**.
- [11] : .T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, *Brevet USA N° 5102643*, **1992**.
- [12] : Q. Huo, D. Margolese, U. Ciesla, J. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature* .368, 317, 28,**1994**
- [13] : Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schüth, G.D. Stucky, *Chem.Mater.* 6, 1176,**1994**
- [14] : Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*8, 1147,**1996**
- [15] : P. T. Tanev, T. J. Pinnavia, *Science* . 267, 865, **1995**
- [16] : S. A. Bagshaw, T. J. Pinnavia, *Angew. Chem. Int. Ed.* 35, 1102, **1996**
- [17] : D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G.D. Stucky. *Science.* 279, 548, **1998**
- [18] : D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120,6024,**1998**
- [19] :J.L. Blin, A. Léonard, B.L. Su, *Chem.Mater.* 13, 3542, **2001**
- [20] : C. Yu, Y. Yu, D. Zhao, *Chem.Comm.* 575,**2000**
- [21] : J. R. Matos, M. Kruk, L. P. Mercuri, M. Jaroniec, L. Zhao, T. Kamiyama, O. Terasaki, T. J. Pinnavaia, Y. J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*125, 821,**2003**
- [22] :J. C. Jansen, Z. Shan, L. Marchese, W. Zhou, N. von der Puil, T. Maschmeyer, *Chem. Commun.* 713, **2001**
- [23]:Y. Wan, D. Zhao, *Chem. Rev.* 107, 2821, **2007**
- [24] :<http://www.manchester.ac.uk/research/Mike.anderson/research>
- [25] :<http://nano.uib.no/abstracts/kleitz.html>

- [26] :D.H. Choi, R. Ryoo, J. Mater. Chem. 20, 5544-5550,**2010**
- [27]:Q.Huo. , R.Leon, P.Petroff ,M.Stucky G.D., Science .268, 1324, **1995**
- [28]:X.S.Zhao,F. Audsley, G.Q. Lu, J. Phys. Chem. B102 ,4143,4146,**1998**
- [29] :W.Lukens.W, Schmidt-P.Winkel., D.Zhao., J.Feng., G.DStucky., Evaluating Pore Sizes in Mesoporous Materials. Langmuir.15, 5403, **1999**
- [30] :S.A.Bagshaw, E.Prouzet,T.J.Pinnavaia. Science .269, 1242, **1995**
- [31] :P.T.Tanev,Y.Liang,T.J.Pinnavaia, J. Am. Chem. Soc. 119, 8616, **1997**
- [32] : W. Zhang; T. R. Pauly; T. J. Pinnavaia; Chem. Mater.9, 2491-2498,**1997**
- [33] :J.S.Beck, J.C.Vartuli, 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, and J.L.Schlenker, J.Am.Chem.Soc. V114,10834, **1992**
- [34] :S. Inagaki, Y.Fukushima,K. Kuroda , J. Chem. Soc. Chem. Commun.680, **1993**
- [35] :D. Zhao ,Q. Huo,J. Feng,J. Kim ,Y. Han ,G.D. Stucky, Chem. Mater.11, 2668, **1999**
- [36] :S.Inagaki, S.Guan, Y.Fukushima,T. Ohsuna,O. Terasaki, J.Am.Chem. Soc. 121, 9611, **1999**.
- [37] :R.Ryoo, J.M.Kim,C.H. Ko,C.H. Shin , J. Phys. Chem. 100, 17718, **1996**
- [38] :R. Mokaya, W.Zongzhou,W.Jonnes., chem .commun. 51-52,**1999**
- [39] : T. Tawara, I. Suemune, H. Kumano, Physica. E 13, 403 ,**2002**
- [40] : M. V. Artemyer, U. Woggon, R. Wannemacher, H. Jaschinski, W. Langbein, Nano letters. 1, 6, 309, **2001**
- [41] : « Semiconductors Quantum Dots », L. Banyai, S.W. Koch, World Scientific Publishing, Singapore .**1993**
- [42] : V. Ptatschek, T. Schmidt, M. Lerch, G. Müller, L. Spanhel, A. Emmerling, J. Fricke, A. Foitzik,E.Lang, B.Bunsenges. Phys. Chem.102, 85, **1998**
- [43] : M.P. Piléni, Adv. Funct. Mater.11, 323, **2001**
- [44] : C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, Nature. 359, 710,**1992**
- [45] : J. S. Beck, J. C. Vartuli, 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.Schlenker, J. Am. Chem. Soc.114, 10834,**1992**
- [46] : G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Goltner, Nature . 366, 378, **1995**
- [47] :S.R.Seyedmonir, J. K. Plischke, M. A. Vannice, H.W. Young, J. Catal., 123, 534, **1990**
- [48] :C.F.Mao,M.A. Vannice, Appl. Catal. A, 122, 61 ,**1995**

- [49] : Y.S.Yong, E.M. Kennedy, N.W. Cant, Appl. Catal, 76,31, **1991**
- [50] : Y.Jian, L.S. Jian, Z.W. Lian, H.G.Jian, Y. Don-Sheng, Science Des Matériaux Marque Avec Des Lettres 19,1461-1464, **2000**
- [51] : J.H.Clint, Surfactant Aggregation, Blackie Chapman and Hall, New York, **1992**.
- [52] : C.Zelmat, Micellation d'un système modèle tensioactif mixte cationique/non ionique, Thèse de magistère, Université d'Oran, **2008**.
- [53] : F.Bouanani, D.Bendedouch, P.Hemery, B.Bounaceur, Col.Surf.A: phys.chems.Eng.Aspects, 317, 751, **2008**.
- [54] : T.F. Tadros.« Applied Surfactants.Principles and Applications » WILEY-VCH, **2005**
- [55] : S. Besson; T. Gacoin; C. R. Ricolleau; C. Jaquod; J. P. Boilot; Chem. Mater. 13, 404-409, **2003**
- [56] : F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Froba, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 45, 3216, **2006**
- [57] : Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A.Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schuth, G.D. Stucky, Chem. Mater.6, 1176, **1994**
- [58] : C. Y.Chen, S. L.Burkett, H. X.Li, M. E.Davis, Micro.Mater. 2, 27, **1993**
- [59] : U. Ciesla, D. Demuth, R. Leon, P. Petroff, G. Stucky, K. Unger, F. Schuth, J. Chem. Soc, Chem. Commun. 1387, **1994**
- [60] : Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R.Leon, P.M. Petroff, F. Schuth, G.D. Stucky, Nature. 368, 317, **1994**
- [61] : S. A.Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, Science. 269, 1242, **1995**
- [62] : P. T.Tanev, Y. Liang, T. J. Pinnavaia, J. Am. Chem. Soc. 119, 8616, **1997**
- [63] : D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H.B.F. Frederickson, Chmelka et G.D.Stucky, Science. 279, 548, **1998**
- [64] : D.Zhao, Q.Huo, J.Feng, Y.Han, G. D. Stucky, Chem. Mater. 11, 2668, **1999**
- [65] : A. Galarneau; N. Cambon; F. Di Renzo; R. Ryoo; M. Choi; F. Fajula, J. Chem. 27, 73-79, **2003**
- [66] : A. Galarneau; A. Barodawalla; T. J. Pinnavaia; Nature. 374, 529-531, **1995**
- [67] : A. Galarneau; D. D. Giscard; F. Di Renzo; F. Fajula; Catal.Today 68, 191-200, **2001**
- [68] : N. Igarashi; K. A. Koyano; Y. Tanaka; S. Nakata; K. Hashimoto; T. Tatsumi; Micropor.Mesopor.Mater. 59, 4352, **2003**
- [69] : R. Ryoo; S. Jun, J. Phys. Chem. B 101, 317-320, **1997**
- [70] : P. Reinert; B. Garcia; C. Morin; A. Badiei; P. Perriat; O. Tillement; L. Bonnevie;

- Stud.Surf.Sci. Catal. 146, 133-136,**2003**
- [71] : S. Abry; B. Albela; L. Bonneviot; C. R. Chim. 8, 741-752,**2005**
- [72] : K. Cassiers; T. Linssen; M. Mathieu; M. Benjelloun; K. Schrijnemakers; P. DerVoort; P. Cool; E. F. Vansant, Chem. Mater. 14, 2317-2324,**2002**
- [73] : J. M. Kisler; M. L. Gee; G. W. Stevens; A. J. O'Connor, Chem. Mater. 15, 619-624,**2003**
- [74] : C. Bianchini, D. G. Burnaby, J. Evans, P. Frediani, A. Meli, W. Oberhauser, R. Psaro, L. Sordelli, F. Vizza, J. Am. Chem. Soc. 121, 5961,**1999**
- [75] : C. Bianchini, V. Dal Santo, A. Meli, W. Oberhauser, R. Psaro, F. Vizza, Organometallics 19, 2433,**2000**
- [76] : S. S. Kim, W. Zhang, T. J. Pinnavaia, Catal. Lett. 43, 149,**1997**
- [77] : H. P. Yiu, P. A. Wright, N. P. Botting, Microporous Mesoporous Mater. 763, 44-45, **2001**
- [78] : H. P. Yiu, P. A. Wright, N. P. Botting, J. Mol. Catal. B: Enzym. 15, 81,**2001**
- [79] : D. Brunel; Micropor. Mesopor. Mater. 27, 329-344,**1999**
- [80] : D. Brunel; A. C. Blanc; A. Galarneau; F. Fajula; Catal. Today, 73, 139-152,**2002**
- [81] : A. Taguchi; F. Schuth, Microporous Mesoporous Mater. 77, 1-45,**2005**
- [82] : D. E. De Vos; M. Dams; B. F. Sels; P. A. Jacobs. Chem. Rev., 102, 3615-3640,**2002**
- [83] : A. P. Wight; M. E. Davis, Chem. Rev., 102, 3589-3614,**2002**
- [84] : F. Hoffmann; M. Cornelus; J. M. Morell; M. Froba; Ange. Chem. Int. Ed. 45, 3216-3251,**2006**
- [85] : M. H. Lim; C. F. Blanford; A. Stein, J. Am. Chem. Soc., 119, 4090-4091,**1997**
- [86] : S. L. Burkett; S. D. Sims; S. Mann, Chem. Commun, 1367-1368,**1996**
- [87] : S. Inagaki; S. Grun; Y. Fukushima; O. Terasaki, J. Am. Chem. Soc. 121, 9611-9614,**1999**
- [88] : T. Asefa; M. J. MacLachan; N. Coombs; G. A. Ozin, Nature, 402, 867-871,**1999**
- [89] : B. J. Melde; B. T. Holland; C. F. Blanford; A. Stein, Chem. Mater., 11, 3302-3308,**1999**
- [90] : J.M. Kisler; M.L. Gee ; G.W. Stevens; A.J. O'Connor , Chem. Mater. 15, 619-624,**2003**
- [91] : S. Namba; A. Mochizuki ; M. Kito; Stud.Surf.Sci. Catal. 117, 257,**1998**
- [92] : K.K. Kang ; H. K. Rhee, Micropor. Mesopor. Mater, 84 , 34– 40,**2005**
- [93] : A. Sayari; Y. Yang, J. Phys. Chem. 104 , 4835-4839,**2000**
- [94] : J.S Beck ; U.S. Patent, 057,296,5,**1991**
- [95] : Y. F. Zhu; J.L. Shi; Y.S. Li; H.R. Chen; W.H. Shen; X.P. Dong, Micropor. Mesopor. Mater. 85, 75-81,**2005**

- [96] : R. Ryoo; S. H. Joo; S. Jun, *J. Phys. Chem.* 103, 7743- 7746, **B1999**
- [97] : F. Twaiq, R.A. De Mohamed, S. Bhatia, *Micropor Mesopor Mat* –107, 64 :95 , **2003**
- [98] : E. Byambajav, Y. Ohtuska, *Fuel* 82 , 1571, **2003**
- [99] : R.B. La Pierre & R.D. Partridge, *Eur. Pat. Appl.*, 94827 , **1983**
- [100] : A. Auroux, *Top. Catal.* 19 , 205, **2002**
- [101] : D. Eliche-Quesada , J. Merida-Robles, P. Maireles-Torres, E. Rodríguez-Castellon, A. Jiménez-Lo´pez, *Langmuir* 19 , 4985, **2003**
- [102] : M. Onaka, N. Hashimoto, Y. Kitabata, R. Yamasaki, *Appl. Catal. A: Gen.* 241 , 307, **2003**
- [103] : J. Aguado , D.P. Serrano, J.M. Escola, *Microporous Mesoporous Mater.* 34, 43-54, **2000**
- [104] : D.R.C. Huybrechts, L. De Bruycker, P.A. Jacobs, *Nature* 345, 240, **1990**
- [105] : S. Gontier, A. Tuel, *Appl. Catal A: Gen.* 118 , 173, **1994**
- [106] : A. Corma, V. Fornes, H. Garcia, M.A. Miranda, M.J. Sabater, *J. Am. Chem. Soc.* 116, 9767
- [107] : C. Nozaki , C.G. Lugmair, A.T. Bell, T.D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* 124 , 13194, **2002**
- [108] : M. Yonemitsu, Y. Tanaka, M. Iwamoto, *J. Catal.* 178 , 207, **1998**
- [109] : S. Kawi, M. Te *Catalysis Today* 44 , 101-109, **1998**
- [110] : S.E. Dapurkar and P. Selvam *Journal of Catalysis* 224 , 178–186, **2004**
- [111] : Y. Youzhu, C. Wei, Weizheng Weng *Journal of Catalysis* 228 , 311–320, **2004**
- [112] : S. Gómez a, L.J. Garces a, J. Villegas a, R. Ghoshb, O. Giraldo, Steven L. Suib: *J. Catal.* 233 , 1, 60–67, **2005**
- [113] : G. Shu Wang *Catalysis Communications* 4 , 469–470, **2003**
- [114] : O. Oksana, A. Valentyn, Mietek Jaroniec *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 236 , 69–72, **2004**
- [115] : Y. Xin-Li, D. Wei-Lin, G. Ruihua, C. Hui, L. Hexing , C. Yong, F. Kangnian, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 241 , 205–214, **2005**
- [116] : A. Marta, S. Ayyamperumal, C. Carlos, Romao b, I, Fritz E. Kuhn *Journal of Organometallic Chemistry* 691 , 3137–3145, **2006**
- [117] : Y. Xia, R. Mokaya, *J. Mater. Chem.* , 14 , 863-870, **2004**
- [118] : W. Shan, D. Tao, Y. Zhang, L. Xiaofeng, Y. Zichun. *Journal of Solid State Chemistry* 177, 4800-4805, **2004**

- [119] :L.Zhu,F.S.Xiao,Z.Zhang,S.Yinyong,H.Yu,ShilunQiu Catalysis Today 68 , 209-216,**2001**
- [120] : R. A. Garcya, D. P. Serrano, D. Otero, J. Anal, Appl, Pyrolysis 74, 379-386,**2005**
- [121] : K.S. Triantafyllidis, A.A. Lappas, I.A. Vasalos, Y. Liuc, H. Wang, T.J. Pinnavaia Catalysis Today 112 , 33–36,**2006**
- [122] :Microporous and Mesoporous Materials 99 , 132–139,**2007**
- [123] : P. C . Shih, J.H. Wang, C. Y.Moub, Catalysis Today 93–95 , 365–370,**2004**
- [124] : "synthèse de matériaux composites micro-mésoporeux à partir de la zéolithe ZSM-5", magisteruniversitéd'oran **2006**.
- [125] :A.R. DINCER,Y. GUNER, N.KARAKAYA . science.293, p 303-311,**2006**
- [126] :M.HEMATI,adsorptionindustriels. INP, NSIACET.A7.http://www.inptoulouse.fr/_resources/documents/TICE/G%25C3%25A9nie%2520des%2520proc%25C3%25A9d%25C3%25A9s/01Extrait_adsorption_sechage.PDF?download=true
- [127] :H. Yoshitake; E. Koiso; Ha. Horie; H. Yoshimura; “Micropor.Mesopor.Mater. 85, 183-194, **2005**
- [128] :M. J. Yu; X. Li; W. S. Ahn, Micropor.Mesopor.Mater. 113, 197-203, **2008**
- [129] :T. Yokoi; T. Tatsumi; H. Yoshitake,J. Colloi. Interf. Sci. 274, 451-457,**2004**
- [130] : L. Bois; A. Bonhomme; A. Ribes; B. Pais; G. Raffin; F. Tessier.Colloi.Surf. A. PhysicoChem. Eng. Aspects, 221, 221-230, **2003**
- [131] : R. Saad; S. Hammoudi; K. Belkacemi, J. Porous. Mater. 15, 315- 323 ,**2008**
- [132] : A. M. Showkat; Y. P. Zhang; M. S. Kim; A. I. Gopalan; K. R. Reddy; K. P. Lee; Bull. Korean. Chem. Soc. 28, N°11, 1985-1992 ,**2007**
- [133] :A. Sayari; S. Hammoudi; Y. Yang, Chem. Mater. 17, 212-216,**2005**
- [134] : H. Yoshitake; T. Yokoi; T. Tatsumi,Chem. Mater. 15, 1713-1721,**2003**
- [135] :L. Huang; Q. Huang; H. Xiao,Micropor. Mesopor. Mater. 98, 330–339,**2007**
- [136] :B. JOSE GREGORIO,„Dégradation De Polluants Organiques En Phase Gaz Et En Phase Aqueuse En Présence De Matériaux A Base D’Aluminosilicates Par Des Procédés,**2010**
- [137] :A. DABROWSKI.. Advances in Colloid and Interface Science, 93(1-3),p135-224,**2001**

Chapitre I I

Techniques de caractérisation

II.1.Introduction

Les matériaux mésoporeux sont caractérisés par diverses techniques. Ces caractérisations permettent de mieux comprendre les propriétés physico-chimiques de ces matériaux qui sont utilisés pour multiples applications. Les primordiales techniques utilisées pour l'identification, la morphologie, la structure des pores, de ces matériaux, sont proposés par la suite.

II.2. Diffraction des rayons x (DRX)

La diffraction des rayons x constitue la détermination de la nature des phases cristallines, la structure et éventuellement le degré de cristallinité.

Dans les solides cristallins ou les atomes ou groupe d'atomes sont disposés de façon périodique, le rayonnement x diffracté n'est constructif (ou cohérent) que dans les directions pour lesquelles les rayons diffractés sont en phase.

Ce phénomène de diffraction des rayons x est soumis aux conditions relatives à l'existence d'interférences constructives, exprimées par la loi de Bragg qui relie l'angle de diffraction θ à la distance inter réticulaire d :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{Equation (1).}$$

Avec n l'ordre de la diffraction et λ la longueur d'onde du rayonnement utilisé.

La MCM-48 présente une symétrie cubique en 3D dont le groupe cristallographique spatiale est le I_{a3d} , identifié par quatre pics caractéristique à savoir : un pic très intense attribué à la famille de plans (211) vers $2\theta = 2 - 3^\circ$ et un pic de faible amplitude dans le même environnement attribué aux plans (220) vers $2\theta = 4 - 6^\circ$, deux pics moins intenses sont attribués aux familles (420) et (332) respectivement. Le diffractogramme théorique de Si-MCM-48, avant et après calcination, est illustré dans (la figure II.1) [1].

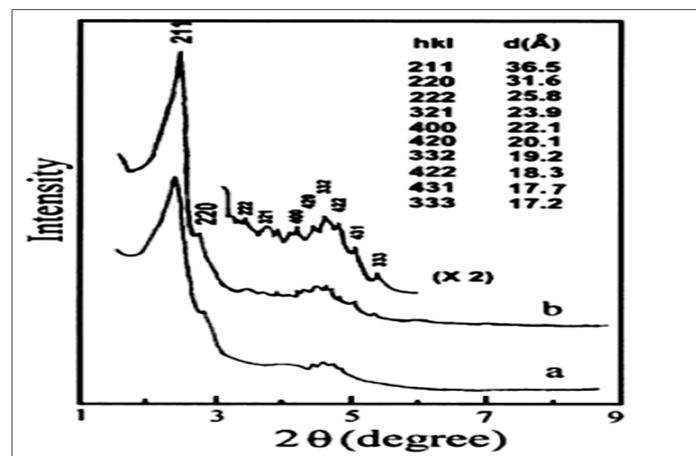


Figure II.1 : Diffractogramme RX de la Si-MCM-48(a) avant la calcination(b) après calcination à 550°C (6h)

Et concernant les matériaux mésoporeux modifiés, on a ajouté un spectre des rayons X ou N-N-diméthyl-dodécylamine et griffé dans (la figure II.2) [2].

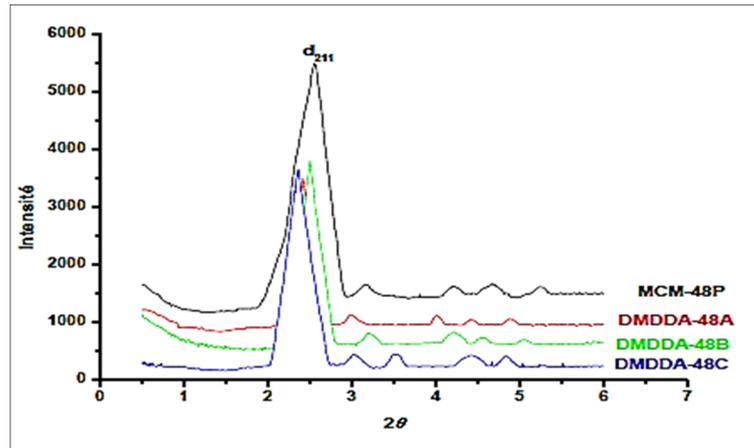


Figure II.2: Diffractogrammes de rayons X des matériaux MCM-48 modifiés par DMDD

Les diagrammes de diffraction des rayons x sont enregistrés sur un diffractomètre Bruker AXS D-8 utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre. Les diffractogrammes sont réalisés avec un monochromateur sur des échantillons en poudre désorientée.

La détermination des phases cristallines s'effectue par comparaison des raies du diffractogramme avec celles obtenues sur des références cristallines répertoriées. Les paramètres choisis sont une faible vitesse de rotation (0.01 degrés / seconde) et un temps assez long pour obtenir des raies bien définies. Le domaine observé de l'angle 2θ est compris entre 2 et 10° pour les matériaux mésoporeux de type M41S.

Le paramètre a_0 de la maille cubique est calculé selon la formule suivante :

$$a_0 = (h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}} \times d_{hkl} = (2^2 + 1^2 + 1^2)^{\frac{1}{2}} \times d_{211} = (6)^{\frac{1}{2}} \times d_{211} \quad \text{Equation (2)}$$

Avec :

a_0 : paramètre de maille cubique.

hkl : indices des de Miller.

d: distance inter réticulaire.

Donc :

$$\text{Pour une maille de type MCM-48 : } a_0 = (6)^{\frac{1}{2}} \times d_{211} \quad \text{Equation (3)}$$

II.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique repose sur le même principe que la microscopie optique, à la différence près que le rayon incident est constitué par un faisceau d'électrons au lieu d'un rayon de lumière visible. Les microscopies électroniques à balayage permettent d'obtenir une image réfléchie agrandie jusqu'à 100 000 fois ou plus de l'échantillon, mettant en évidence des détails impossibles à déceler autrement et des dimensions excessivement réduites.

Cette technique est devenue essentielle pour l'étude des matériaux, elle a pour principaux objectifs de mesurer la taille des cristaux et de déterminer leur morphologie au cours de la cristallisation [3].

Le cliché de microscopie électronique à balayage de Si-MCM-48 est présenté sur la figure ci-dessous II.3 [4].

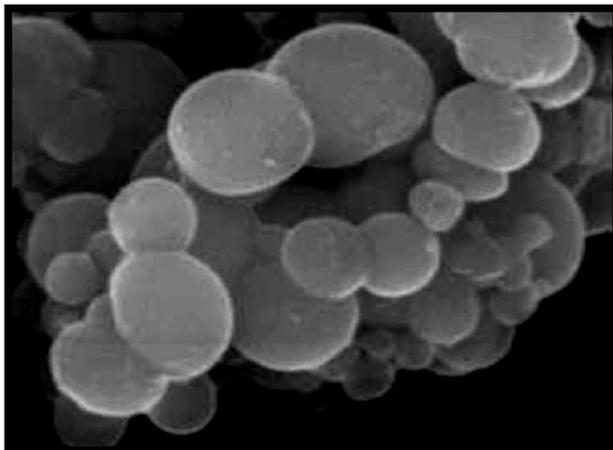


Figure II.3: Image MEB de Si-MCM-48.

Pour comparer le cliché de MEB de Si-MCM-48 avec Si-MCM-48 modifié on a ajouté notre cliché de microscopie électronique à balayage dans la (figure II.4)[5]

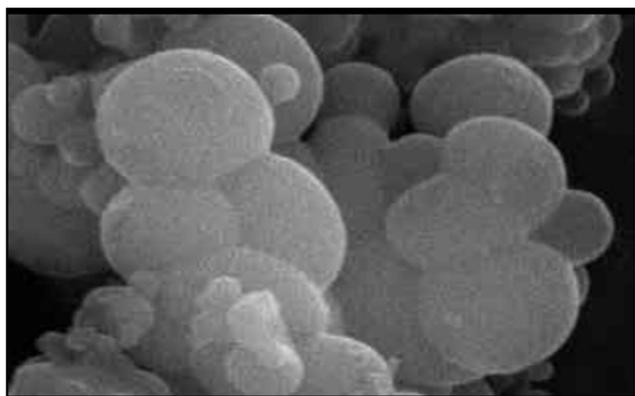


Figure II.4 : Image MEB de MCM-48 Aminé

II.4. Spectroscopie Infrarouge :



Figure II.5 : Appareille de FTIR.

La spectrométrie infrarouge est une méthode d'analyse basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques de longueurs d'ondes comprises entre 1 et 1000 μm , soit nombre d'ondes compris entre 1 et 10^3m^{-1} . La partie la plus riche en informations et la plus accessible du point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge (λ comprise entre 2.5 et 25 μm soit ν compris entre 0,04 et 0,4 m^{-1}).

Les absorptions dans ce domaine forment une sorte d'empreinte spectrale des composés caractéristiques des liaisons inter atomiques qui le composent.

Dans le proche et le moyen infrarouge, l'absorption de la lumière a pour origine l'interaction entre les radiations de la lumière et les liaisons chimiques [6]. L'absorption de rayonnement dans ce domaine provoque les vibrations et les rotations moléculaires. Ces vibrations sont essentiellement localisées dans les groupements fonctionnels mais n'atteignent pas le reste de la molécule ; de tels groupements fonctionnels peuvent ainsi être identifiés par leur bande d'absorption.

Pour comprendre le principe de l'acquisition d'un spectre infra-rouge, on suit le trajet du faisceau lumineux. Il est émis par une source adaptée, puis dirigé vers l'échantillon à travers un système optique. Le faisceau de lumière transmis est mesuré par un détecteur et le signal obtenu est amplifié puis enregistré.

L'utilisation de la spectroscopie infrarouge pour l'étude structurale des zéolithes et des matériaux mésoporeux permet de donner :

- Des informations sur la structure des matériaux (vibrations structurales)
- La nature et le type de la charpente ainsi que le type de cation existant à l'intérieure de la structure.
- La nature des groupes de la surface qui sont généralement les centres d'adsorption et de catalyse.

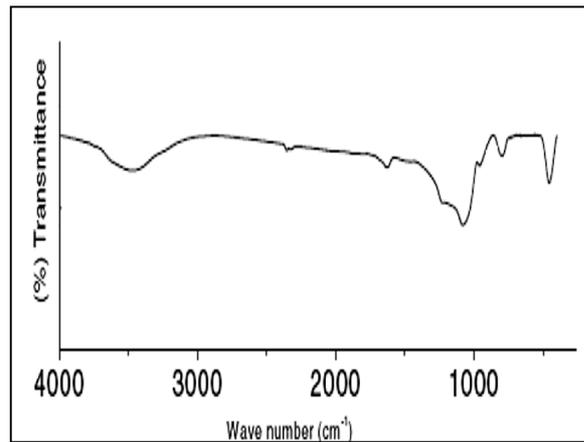


Figure II.6 : spectre infrarouge de la MCM-48[7]

Et concernant les matériaux mésoporeux MCM-48 modifié on a ajouté un spectre infrarouge ou Dodecylamine dans (la figure II.7) [8].

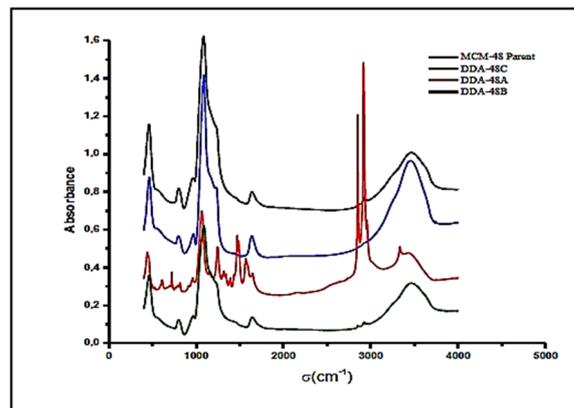


Figure II.7: Spectres infrarouge des matériaux MCM-48 modifiés par DDA.

Les spectres infrarouge ont été réalisés avec un spectromètre à transformée de fourier NICOLET 5DXC, dont la gamme de fréquences est comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} . Les échantillons sont broyés et pressés sous forme de pastille de 100 mg contenant en générale 1 mg de produit. le diluant utilisé, KBR, est transparent au rayonnement I.R. de fréquence comprise entre 300 et 10000 cm^{-1} .

II.5.Mesures texturales (méthode BET) :

Cette théorie a été formulée en 1938 par Brunauer, Emmet et Teller afin de formaliser Les phénomènes d'adsorption multicouches sur une surface [9]. Cette théorie décrit la surface comme un ensemble de sites d'adsorption possédant la même énergie d'adsorption. Chaque molécule adsorbée joue le rôle d'un nouveau site d'adsorption dans la couche suivante.

L'adsorption est donc décrite comme un remplissage de différentes couches de sites d'adsorption possédant deux niveaux d'énergie d'adsorption : E_1 pour les sites d'adsorption de la surface (correspondant à la monocouche ou première couche) et E_L pour les sites de toutes les couches suivantes. Cette théorie aboutit alors à l'équation (1) suivante dite équation de BET [10] :

$$\frac{(p/p_0)}{[V_{ads}(p_0-p)]} = [1/(V_m \times c)] + [(c-1)/(V_m \times c)]p/p_0 \quad \text{Equation(1)}$$

Où :

V_m : volume de la monocouche.

V_{ads} : Volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P .

C : coefficient BET, C_{BET} (un indicateur de polarité de surface).

Cette relation représente une droite de pente $(C-1)/(C \times V_m)$ alors que l'ordonnée à l'origine est de $1/(C \times V_m)$. ces deux données permettent l'évaluation de la surface spécifique.

Le modèle de surface spécifique BET est le plus utilisé pour décrire l'adsorption d'un élément gazeux ou liquide sur un solide [11]. Son application pour la détermination des aires spécifiques est devenue la méthode standard.

L'équation de BET consiste à tracer l'isotherme du volume adsorbée de l'azote (cm^3/g) en fonction de la pression relative.

Le matériau Si-MCM-48 montre d'isotherme de type IV dans la classification de Brunauer [12]. La figure II.8 présente l'isotherme typique de matériau Si-MCM-48.

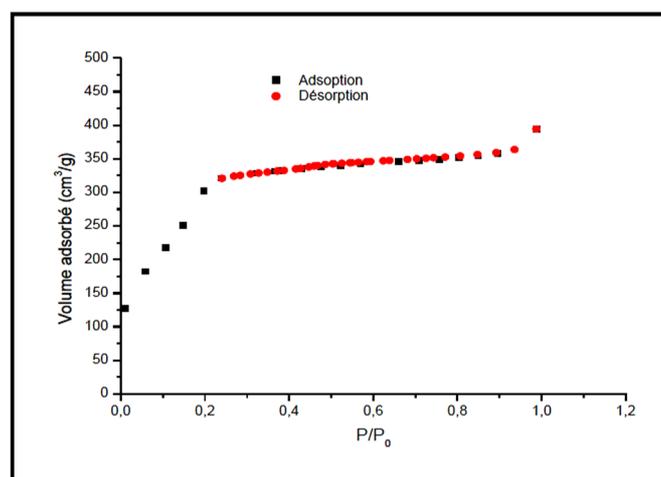


Figure II.8: Isotherme d'Adsorption/Désorption de Si-MCM-48

Pour voir la différence entre l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote des matériaux MCM-48 avec le MCM-48 modifié par N-N-diméthyl-dodécylamine on a ajouté (la figure II.9) [13]

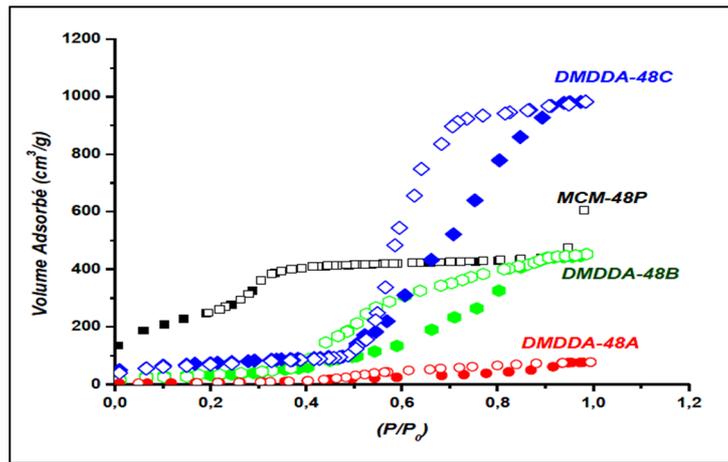


Figure II.9: Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77 K des matériaux MCM-48 modifié par DMDDA.

II.5.1 .Estimation du volume poreux :

On fait appel à la méthode de calcul de DeBoer pour déterminer le volume poreux total du matériau à analyser.

Cette méthode consiste à établir une courbe donnant la quantité d'azote adsorbé en fonction de l'épaisseur de l'adsorbat. Cette dernière est donnée par la relation proposée par KruKet Coll [14.15].

$$t = \left[\frac{60.65}{0.03071 - \log \frac{p}{p_0}} \right]^{0.3968} \quad \text{Equation (2)}$$

Le volume mésoporeux correspond à l'intersection de la tangente de la partie supérieure de la courbe avec l'axe des quantités adsorbées voire (la figure II.10)

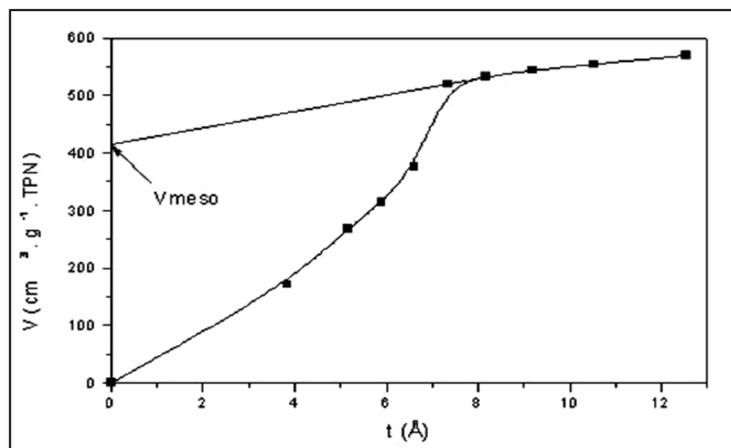


Figure II.10 : courbe de t-plot

II.5.2. Estimation de l'épaisseur des parois :

La valeur de l'épaisseur des parois est le meilleur paramètre pour discuter les Stabilité hydro thermique et mécanique du matériau mésoporeux. La stabilité est une Propriété essentielle dans le domaine de l'application catalytique.

Récemment, une nouvelle méthode d'estimation de la valeur de l'épaisseur des parois est suggérée en utilisant l'unité de maille a_0 et le diamètre des pores [16.17.18], donnant une formule simple et applicable :

$$h = a_0 / \varepsilon_0 - \frac{D_h}{2} \quad \text{Equation (3)}$$

Avec :

a_0 : est le paramètre de maille.

$\xi_0=3,0912$ pour MCM-48.

D_h : est le diamètre des pores calculé par le modèle KJS [Kruk-Jaroniec-Sayari].

D'après Ravikovitch et Schumacker [17.18], l'épaisseur des parois comprise entre 8-12 Å reflète une bonne organisation tridimensionnelle de la MCM-48.

II.5.3. Estimation du diamètre des pores :

L'étude des solides mésoporeux est étroitement liée au phénomène de condensation capillaire et à son expression quantitative donnée par l'équation de Kelvin qui relie la pression de condensation de l'adsorbat et r_K le rayon du ménisque formé à l'intérieur du pore :

$$\ln p/p_0 = - f \times \gamma \times V \times \cos \theta / RT r_k \quad \text{Equation (4)}$$

γ : tension superficielle de l'adsorbat à la température T.

$$r_K = r_p - t$$

r_p : rayon du pore.

t : épaisseur de la couche adsorbée.

r_K : rayon de Kelvin.

R : constante des gaz parfaits.

θ : angle de contact (prix égal à zéro).

V : volume molaire du liquide (condensat).

f : facteur de forme (dépend de la forme du ménisque).

Le diamètre des pores moyens de la MCM-48 en considérant des pores cylindriques [19] est donné par la relation suivante :

$$D = 4 V_p / S_{BET} \quad \text{Equation (5)}$$

Avec :

V_P : volume poreux spécifique.

S_{BET} : surface BET.

La surface spécifique ($m^2 g^{-1}$) se calcule à partir du volume de la monocouche par l'équation :

$$S_{BET} = V_m \times A_m \times N_A / V_{N_2} \quad \text{Equation (6)}$$

Où :

V_{N_2} : Le volume molaire d'azote.

N_A : Le nombre d'Avogadro.

A_m : La surface recouverte par une molécule d'azote ($16,27 \text{ \AA}$).

Le paramètre C permet quant à lui de quantifier l'interaction qui existe entre l'azote et la surface puisqu'il dépend de l'énergie d'adsorption d'azote. Ainsi, une valeur de 100 à 150 représentera une surface hydrophile, tandis qu'une valeur basse de 10 à 30 reflétera plutôt une surface hydrophobe.

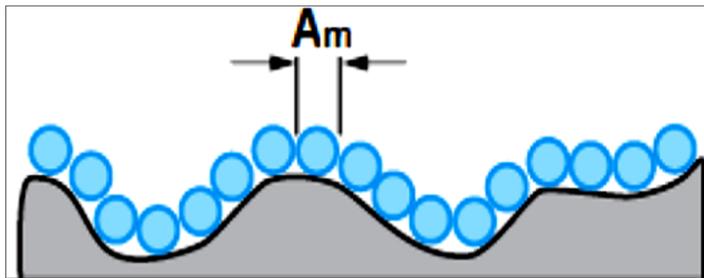


Figure II.11 : Principe de la mesure de l'air spécifique d'un adsorbant [20]

Références bibliographiques

- [1] : Thèse de M : BOUKOUSSABOUHADJAR, l'université d'Oran, **2014**.
- [2] : Mémoire de M : BOUYAHIA FATIHA, l'université des sciences et de la technologie d'Oran, **2013/2014**
- [3] : A.Benhamou, M. Baudu, Z.Derriche, D .P.Basley, J.Hazard. Mater.171,1001-1008, **2009**
- [4] : Mémoire de Mr : BACHIR BOUIADJRA MOULAY TOUHAMI, l'université de Tiaret, **2017**
- [5] : Thèse de BENHAMOU ABDELLEH, l'université des sciences et de la technologie d'Oran, **2010**
- [6] : R.S.DRAGO. Physical Methods for Chemists, Saunders College Publishing, **1992**
- [7] : thèse de M : BOUKOUSSA BOUHADJAR, l'université d'Oran, **2014**
- [8] : thèse de BENHAMOU ABDELLEH, l'université des sciences et de la technologie d'Oran, **2010**.
- [9] : S.Brunauer, P.H. Emmet, et E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60, 309, **1938**
- [10] : F.Rouquerol, J. Rouquerol, et K. Sing, San Diego: Academic Press **1999**
- [11] : L .GAURIER. Application Du Procédé Gaz-Contact Au Traitement Des Déchets Industriels, Revue Général De Thermique., **1987**
- [12] : S. Brunauer; P.H.Emmet; E. Teller; J. Am. Chem. Soc, 60, 309-319, **1938**
- [13] : Mémoire de M : BOUYAHIA FATIHA, l'université des sciences et de la technologie d'Oran, **2013/2014**.
- [14] : M.kruk, M.Jaroniec et A. Sayari., J.Phys.Chem.B, 101, 583, **1997**.
- [15] . M.kruk, M.Jaroniec et A. Sayari., Langmuir, 13,6267, **1997**.
- [16] : E.P.Barrett, L.G.Joyner, J.Am.Chem.Soc., 73, 373, **1951**.
- [17] : P.I.Ravikovitch, A.V.Neimark, Langmuir, 16, 2419, **2000**.
- [18] : K.Schumacker, P.I.Ravikovitch, A.D.Chence, A.V.Neimark, K.K.Unger., Langmuir, 16,468, **2000**.
- [19] : A.J.Lecloux, springh-verlag Eds. 2, **1981**
- [20] : F.Rouquerol, L.Luciani, P.Llwelllyn, R.Denoyel, J.Rouquerol, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et caractérisation, p.1 O5O 2, **2001**

Chapitre III

Synthèse et Caractérisation

III.1. Introduction

L'objectif est de décrire d'une part, les procédures expérimentales qui nous ont permis de synthétiser des matériaux de référence (**Si-MCM-48**) ainsi que le matériau modifié par l'amine, et d'autre part de les caractériser.

III.2. Réactifs

Les principaux réactifs utilisés sont récapitulés dans le tableau ci-dessous.

Réactifs	Formule	Provenance
Tétraéthylorthosilicate ;98+%	$\text{SiO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	Sigma -Aldrich
1-HexadécyltriméthylammoniumBromide,98%	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{-N}(\text{CH}_3) \text{ Br.}$	Alfa Aesar
Hydroxyde de sodium 99.8%	NaOH	Sigma –Aldrich
N,N-DiméthylDodécylamine 90%	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_2$	Alfa Aesar

L'eau utilisée dans le différent mode de synthèse est l'eau distillée à pH neutre.

Les synthèses sont réalisées à température ambiante, sous agitation.

III.3. Préparations des matériaux Si-MCM-48 et NH₂-MCM-48

III.3.A. Synthèse de Si-MCM-48

La synthèse de matériaux mésoporeux de type MCM-48 se fait généralement avec un tensioactif comme **agent structurant**, **une source de silice** et **un solvant** dans **un milieu basique**.

CTAB+TEOS+H₂O+NaOH → Matériaux mésoporeux (MCM-48)

A.1. Composition globale de Si-MCM-48 (en g)

5.78 TEOS ,1.01 CTAB ,0.58 NaOH ,30 H₂O [1]

On a suivi deux protocoles pour la synthèse de Si-MCM-48 :

A.2. Protocole expérimental

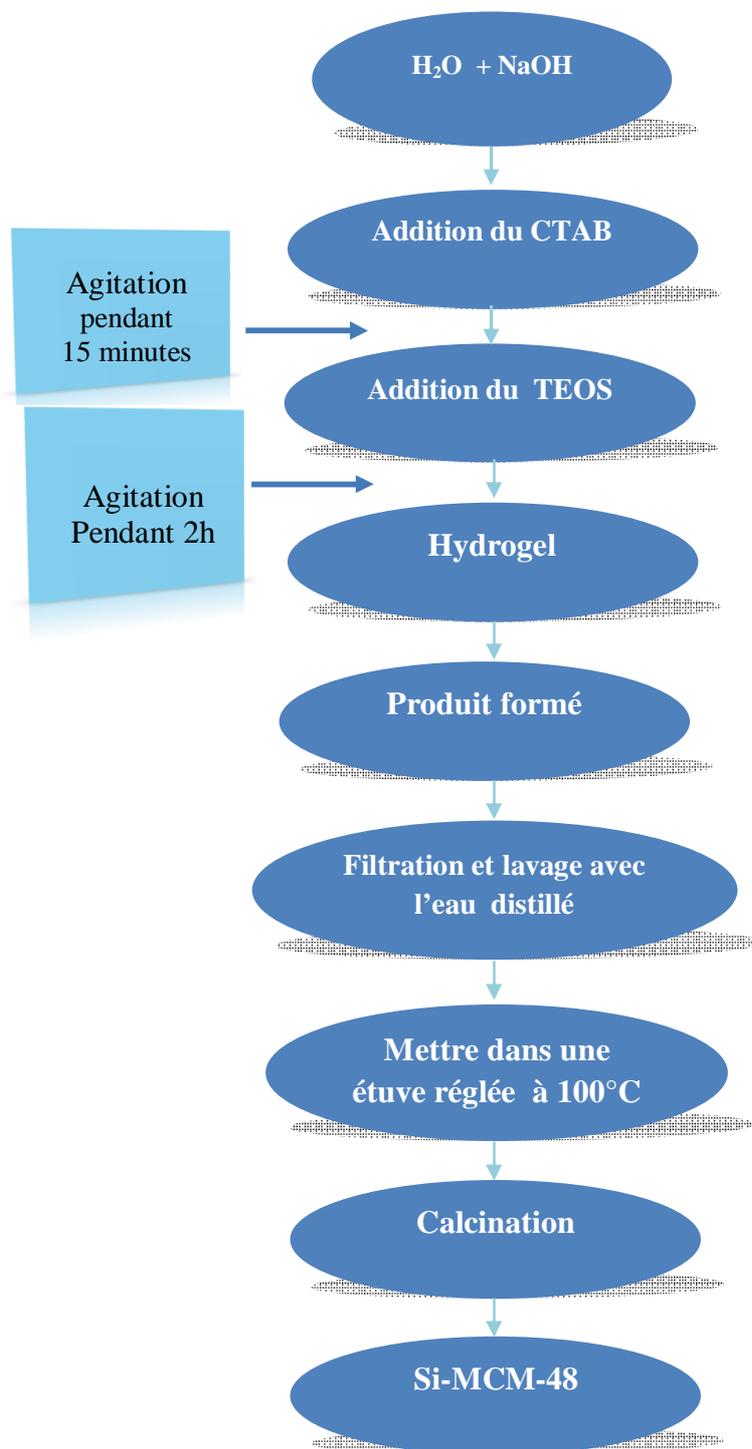


Figure III.1 : Protocole de synthèse de Si-MCM-48

A.3.Mode opératoire 1

Dans un bécher, on mélange NaOH et le CTAB dans l'eau distillée sous agitation pendant 15 minutes. Ensuite on ajoute le TEOS, Ou le mélange est laissé sous agitation magnétique jusqu'à l'obtention du gel, puis le abandonné sous agitation pendant 2 heures.

Le produit formé est lavé par l'eau distillée et filtré après on le met dans l'étuve réglée à 100°C pendant 3 jours. La dernière étape et la calcination qui était fait à 550°C pendant 5h. Le Si-MCM-48 est prêt.



Figure III.2: Une image de produit final Si-MCM-48.

A.4.Protocole expérimental 2

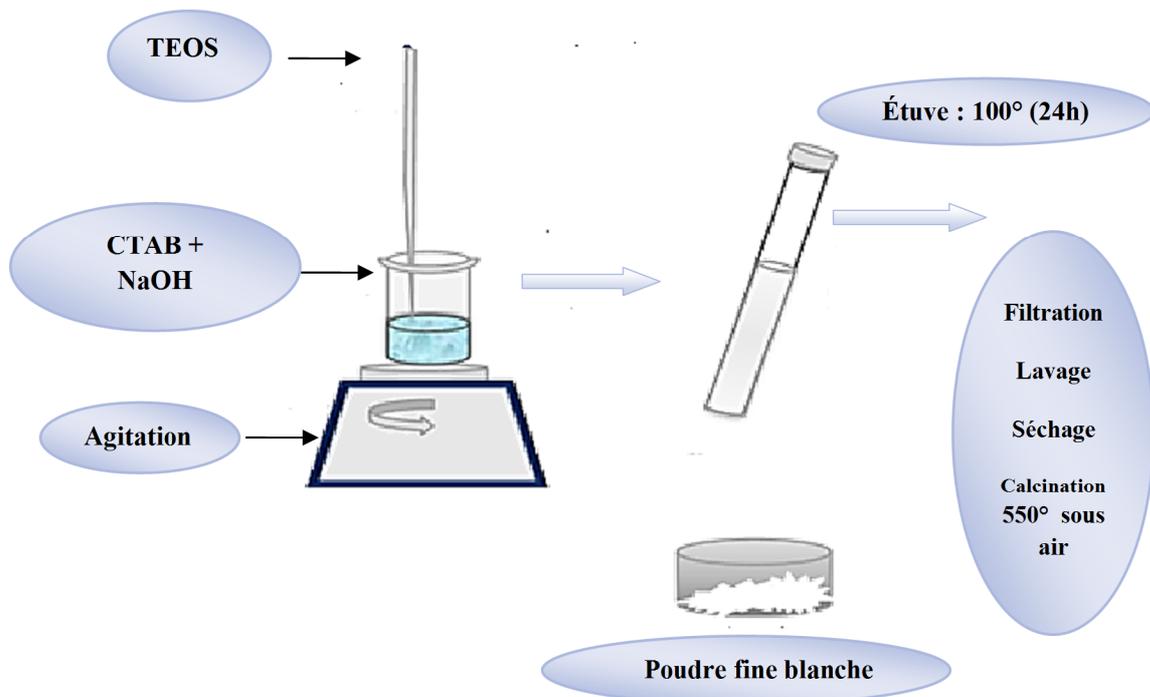


Figure III.3 : Protocole de synthèse N°2 de Si-MCM-48

A.5.Mode opératoire 2

Ce protocole consiste à mettre le mélange résultant après 2h d'agitation, dans des tubes d'essai (tubes en téflon) enveloppés dans l'aluminium et portés à l'étuve à 100°C, dans un bain de sable pendant 72h. Le produit est retiré pour être lavé, filtré et séché.

La dernière opération est la calcination du produit à 550°C pendant 5h.



Figure III.4: Le produit Si-MCM-48 dans le protocole N°2

III.3.B.Synthèse de NH₂-MCM-48

Pour la modification de la taille des pores de ces matériaux MCM-48 synthétisé nous avons suivi un protocole bien décrit dans la littérature



B.1.Composition globale de NH₂-MCM-48 (en g)

■ 5 Si-MCM-48,7 DMDDA, 78 H₂O[1]

B.2.Protocole Expérimental

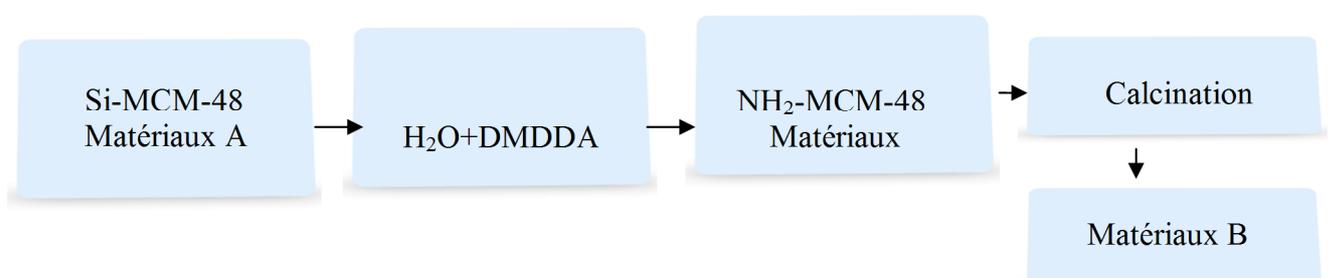


Figure III.5 : Protocole de modification des pores de MCM-48

B.3.Mode opératoire

Si-MCM-48 (dénommé Matériau « A ») est ajouté à une émulsion (DMDDA, eau distillée). Le mélange est laissé sous agitation pendant 2 heures, Le matériau obtenu est filtré, lavé plusieurs fois par l'eau distillée, et après on le met dans l'étuve réglée à 100°C pendant 3 jours. Et enfin calciné à (550°C) pour donner le matériau «B».



Figure III.6 : Le produit final NH₂-MCM-48

III.4.Effet de la calcination

La calcination est un facteur très important qui peut affecter les paramètres du matériau. Kleitz et al, en suivant l'effet de calcination à 550 °C sur les MCM-41 pendant 5 h. Ils ont remarqué que l'unité de la maille diminuée après calcination [2]. Selon Montes la décomposition du tensioactif passe par trois stades [3] :

- ▀ Premier stade 30-360°C correspond à la décomposition de l'amine primaire.
- ▀ Second stade 390-400°C correspond à la cassure de la chaîne alkyle.
- ▀ Troisième stade 550-700°C correspond à l'élimination du tensioactif.

III.5.Résultats et discussions

Dans ce travail, nous avons utilisé différentes techniques de caractérisations physicochimiques pour identifier le solide obtenu. La diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infra-rouge (FTIR), la microscopie électronique à balayage MEB.

III.5.1.Diffraction des rayons X

L'analyse par la diffraction des RX a été menée sur un générateur de rayon X de type **PW 1720 Philips**, équipé d'une anode en Cu $\text{K}\alpha$ ($\lambda=1,5406\text{Å}$). L'appareil possède en arrière un monochromateur et un logiciel qui élimine le rayonnement $\text{K}\beta$ ainsi que les rayonnements provenant de la fluorescence. Les diffractogrammes sont enregistré dans le domaine de 2θ

compris entre 0.65° et 5° avec un pas de 0.01° (un pas toutes les 10 s). Les larges angles sont enregistrés pour 2θ entre 10° et 60° ou bien entre 10° et 80° par pas de 0.05° (un pas toutes les 2 s). Le logiciel X'PERT permet la détermination des phases cristallines par la comparaison avec la base de données JCPDS.

III.5.1.1. Diffraction des rayons X aux faibles angles

La mésostructure des matériaux peut être caractérisée par diffraction des rayons X aux faibles valeurs d'angles. En effet, pour des angles inférieurs à 5° , les distances caractéristiques seront supérieures à $d_{hkl} = 1.8$ nm. S'il y a un ordre dans la mésostructure, les pics caractéristiques apparaîtront.

III.5.1.2. Discussion sur la diffraction aux faibles angles

La DRX aux petits angles permet de voir la mésostructure du matériau. Pour les matériaux aux tensioactifs structurants, nous avons trois types principaux de mésostructure qui peuvent être présents: phase hexagonale, phase cubique ou lamellaire et des phases non définies comme les phases vermiculaires. Ce type de mésophase donne un pic de diffraction aux petits angles, généralement très large et souvent sans second ordre. On pourrait donc prévoir trois possibilités d'expliquer la structure:

▀ **Le diffractogramme montre plusieurs réflexions:** La mésostructuration est présente dans le matériau. Selon l'indexation des pics, une seule phase (hexagonale, cubique ou lamellaire) ou un mélange de phases sont prévus.

▀ **Le diffractogramme montre un seul pic sans aucun deuxième ordre:** Ce pic peut correspondre à une mésostructure désordonnée (phase vermiculaire par exemple). La présence de la mésostructure devra être confirmée par d'autres analyses (MEB).

▀ **Le diffractogramme ne montre aucun pic par DRX aux faibles angles:** S'il n'y a aucun pic de diffraction aux faibles angles, il est évident qu'aucune mésostructure n'est censée exister. Si la porosité est organisée avec des distances caractéristiques supérieures à 10 nm, il sera difficile de voir l'ordre en DRX. Dans ce cas il faudra faire appel à d'autres techniques de caractérisation.

Nous donnons le diffractogramme de deux échantillons: Si-MCM-48 et NH_2 -Si-MCM-48, pour les deux spectres nous avons remarqué l'apparition d'un pic intense vers 2θ compris entre 1 et 5° indique la présence d'une mésostructure ordonnée et l'indexation (211) dont la valeur de $2\theta = 2.55^\circ$, indique la présence de la phase cubique à un arrangement cubique (Ia3d) selon la littérature [4.5].

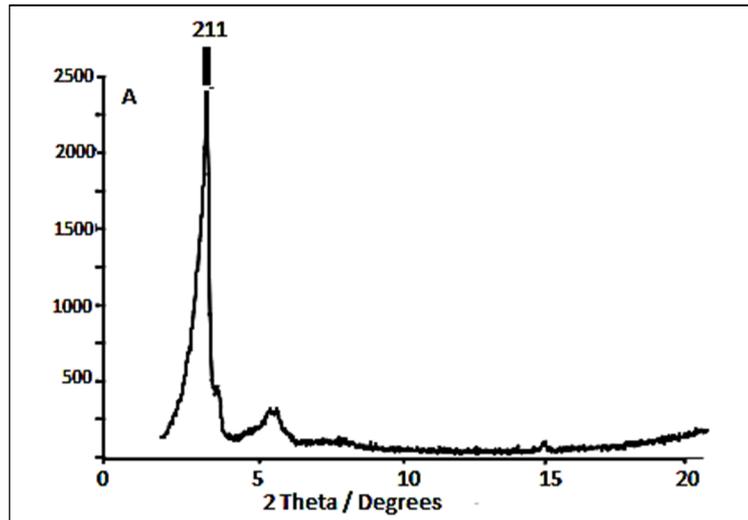


Figure III.7 : Le spectre DRX de Si-MCM-48.

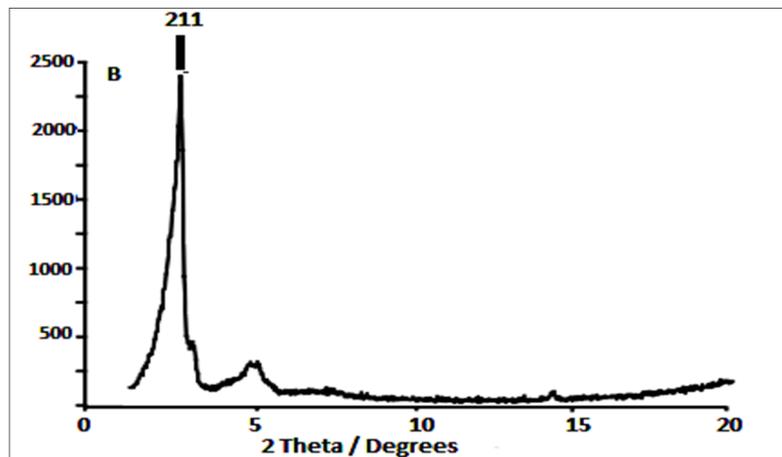


Figure III.8 : Le spectre DRX de NH₂-MCM-48.

■ L'apparition de quatre autres pics moins intenses attribués à la réflexion (220), (321), (420) et (332) avec les pics situés entre $3,2 < 2\theta < 5,45$.

Dans le diffractogramme de matériau NH₂-MCM-48 , nous remarquons :

■ Un glissement de pic vers de angle de diffraction plus faible [6], ceci se traduit par la distance inter-réticulaire plus grande.

Ce glissement est dû à l'effet de gonflage généré par l'amine et le diamètre des pores correspondants à la distance d_{211} est ainsi augmenté.

Pour le spectre Si-MCM-48, $2\theta = 2.55^\circ$ pour le pic majoritaire (211).

D'après la relation du Bragg. On peut calculer la distance inter-réticulaire **d** :

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}$$

On obtient :

$$d_{211}=3.46\text{nm}$$

Le paramètre de la maille a_0 est calculé selon la formule suivante :

$$a_0 = (h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}} * d_{hkl}$$

$$a_0 = (2^2 + 1^2 + 1^2)^{\frac{1}{2}} * d_{211}$$

$$a_0 = (6)^{\frac{1}{2}} * 3.46$$

On trouve :

$$a_0 = 8.47\text{nm}$$

Avec : $\lambda = 0.154\text{nm}$

Pour le diffractogramme de $\text{NH}_2\text{-MCM-48}$:

Le pic au plan (211) qui correspond une valeur de $2\Theta=2.41^\circ$

On peut calculer cette distance inter-réticulaire **d**, on trouve que **$d_{211}= 3.66\text{nm}$** , à partir de cette dernière on peut déduire le paramètre du maille **a_0** , **$a_0=8.96 \text{ nm}$** .

Tableau III.1 : comparaison des données de diffraction de rayon X de MCM-48 et $\text{NH}_2\text{-MCM-48}$

	2Θ	$d_{211}(\text{nm})$	$a_0(\text{nm})$
Si-MCM-48	2.55	3,46	8.47
$\text{NH}_2\text{-MCM-48}$	2.41	3.66	8.96

III.5.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les techniques microscopiques sont devenues essentielles pour l'étude des matériaux, en permettant en particulier de mesurer la taille des cristaux et de déterminer leur morphologie au cours de la cristallisation.

Les images obtenues à l'aide du microscope électronique à balayage (images de 1 et 2), mettent en évidence des particules sphériques pour les matériaux MCM-48 (parent et modifiés).

Les clichés de microscopie électronique à balayage de Si-MCM-48 et NH₂-MCM-48 sont présentés sur les figures (III.9.10)

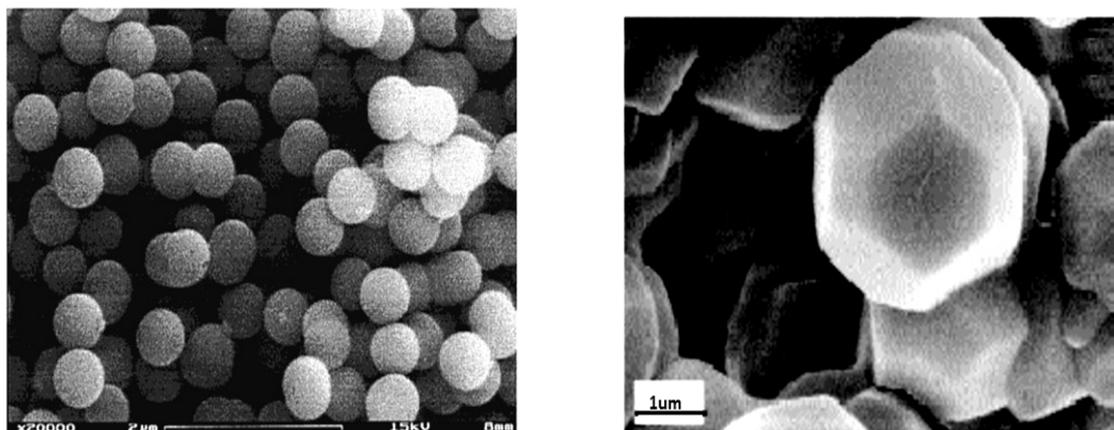


Figure III.9: Image MEB de Si-MCM-48 parent.

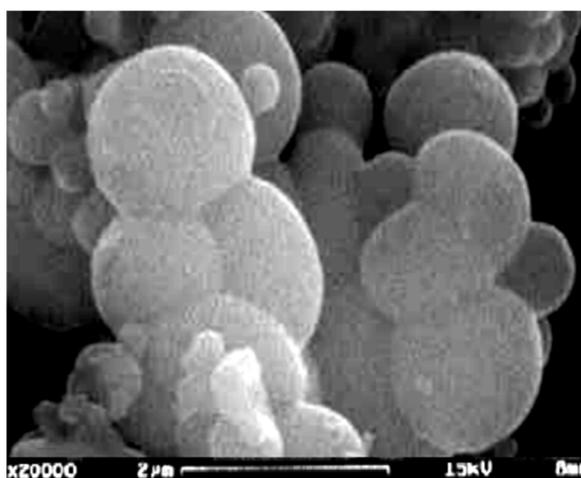


Figure III.10: Image MEB de gonflage des pores de MCM-48

Le DMDDA joue un rôle important dans l'augmentation de la taille des pores de MCM-48.

III.5.3.Spectroscopie Infrarouge

C'est une méthode d'analyse qui permet d'identifier les molécules organique et inorganique à partir leurs fonctions chimiques (déformation, élongation).

Les échantillons sont broyés et pressés sous forme des pastilles de 0.002 g de produit dans 0.2 g de KBr sec, les spectres infrarouges ont été obtenus dans le domaine $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, l'appareil utilisé est un spectrophotomètre **Bruker Vector 22** à transformée de Fourier.

On a réalisé le spectre de matériau à base de silice, On a remarqué des pics caractéristiques qui permettent de déterminer les fonctions importantes des composés Si-MCM-48 et $\text{NH}_2\text{-MCM-48}$.

La figure (III.11) représente le spectre FTIR de MCM-48 parent

La figure (III.12) représente le spectre FTIR de MCM-48 Modifier

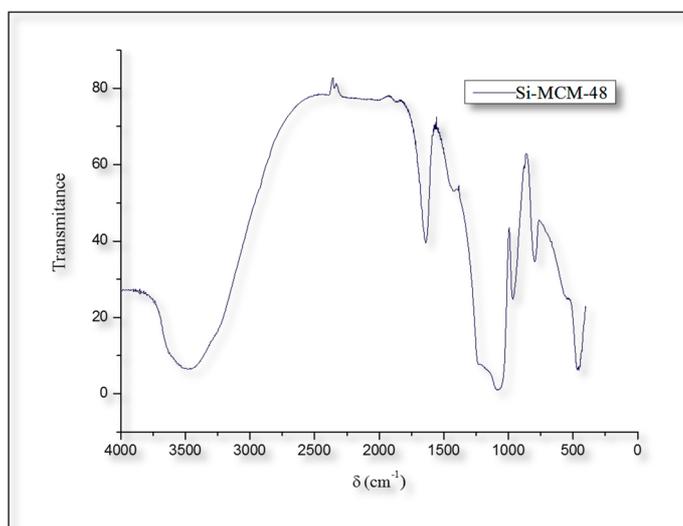


Figure III.11 : Spectres FT-IR de Si-MCM-48.

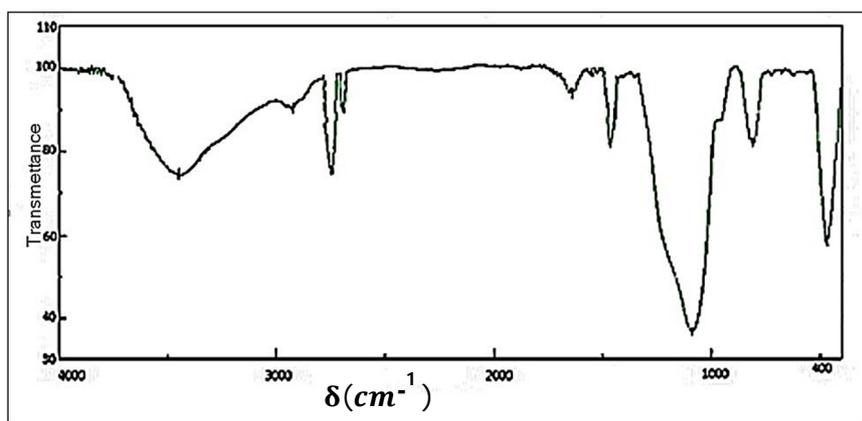


Figure III.12 : Spectres FT-IR de $\text{NH}_2\text{-MCM-48}$.

Interprétation IR

Sur le spectre de MCM-48 parent, on peut observer :

▀ **Entre 2600 - 3700 cm^{-1}**

Large bande entre **3300 – 3600 cm^{-1}** , caractéristique de l'élongation de la liaison O-H, de l'eau et des groupes silanols de la surface.

▀ **Entre 1350 - 1850 cm^{-1}**

Bande vers **1650 cm^{-1}** , caractéristique de la déformation hors du plan de la molécule d'eau.

Bandes vers **1500 cm^{-1}** , caractéristiques de la déformation de la liaison C- H des groupements CH_2 et CH_3 du tensioactif.

▀ **Entre 850 - 1350 cm^{-1}**

Large bande entre **950 et 1300 cm^{-1}** , caractéristique de l'élongation asymétrique de la liaison Si-O des entités tétraédriques SiO_4 .

▀ **Entre 400 - 850 cm^{-1}**

Bande vers **800 cm^{-1}** , caractéristique de l'élongation asymétrique des liaisons Si-O des entités tétraédriques SiO_4 .

Bande vers **450 cm^{-1}** , caractéristique de la déformation d'angle de valence O-Si-O des entités tétraédriques SiO_4 .

Pour Le spectre de NH_2 -MCM-48 donne les mêmes bandes que celles observées pour le matériau parent, avec d'autres nouvelles:

▀ **Entre 2725 - 2830 cm^{-1}**

Deux bandes caractéristiques de l'élongation de la liaison NH_2 des groupements amines..

▀ **Entre 1400 -1500 cm^{-1}**

Une bande située aux environs de **1500 cm^{-1}** caractéristique des vibrations de déformation N-H.

La présence du pic caractéristique de la vibration C-N est normalement observée entre **1100-1200 cm^{-1}** .

Conclusion

Dans ce chapitre, la synthèses de matériau mésoporeux à base de silice (Si-MCM-48) . Le matériau aminé est préparé en post-synthèse par addition d'une émulsion (H_2O + amine) au matériau parent (MCM-48).

Les résultats ont été confirmés à la caractérisation des différents matériaux. Les résultats de la diffraction de rayons X ont montré que le matériau parent obtenu est stable et la modification de ce matériau par le DMDDA n'a pas altéré sa structure de base. La spectroscopie IRTF confirme l'incorporation des différentes amines à l'intérieur des pores des matériaux. Elle montre, en effet, l'apparition de nouvelle bande d'absorption dans les matériaux aminés attribuées aux groupements NH_2 et NH . Et pour microscopie à balayage électronique ont montré que la taille nanométrique de NH_2 -MCM-48 est très importante par rapport à celle obtenue par Si-MCM-48 parent.

- [1] : thèse de BENHAMOU ABDELLEH, l'université des sciences et de la technologie d'Oran, **2010**.
- [2]:F.Kleitz ,W.Schmidt,Schüth, Microporous and Mesoporous Materials 65 , 1,**2003**
- [3]:A. Montes,E. Cosenza,G. Giannetto,E.Urquieta, R.AdeMelo, N.S.Gnep, M.Guisnet,Stud in Surf Sci and Catal117, 237,**1998**
- [4]:S. A. Dean; J. M. Tobin,Resour. Conserv.Recycl. 27, 151-156, **1999**
- [5]:A. Jentys; N. H. Pharm; H. Vinck,J. Chem. Soc. Faraday Trans. 92, 3287- 3291 ,**1996**
- [6]: R. Saad; S. Hamoudi; K. Belkacemi,,J. Porous. Mater.15, 315–323, **2008**

Conclusion générale

Conclusion générale et perspectives

Ce travail du master a consisté dans un premier temps à synthétiser un matériau de type M41S de forme cubique (MCM-48) par le mécanisme de « texturation par cristaux liquides » à partir d'une source de silice (TEOS) et d'un agent tensioactif (CTAB). Dans un deuxième temps, on a pu augmenter la taille des pores et la surface spécifique de ce matériau par l'incorporation en post-synthèse d'agents gonflants (amines à longue chaîne carbonée).

La calcination permet de obtenir un matériau avec des tailles de pores et des surfaces encore plus grandes que celles de matériau de départ (matériaux parents).

Les résultats expérimentaux ont été confirmés par différentes techniques de caractérisation .

La diffraction des rayons X : montre que le matériau parent obtenu est stable et la modification de ce dernier par l'amine n'a pas altéré sa structure de base. (Les mêmes indexations sont obtenues avec la même intensité, seulement un déplacement de 2θ a été observé au niveau de $\text{NH}_2\text{-Si-MCM-48}$)

Pour l'analyse obtenue par microscopie à balayage électronique : montre que la taille nanométrique de $\text{NH}_2\text{-Si-MCM-48}$ est très importante par rapport à celle obtenue par Si-MCM-48 parent.

En fin, La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier : confirme l'incorporation l'amine à l'intérieure des pores de matériau. Elle montre, on effet, l'apparition des deux nouvelles bandes d'adsorption dans le matériau aminé attribuée aux groupements NH_2 et NH .

Les matériaux mésoporeux tels que parents ou modifiés prouvent beaucoup d'intérêt dans l'adsorption des polluants organiques et inorganiques. Au final, cette étude se voulait une source d'informations sur le gonflage des matériaux mésoporeux. Plusieurs données de caractérisation ont été générées mais la complexité des moyens, laisse la voie à une poursuite des travaux.

▀ Des tests d'adsorption de quelques polluants organiques et inorganiques persistant dans les surfaces aquatiques. Afin d'envisager quelques applications réelles sur des effluents industriels variés.

▀ Essayer de synthétiser un matériau mixte qui aura des caractéristiques telles qu'il peut être utilisé comme adsorbant pour les différents micropolluants organiques et inorganiques.

▀ Tester d'autres matériaux mésoporeux type SBA-15, HMM, MSU...

Résumé :

Ce travail avait pour objectif, d'étude comparative entre un matériau mésoporeux à base de silice et un autre modifié. Il marque deux volets. Un s'est gouverné par les informations bibliographiques : D'écrire toutes les voies de synthèse, les méthodes de modification, les applications, et leurs techniques de caractérisation.

Tandis que, dans le deuxième volet nous sommes intéressés à la synthèse d'un matériau mésoporeux de type M41S de forme cubique (MCM-48) par le mécanisme de «texturation par cristaux liquide» à partir d'une source de silice (TEOS) et d'un agent tension actif (CTAB). Puis on a pu augmenter la taille des pores par l'addition d'agent gonflant (DMDDA). Suivi par nombreuses techniques de caractérisation : DRX, IRTF, et MEB.

Mots clés : Matériau mésoporeux, MCM-48, Tensioactif, Cristaux liquides Template, Sol gel.

Abstract

This work aimed at a comparative study between a mesoporous material based on silica and another modified. It marks two parts. One has been governed by bibliographic information: To write down all synthetic routes, modification methods, applications, and their characterization techniques.

While, in the second part, we are interested in the synthesis of a cubic-shaped M41S mesoporous material (MCM-48) by the "liquid crystal texturing" mechanism from a silica source (TEOS) and an tamplate surfactant (CTAB). The pore size could then be increased by the addition of swelling agent (DMDDA). Followed by numerous characterization techniques: DRX, IRTF, and SEM.

Key words: Matériau mésoporeux, MCM-48, surfactant, liquid cristal tamplating, Sol- gel.

ملخص

هدف هذا العمل إلى دراسة مقارنة بين مادة مسامية تعتمد على السيليكا وأخرى معدلة. و يحتوي هذا العمل على جزئين. الأول يتضمن المعلومات النظرية لكتابة جميع الطرق التجريبية ، وطرق التعديل ، والتطبيقات ، وتقنيات توصيفها.

بينما ، في الجزء الثاني ، نحن مهتمون بتشكيل مادة mésoporeux M41S على شكل مكعب (MCM-48) بواسطة آلية "تركيب الكريستال السائل" من مصدر السيليكا (TEOS) و عامل الجهد النشط (CTAB). يمكن بعد ذلك زيادة حجم المسام عن طريق إضافة عامل التورم (DMDDA). يتبعه العديد من تقنيات التوصيف: DRX و IRTF و MEB

الكلمات المفتاحية : مادة mésoporeux ، عامل الجهد النشط، تركيب الكريستال السائل، solgel .