



THÈSE

En vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat

Présenté par : LAAZ IMENE

Intitulé

« Synthèses et Modifications des Matériaux Mésoporeux : Application à l'Adsorption des Colorants ».

Faculté **Chimie**
Département **Chimie Organique Industrielle**
Domaine **Sciences et Technologies**
Filière **Génie des Procédés**
Intitulé de la Formation **Gestion des Déchets et Pollution des Ecosystèmes**

Devant le Jury Composé de :

<i>Membres de Jury</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Domiciliation</i>
M. HADJEL Mohamed	<i>Prof</i>	Président	USTO-MB
M. BENHAMOU Abdellah	<i>Docteur</i>	Encadrant	USTO-MB
M. BLIN Jean Luc	<i>Prof</i>	Co-Encadrant	U. Lorraine - France
M. BENTOUAMI Abdelhadi	<i>Prof</i>		U. A. BENBADIS MOSTAGANEM
		Examineurs	
M. MORSLI Amine	<i>Docteur</i>		USTO-MB
M. HASNAOUI Abdelkrim	<i>Prof</i>	Membre invité	U. A. BENBELA__Oran 1

Année universitaire : 2016/2017

AVANT-PROPOS

قال رسول الله صلى الله عليه و سلم من سلك طريقا يبتغي به علما يسر الله له
طريقا الى الجنة

Le Prophète Mohamed, que Dieu bénisse, a dit : Celui qui mène un chemin pour le savoir, Dieu lui facilite un chemin pour le Paradis

Ce manuscrit de thèse est le résultat d'un travail de recherche de quatre ans et quelques mois. Il n'aurait jamais pu voir le jour sans la présence, la collaboration, l'aide ou encore les conseils d'un grand nombre de personnes.

Ce travail a été réalisé au sein des Laboratoires : « Physico-Chimie des Matériaux, Catalyse et Environnement, de la faculté de Chimie de l'université des Sciences et de Technologie M. Boudiaf d'Oran » et « Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes, Unité Mixte de Recherche n° 7565 du CNRS et de la Faculté des Sciences et Techniques UHP de Nancy »

Je tiens en premier lieu à remercier tout particulièrement M. Jean-Luc BLIN et Mme Marie-José STEBE, pour m'avoir accueilli dans leur équipe, ainsi d'avoir accepté de codiriger ce travail ce qui a permis d'étoffer cette étude et d'interpréter les résultats les plus probants.

Je tiens également à leur exprimer ma gratitude pour leur disponibilité, leur suivi, leur soutien, leur persévérance au quotidien et leur conseil judicieux tout au long de mon séjour en France ont été essentielles pour l'avancement et l'aboutissement de ce travail.

J'exprime aussi ma gratitude à madame Marie José STEBE pour son aide dans la rédaction de cette thèse.

Je suis particulièrement reconnaissante à Monsieur Z. DERRICHE, ex directeur du : « Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux, Catalyse et Environnement, de la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de Technologie M. Boudiaf d'Oran », de m'avoir gentiment accueilli parmi son équipe. Je le remercie d'avoir cru à mon projet et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires pour le mener, je regrette son départ à la retraite.

Que Mr BENHAMOU A., Maître de Conférences à la faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie M. Boudiaf d'Oran, trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance. Ses encouragements, mais aussi ses critiques, ont largement contribué à l'aboutissement de cette thèse. A travers ces quelques années, j'ai pu apprécier le directeur de thèse tout autant que la personne.

J'exprime ma profonde gratitude à M. M. HADJEL, Professeur au Département de Chimie Organique Industrielle de la Faculté de Chimie à l'Université des Sciences et de la Technologie M. Boudiaf d'Oran, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette Thèse, veuillez trouver ici l'expression de mes sincères remerciements.

Je tiens également à remercier les professeurs Abdelhadi BENTOUAMI de l'Université A. BENBADIS de Mostaganem et Abdelkrim HASNAOUI de l'Université A. Benbella Oran¹, et Docteur Amine MORSLI Maître de Conférence au Département de Génie Chimique de la Faculté de Chimie à l'Université des Sciences et de la Technologie M. Boudiaf d'Oran, pour avoir accepté d'en être les examinateurs, qu'ils trouvent ici ma profonde reconnaissance et toute ma gratitude. Je suis sûre que leurs critiques et commentaires ne feront qu'enrichir ce modeste travail.

Durant ce travail, différentes techniques d'analyses ont été utilisées. Je tiens donc à remercier les personnes qui m'ont permis d'avoir accès à ces appareils et pour leurs conseils avisés.

Tout d'abord, Je tiens à remercier Mélanie Emo, Ingénieur d'Etudes et responsable de l'appareil de diffraction des rayons X aux petits angles, pour l'analyse des nombreux matériaux avec un grand soin durant toute la période de mes stages.

La réalisation de la thèse est une expérience enrichissante et pleine de découvertes, mais parfois difficile. Mes pensées vont donc à l'ensemble des anciens et actuels membres de l'équipe, en particulier à Philipe et Issam. Je suis reconnaissante à leur gentillesse qu'ils m'ont témoignée au quotidien et pour avoir su maintenir une bonne entente au sein de l'équipe, ainsi à leur aide dans mes expériences au laboratoire surtout à Philipe Riachy qui m'a beaucoup aidé dans mon travail de thèse.

Pour terminer, je tiens à remercier chaleureusement toute ma famille et mes amis pour leur soutien durant les années de thèse. Je tiens à témoigner ici ma vive reconnaissance à mes parents, ma sœur et mon frère qui m'ont soutenue et encouragée tout au long de ces 5 années. Merci beaucoup pour leur aide, pour tout le réconfort qu'ils ont su m'apporter sans relâche. Enfin, je souhaiterais dédier ce manuscrit à la mémoire de mon grand-père.

Liste des abréviations :

a₀ : Paramètre de maille

APTES : 3-aminopropyl-triéthoxysilane

ATG : Analyse thermogravimétrie

BET : Méthode Brunauer, Emmet, Teller

CMC : concentration micellaire critique

CTABr : Bromure de cetyltriméthylammonium (C₁₆H₃₃N(CH₃)Br)

CTM: Cooperative Templating Mechanism

d₁₀ : Distance de Bragg

DRX : Diffraction des rayons X

DTG : Différentielle thermogravimétrie

EtOH : Ethanol

FSN : Nonionic Fluorinated Surfactant

H1, H2 : phases hexagonales directe et inverse

H₂SO₄ : Acide sulfurique

HCl: Acide chlorhydrique

HLB : Balance Hydrophilie Lipophile

HMS : Hexagonal Mesoporous Silica

HOM: Highly Ordered Silica Monoliths

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

IUPAC : l'Union International de Chimie pure et Appliquée

K : Constante de vitesse de réaction (min⁻¹)

K⁺ : Potassium

KIT-1 : Korea Advanced Institute of Science et de la technologie

L₁ : Phase micellaire directe

L₂ : Phase micellaire inverse

L_3 : Phase micellaire éponge

LCT: Liquid Crystal Templating

$L\alpha$: Phases lamellaire

M : Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

MCM : Mobil Composition of Matter

MEB : Microscopie électronique à balayage

MET : Microscopie électronique de transmission

MSU : Michigan State University

Na^+ : Cation sodium

NaOH : Hydroxyde de sodium ou soude

\varnothing : diamètre des pores (nm)

P/P0 : Pression relative

P123 : Pluronic tribloc (EO20PO70EO20)

PMOS : Organosilicates mésoporeux périodiques

R' : Rapport molaire tensioactif/précurseur

R^2 : Coefficient de corrélation

$\text{R}^{\text{F}}_8(\text{EO})_9$: Tensioactif fluoré non ionique de formule $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_9\text{OH}$

RMN : Résonance magnétique nucléaire à l'état solide

SAXS : Diffusion des rayons X aux petits angles

SBA : Santa Barbara Amorphous

SBET : surface spécifique

SMO : Systèmes Moléculaires Organisés

SPX : Spectroscopie photoélectronique des rayons X

T : température $^{\circ}\text{C}$

t : Temps en minutes (min), heures (h) ou j (jours)

$t^{1/2}$: Temps de demi-réaction (min)

TA : Tensioactif

TEOS : Tétraéthoxysilane

TMOS : Tétraméthoxysilane

UV-Vis : UV-visible

V_p : Volume poreux ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)

λ : Longueur d'onde (en nanomètre, nm)

Listes des figures :

Figure I.1 : Représentation schématique d'une molécule de tensioactif	7
Figure I.2 : différents type des tensioactifs	8
Figure I.3 : Structures chimiques de quelques tensioactifs anioniques	8
Figure I.4 : Structures chimiques de quelques tensioactifs cationiques	9
Figure I.5 : Structures chimiques de quelques tensioactifs zwitterioniques ou amphotère	10
Figure I.6 : Structures chimiques de quelques tensioactifs non ioniques	11
Figure I.7 : Représentation schématique des micelles directes L1 sphérique (a), cylindrique	12
Figure I.8 : Phases obtenues en fonction de la courbure des systèmes moléculaires organisés	13
Figure I.9 : Représentation schématique d'une phase lamellaire lyotrope, $L\alpha$.	13
Figure I.10 : Représentation schématique de phases hexagonales lyotropes : a) directe H1 et b) inverse H2.	14
Figure I.11 : Représentation schématique de phases cubiques lyotropes : a) phase cubique bicontinue $Ia3d$ et b) phase cubique micellaire $Pm3n$.	15
Figure I.12 : le comportement de molécules tensioactives dans une solution aqueuse.	15
Figure I.13 : Vu schématique de la porosité d'un composé poreux.	17
Figure I.14 : présente les trois catégories avec un exemple de solides poreux accompagné de leur distribution en taille de pore.	17
Figure I.15 : Représentation des matériaux mésoporeux organisés selon un système (a) hexagonale, cubique (b), lamellaire (c) et vermiforme (d).	19
Figure I.16 : Représentation les différents arrangements des matériaux mésoporeux de la famille des M41S.	19
Figure I.17 : Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM.	21

Figure I.18 : Structure vermiforme de type HMS ou MSU	22
Figure I.19 : Mécanisme transcriptif LCT.	23
Figure I.20 : Fonctionnalisation des silanols de surface par post-greffage	30
Figure I.21 : Fonctionnalisation par co-condensation	31
Figure I.22 : Fonctionnalisation de type PMOS	32
Figure I.23 : Schéma illustrant la loi de Bragg	36
Figure II.1 : Montage SAXS	53
Figure II.2 : Schéma et diffractogramme d'un matériau présentant une structure hexagonale (SBA-15)	54
Figure II.3 : Schéma et diffractogramme d'un matériau présentant une structure vermiforme.	55
Figure II.4 : Classification BDDT des isothermes d'adsorption-désorption selon IUPAC	57
Figure III.1 : Les grandes catégories d'isothermes d'adsorption en solution diluée	70
Figure IV.1 : Spectres SAXS des matériaux mésoporeux SBA-15 et SBA-15-APTES	81
Figure IV.2 : Spectres SAXS des matériaux mésoporeux SBA-15 calciné et SBA-15 calciné-APTES	82
Figure IV.3 : Spectres SAXS des matériaux préparés à partir du mélange $R^F_8(EO)_9/P123$ préparé selon le mécanisme CTM	82
Figure IV.4 : Spectre SAXS du matériau obtenu à partir du système $R^F_8(EO)_9$ /eau avec une concentration de 62,5% en poids de tensioactif selon le mécanisme LCT.	83
Figure IV.5 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote et distribution de la taille des pores du matériau SBA-15	84
Figure IV.6 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote et distribution de la taille des pores du matériau modifié SBA-15-APTES	85
Figure IV.7 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote et distribution de la taille des pores du matériau calciné SBA-15 calciné	85

Figure IV.8 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et distribution de la taille des pores du matériau calciné modifier SBA-15-calciné-APTES	86
Figure IV.9 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote et distribution de la taille des pores du matériau à double mésoporosité $R^F_8(EO)_9/P123$ obtenu par le mécanisme CTM.	87
Figure IV.10 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote et distribution de la taille des pores du matériau préparé à partir du système $R^F_8(EO)_9$ /eau par LCT.	87
Figure IV.11 : Spectres infrarouge des matériaux SBA-15 (A) et SBA-15 fonctionnalisé (B).	89
Figure IV.12 : Spectres infrarouge des matériaux SBA-15 calciné (A) et SBA-15 calciné fonctionnalisé (B).	89
Figure IV.13 : Spectre infrarouge du matériau à double mésoporosité $R^F_8(EO)_9/P123$.	90
Figure IV.14 : Spectre infrarouge du matériau préparé à partir du tensioactif fluoré $R^F_8(EO)_9$.	90
Figure IV.15 : Clichés MEB de SBA-15	91
Figure IV.16 : Clichés MEB du matériau à double mésoporosité	91
Figure IV.17 : Clichés MET du SBA-15 (A) du SBA-15 Calciné (B) et du SBA-15-APTES (C)	92
Figure IV.18 : Clichés MET du matériau à double mésoporosité $R^F_8(EO)_9/P123$ (A) et $R^F_8(EO)_9$ (B)	93
Figure IV.19 : Analyse thermogravimétrique des matériaux mésoporeux synthétisés (a) variation de la masse, (b) dérivé de la variation de la masse.	95

Figure V.1: Spectres d'absorption du Rouge Congo dans le visible à différents pH à une concentration de 20 mg/l.	102
Figure V.2: Spectres d'absorption du Vert Brillant dans le visible à différents pH à une concentration de 14 mg/l.	103
Figure V.3 : Les quantités de Rouge Congo adsorbés retenus sur les différents matériaux synthétisés	104
Figure V.4 : Adsorption du Vert Brillant sur les différents matériaux synthétisés	105
Figure V.5 : Cinétique d'adsorption du Rouge Congo (A) et du Vert Brillant (B) pour SBA-15 à différents pH.	107
Figure V.6 : Cinétique d'adsorption du Rouge Congo (A) et du Vert Brillant (B) pour le Matériau à double mésoporosité à différents pH.	108
Figure V.7 : Modèle du pseudo-premier ordre : adsorption du Rouge Congo (A) et du Vert Brillant (B) sur SBA-15 à différents pH.	109
Figure V.8 : Modèle du pseudo-premier ordre : adsorption du Rouge Congo (A) et du Vert Brillant (B) sur le Matériau à double mésoporosité à différents pH.	110
Figure V.9 : Modèle du pseudo-second ordre : adsorption du Rouge Congo (A) et du Vert Brillant (B) par SBA-15 à différents pH.	111
Figure V.10 : Modèle du pseudo-second ordre : adsorption du Rouge Congo (A) et du Vert Brillant (B) par le Matériau à double mésoporosité à différents pH.	112
Figure V.11 : Modèle de diffusion intra-particulaire : adsorption du Rouge Congo (A) et du Vert Brillant (B) sur le SBA-15 à différents pH.	113
Figure V.12 : Modèle de diffusion intra-particulaire : adsorption du Rouge Congo (A) et du Vert Brillant (B) sur le Matériau à double mésoporosité P123/R ^F ₈ (EO) ₉ à différents pH.	114
Figure V.13 : Cinétique d'adsorption du Rouge Congo (A) et du Vert Brillant (B) sur la SBA-15-APTES à différents PH.	116

-
- Figure V.14** : Modèle du pseudo-premier ordre : cinétique d'adsorption du Rouge Congo (A) et du Vert Brillant (B) sur la SBA-15-APTES à différents pH. 117
- Figure V.15** : Modèle du pseudo-second ordre appliquée à la cinétique d'adsorption du Rouge Congo sur la SBA-15-APTES à différents pH. 118
- Figure V.16** : modèle de diffusion intra-particulaire : cinétique d'adsorption du Rouge Congo (A) et Vert Brillant (B) sur la SBA-15-APTES à différents pH. 119
- Figure V.17** : Modélisation des isothermes d'adsorption du Rouge Congo (A) et du Vert Brillant (B) sur SBA-15 à différents pH. 125
- Figure V.18** : Modélisation des isothermes d'adsorption du Rouge Congo (A) et du Vert Brillant (B) sur le Matériau à double mésoporosité à différents pH. 125
- Figure V.19** : isotherme d'adsorption à pH 10 du vert brillant sur SBA-15 et sur le matériau à double mésoporosité. 127
- Figure V.20** : Modélisation des isothermes d'adsorption du Rouge Congo (A) et du Vert Brillant (B) sur la silice SBA-15 fonctionnalisée à différents pH. 127
- Figure V.21** : Evolution du paramètre d'équilibre en fonction de la concentration initiale du Rouge Congo (A) et du Vert Brillant (B) sur SBA-15 à différents pH. 130
- Figure V.22** : Evolution du paramètre d'équilibre en fonction de la concentration initiale du Rouge Congo (A) et du Vert Brillant (B) sur le Matériau à double mésoporosité à différents pH. 131

Figure V.23 : Evolution du paramètre d'équilibre en fonction de la concentration initiale du Rouge Congo (A) et du Vert Brillant (B) sur la silice SBA-15 fonctionnalisée à différents pH. 132

Liste des tableaux :

Tableau I.1 : Exemples de matériaux préparés faisant intervenir différents types d'interactions tensioactif/précurseur inorganiques	25
Tableau II.1 : les réactifs nécessaires pour la préparation des matériaux mésoporeux silicatés	50
Tableau IV.1 : les données de l'adsorption-désorption d'azote à 77K des matériaux utilisés dans ce travail surface spécifique (BET), volume poreux (V _p) et le diamètre de pore (Ø)	88
Tableau IV.2 : données d'analyse thermogravimétrique pour les différents matériaux.	95
Tableau V.1 : Paramètres du modèle pseudo premier ordre et pseudo second ordre appliqué à l'adsorption du Rouge Congo sur les différents matériaux à différents pH.	120
Tableau V.2 : Paramètres du modèle pseudo premier ordre et pseudo second ordre appliqué à l'adsorption du Vert Brillant sur les différents matériaux à différents pH.	121
Tableau V.3 : Valeurs des paramètres de Langmuir, Freundlich et Sips pour le rouge Congo et le vert brillant adsorbé sur le SBA-15 et sur le matériau à double mésoporosité à différents pH.	128
Tableau V.4 : Valeurs des paramètres de Langmuir et Freundlich pour le rouge Congo et le vert brillant adsorbé sur la SBA-15 fonctionnalisée à différents pH.	129
Tableau V.5 : capacité maximale d'adsorption du rouge Congo et du vert brillant sur divers adsorbants.	133

Sommaire

Avant-propos

Liste des abréviations

Liste des figures et tableaux

Introduction générale :	1
Chapitre I. Généralités et étude bibliographique :	5
I.1. Systèmes à base de tensioactifs :	7
I.1.1. Définition des tensioactifs :	7
I.1.2. Les différents types de tensioactif :	7
I.1.2.1. Les tensioactifs anioniques	8
I.1.2.2. Les tensioactifs cationiques	9
I.1.2.3. Les tensioactifs zwitterioniques ou amphotère :	9
I.1.2.4. Les tensioactifs non ioniques :	10
I.1.3. Structure des différents systèmes moléculaires organisés (SMO) :	11
1) La phase lamellaire	13
2) La phase hexagonale	14
3) La phase cubique	14
I.1.4. Comportement des phases des tensioactifs dans l'eau :	15
I.2. Les matériaux poreux :	16
I.2.1. Généralité	16
I.2.2. Historique des matériaux mésoporeux :	17
I.2.3. Silices mésoporeuses	18
I.2.4. Synthèse des matériaux mésoporeux :	19
I.2.4.1. Mécanisme de formation :	20

I.2.4.2. Nature de l'interaction organique/inorganique :.....	24
I.2.4.3. Modifications des propriétés texturales :.....	26
I.2.4.4. Extraction du tensioactif :.....	27
I.2.5. Fonctionnalisation des silices mésostructurées :.....	28
I.2.5.1. Matériaux composites :.....	29
I.2.5.2. Matériaux hybrides.....	29
I.2.5.2.1. Greffage post-synthèse.....	29
I.2.5.2.2. Co-condensation :.....	30
I.2.5.2.3. Organosilicates mésoporeux périodiques (PMOS) :.....	31
I.3. La Caractérisation :.....	33
I.3.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF):.....	33
I.3.2. Résonance magnétique nucléaire à l'état solide RMN (^{13}C et ^{29}Si):.....	33
I.3.3. Analyses thermogravimétriques :.....	34
I.3.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) :.....	34
I.3.5. Microscopie électronique à Transmission (MET) :.....	35
I.3.6. Diffraction des rayons X (DRX) :.....	35
I.3.7. Diffusion-diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) :.....	36
I.3.8. Isothermes d'adsorption-désorption de diazote :.....	37
I.3.9. Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV) :.....	37
I.3.10. Spectroscopie photoélectronique des rayons X (SPX) :.....	37
I.4. Applications des Matériaux Mésoporeux :.....	37
Conclusion :.....	40
Références:.....	41
Chapitre II Préparation des Matériaux et Techniques Expérimentales de Caractérisation.....	47
II.1. Réactifs :.....	49
II.2. Synthèses des matériaux mésoporeux :.....	51
II.2.1. Mode opératoire.....	51

1) Matériaux SBA-15	51
2) Matériau mésoporeux bimodal :	51
3) Matériaux mésoporeux FSN :	51
4) Fonctionnalisation du matériau mésoporeux SBA-15 :	52
5) Calcination du SBA-15	52
II.3. Technique de caractérisation	52
II.3.1. Diffusion-diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) :	52
II.3.2. Adsorption/désorption d'azote :	55
II.3.3. Spectroscopie Infrarouge par transformée de Fourier :	59
II.3.4. Analyse thermogravimétrique (ATD/TG) :	59
II.3.5. Microscopie électronique :	60
II.3.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) :	60
II.3.5.2. Microscopie électronique en transmission (MET) :	61
Conclusion :	61
Références:	62
Chapitre III phénomène d'adsorption :	63
III. Application à l'adsorption :	65
III.1. Type d'adsorption :	65
III.2. Facteur influençant l'équilibre d'adsorption :	65
III.2.1. Taille des pores :	65
III.2.2. Surface spécifique :	65
III.2.3. Nature de l'adsorbat :	66
III.2.4. Nature de l'adsorbant :	66
III.2.5. La température :	66
III.2.6. Effet du temps de contact :	66
III.2.7. Influence de la concentration initiale de la solution :	66
III.2.8. Effet du pH :	66

III.3. choix des polluants :.....	67
III.4. Préparation des solutions :.....	68
III.5. Méthode de dosage des colorants en solution :.....	68
III.5.1. Quantification des colorants avants et après adsorption :.....	68
III.5.2. Principe de la spectrophotométrie UV-visible :.....	68
III.6. Isotherme d'adsorption en système batch :.....	69
III.6.1. Classification des isothermes d'adsorption :.....	70
III.7. Modèle d'isotherme :.....	70
III.7.1. Isotherme de Langmuir :.....	71
III.7.2. Isotherme de Freundlich :.....	71
III.7.3. Isotherme de Sips (Langmuir-Freundlich) :.....	72
III.8. Modélisation de la cinétique d'adsorption :.....	72
III.8.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre (Lagergreen) :.....	73
III.8.2. Modèle cinétique de pseudo second ordre :.....	73
III.8.3. Modèle de diffusion intra-particulaire :.....	74
Conclusion :.....	74
Références :.....	75
Chapitre IV caractérisation des matériaux synthétisés	76
Chapitre IV caractérisation des matériaux synthétisés	77
IV.1. Diffusion-diffraction des rayons X aux petits angles – SAXS :.....	81
IV.2. Isotherme d'adsorption-désorption d'azote :.....	83
IV.3. Spectroscopie Infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) :.....	88
IV.4. Microscopie électronique à balayage (MEB):.....	91
IV.5. Microscopie électronique à transmission (MET):.....	92
IV.6. Analyse thermiques (ATD/ATG) :.....	93
Conclusion :.....	96
Références :.....	97

Chapitre V Adsorption des colorants sur les matériaux mésoporeux synthétisés	100
V. 1 Adsorption des colorants sur les différents matériaux	102
V.1.1. Préparation et analyse des échantillons	102
V.1.2. Adsorption des colorants sur les différents matériaux synthétisés	103
V.2. Cinétique d'adsorption.....	105
V.2.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre :	108
V.2.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre :	110
V.2.3. Modèle de diffusion intra-particulaire :	112
V.2.4. Effet de la modification de surface des silices :	114
V.3. Etude Isotherme d'adsorption	121
Conclusion	134
Références :	135
Conclusion générale et perspectives :	137
Résumé	

INTRODUCTION GENERALE

Actuellement, les activités industrielles présentent une source de pollution très importante, qui peut constituer une menace sérieuse pour la santé humaine et son environnement. Citons en particuliers la pollution de l'eau puisque, elle est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes. Parmi les différents polluants on peut citer les détergents, les métaux (Cuivre, Zinc, Plomb, Cadmium), les engrais, les composés organique volatils (COV), composés halogénés organiques (CHOS), et les colorants.

Les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que le domaine automobile, chimique, la papeterie et plus particulièrement le secteur de textile. La présence de matières colorantes dans les rejets textiles présente un véritable danger pour l'environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité [1,2]. La plupart de ces colorants utilisés dans les procédés de teinture sont évacués avec les effluents liquides qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable. Parmi ces colorants, beaucoup sont toxiques. Par exemple, les colorants azoïques, les plus importants et fréquemment utilisés pour la colorisation dans les industries textiles, mettent en danger la santé humaine en raison soit des effets toxiques ou mutagènes et cancérigènes [3]. Ils sont très stables en raison de leurs structures aromatiques complexes, d'où la difficulté à les dégrader.

Le Rouge Congo (**CR**) est un exemple typique et le premier colorant synthétique de colorants azoïques anioniques, qui est synthétisé par couplage de benzidine tetrazotisé avec deux molécules d'acide naphthionique. En outre, l'inhalation répétée du Vert Brillant (**VB**) colorant cationique peut causer de nombreux troubles, comme le système nerveux et le foie endommagés ou d'autres complications comme la thyroïde. Les deux colorants sont dangereux lorsqu'ils sont en contact physique, ils peuvent également provoquer une dermatite allergique et une irritation de la peau et les yeux [4]. Aussi, la pénétration de la lumière réduite par des colorants affecte également la photosynthèse dans les milieux

aquatiques, ce qui est un autre aspect de la pollution des colorants. En raison, de leur toxicité pour la santé humaine, de nombreuses méthodes de traitement ont été appliquées pour enrayer ces polluants présents dans les eaux usées industrielles, telle que la filtration, la séparation par gravitation, la flottation, la décomposition enzymatique et la photocatalyse ont été mis au point [5-7]. Cependant, en raison de la stabilité thermique et optique des colorants et leur faible biodégradabilité, l'adsorption est l'une des méthodes les plus efficaces et économique avec les avantages d'une haute efficacité de traitement [5] et différents types d'adsorbants ont été conçus (bentonite, sciure de bois, zéolite et le charbon actif), en particulier pour l'adsorption du Rouge Congo et du Vert Brillant [8-12], Toutefois, les principaux inconvénients de ces adsorbants sont leur faible capacité d'élimination.

Au cours de ces dernières années, de nombreux chercheurs ont porté une grande attention sur la synthèse des matériaux mésoporeux [13-15] tels que les MCM (Mobil Cristalline), SBA (Santa Barbara), MSU (Michigan State University), qui ont donnés des résultats très encourageants pour l'adsorption des colorants.

Les silices mésoporeuses organisées (SMO) sont souvent synthétisées selon le mécanisme d'auto-assemblage coopératif ou CTM (Cooperative Templating Mecanism), dont le principe consiste à faire polycondenser un précurseur inorganique (SiO_4^-) autour de micelles de tensioactifs en solution aqueuse. Selon la nature du tensioactif (ionique ou non ionique) utilisé et du milieu réactionnel (acide ou basique) dans lequel la synthèse a lieu, différentes familles de matériaux (M41S, SBA-n, HMS, MSU...) peuvent être obtenues. Une autre voie pour préparer des matériaux organisés à base de silice consiste à la polymérisation directement cette fois-ci autour de cristaux liquides, dans ce cas, la concentration en agent tensioactif doit être plus élevée et la structure des matériaux récupérés peuvent être conçue a priori sur la base du diagramme de phase de tensio-actif correspondant cette voie de synthèse nommée Liquid Crystal Templating (LCT). Ces matériaux présentent des propriétés très intéressantes pour de nombreux domaines, tels que l'encapsulation de principe actifs, des matrices d'accueil pour les appareils électroniques et phoniques et ils peuvent aussi être utilisés comme catalyseur.

Les matériaux mésoporeux sont des supports de choix pour l'adsorption des colorants. Ce choix se justifie par leurs propriétés particulières telles qu'un arrangement régulier des canaux, une surface spécifique et une taille de pore élevée ainsi qu'une telle épaisseur de mur favorise une grande stabilité thermique et hydrothermale.

Dan le domaine de l'adsorption, en milieu aqueux la nature de la force de l'interaction entre les molécules de l'adsorbat et l'adsorbant peut être réglé par fonctionnalisation de la surface de ces supports par divers groupements.

Parmi tous les groupements organiques utilisés pour fonctionnaliser les silices, ceux portant un ou des atomes d'azote présentent un intérêt particulier tant sur le plan fondamental qu'appliqué. Au cours de ces dernières décennies la fonctionnalisation des silices par des groupements amines ont été largement étudiées et exploitées, cette modification a été réalisée, selon le mode de post-synthèse, et ces silices aminées sont utilisées pour l'adsorption des colorants anioniques [16]. Une autres stratégie a été étudiée par les chercheurs, consiste à préparer des matériaux mésoporeux bimodaux à base de mélange de deux tensioactifs [17-20].

L'objectif de cette thèse est l'élaboration de plusieurs matériaux mésoporeux tels que la silice SBA-15, ayant une grande surface spécifique, taille des pores importante et des parois plus épaisses qui lui confère une stabilité hydrothermique plus importante que la famille des M41S généralement utilisée. La silice SBA-15 a également été fonctionnalisée avec 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES). Ensuite, dans le but de préparer des matériaux mésoporeux bimodaux, des systèmes mixtes de tensioactifs seront utilisés. Finalement, un système à base de tensioactif fluoré sera utilisé pour la synthèse de matériaux mésoporeux.

Cette étude a été engagée pour tenter de prédire la formation de matériaux mésoporeux organisés selon une symétrie hexagonale. Enfin, une caractérisation à différents méthodes d'analyses pour les matériaux mésoporeux synthétisés afin de les utiliser comme adsorbants pour étudier leurs capacité d'adsorption des deux colorants cationiques et anioniques.

Ce manuscrit est structuré en cinq chapitres.

Dans le premier chapitre, une brève introduction sera consacrée aux systèmes à base de tensioactifs, puis une présentation de l'état de l'art sur les matériaux mésoporeux. Le mécanisme de formation et la fonctionnalisation de ce type de matériaux sera par la suite présenté. Enfin, les principales applications de ces matériaux seront également exposées.

Le second chapitre sera réservé à la description des modes opératoires et à la présentation des techniques de caractérisation utilisées.

Le troisième chapitre détaillera l'étude de phénomène d'adsorption et le mode opératoire de préparation des matériaux.

Les résultats et les discussions des différentes caractérisations seront détaillés dans le quatrième chapitre.

Le cinquième chapitre sera quant à lui consacré à la discussion des résultats de la modélisation des cinétiques et des isothermes d'adsorption des deux colorants étudiés sur les différents matériaux synthétisés puis comparés aux résultats obtenus pour les autres adsorbants.

Enfin, une conclusion générale du travail de recherche sera exposée ainsi que des perspectives qui pourraient être envisagées par la suite.

Références Bibliographiques

- [1] K. Kadriavelu, M. Kavipriya, C. Karthika, M. Radhika, N. Vennilamani, S. Pattabhi, *Bioresource Technology* 2003, 87, 129.
- [2] A.K. Jain, V.K. Gupta, A. Bhatnagar, Suhas, *Journal of Hazardous Materials* 2003, B101, 31-42.
- [3] R. Nadia, N. Ela, K.M. Saqib, 2nd International Conference on Environmental Science and Technology, IACSIT Press, Singapore, 2011.
- [4] A. Mittal, V. Gabje, J. Mittal, *J. Hazard. Mater.* 2008, 150, 364–375.
- [5] E. Forgacs, T. Cserháti, G. Oros, *Environ. Int.* 2004, 30, 953–971.
- [6] V.K. Gupta, Suhas, *J. Environ. Manag.* 2009, 90, 2313–2342.
- [7] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, *J. Hazard. Mater.* 2010, 177, 70–80.
- [8] L. Lian, L. Guo, C. Guo, *J. Hazard. Mater.*, 2009, 161, 126–131.
- [9] E. Bulut, M. Ozacar, I.A. Sengil, *J. Hazard. Mater.*, 2008, 154, 613-622.
- [10] S.D. Khattri, M.K. Singh *Environ. Prog. Sustain.*, 2012, 31, 435-442.
- [11] A. Kuleyin, F. Aydin *Environ. Prog. Sustain.*, 2011, 30,141-151.
- [12] M. Ghaedi, F. Karimi, B. Barazesh, R. Sahraei, A. Daneshfar *J. Ind. Eng. Chem.*, 2013, 19, 756-763.
- [13] C.T. Kresge, W.J. Roth, *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42, 3663–3670.
- [14] Y. Wan, D. Zhao, *Chem. Rev.* 2007, 107, 2821–2860.
- [15] J.L. Blin, M.J. Stébé, *Microporous Mesoporous Mater.* 2005, 87, 67–76.
- [16] Q. Qin, J. Ma, K. Liu, *J. Hazard. Mater.* 2009, 162, 133–139.
- [17] M. Groenewolt, M. Antonietti, S. Polarz, *Langmuir* 2004, 20, 7811–7819.
- [18] L. Chen, J. Xu, W.H. Zhang, J.D. Holmes, M.A. Morris, *J. Colloid Interface Sci.* 2011, 353, 169–180.
- [19] A. May, M.J. Stébé, J.M. Gutiérrez, J.L. Blin, *Langmuir* 2011, 27, 14000–14004.
- [20] K. Assaker, I. Naboulsi, M.J. Stébé, M. Emo, J.L. Blin, *J. Colloid Interface Sci.* 2015, 446, 170–176.

Chapitre I

Généralités et étude bibliographique

Chapitre I. Généralités et étude bibliographique

Le premier chapitre de cette thèse explique quelques notions de base nécessaires à la compréhension du travail présenté. La première partie est un rappel succinct des systèmes à base de tensioactifs ou Systèmes Moléculaires Organisés (SMO). Dans la deuxième partie, sont présentées les silices mésoporeuses organisées et comment les Systèmes Moléculaires Organisés sont utilisés pour synthétiser différents types de matériaux mésoporeux. Leurs modifications ainsi que les applications essentielles sont également décrites.

I.1. Systèmes à base de tensioactifs :

I.1.1 Définition des tensioactifs :

Les composés tensioactifs ou agents de surface, appelés en anglais « surfactants » (**SUR**Face **ACT**ive **Age**NTS) possèdent la propriété de s'adsorber aux interfaces et donc de diminuer les tensions superficielle ou interfaciale. Ces assemblages moléculaires sont appelés Systèmes Moléculaires Organisés (SMO) et les liaisons mises en jeu sont de type Van der Waals, liaisons hydrogène ou électrostatique en fonction de la nature du tensioactif.

Les composés tensioactifs sont des molécules amphiphiles, qui présentent deux parties distinctes d'affinités différentes :

- Une queue hydrophobe apolaire lipophile soluble dans l'huile, généralement chaîne carbonée linéaire ou ramifiée, ou fluorocarbonée contenant 8 à 18 atomes de carbone.
- Une tête hydrophile polaire soluble dans l'eau qui est constituée d'un ou de plusieurs groupements polaires, ioniques, non ioniques, ou zwitterioniques [1].

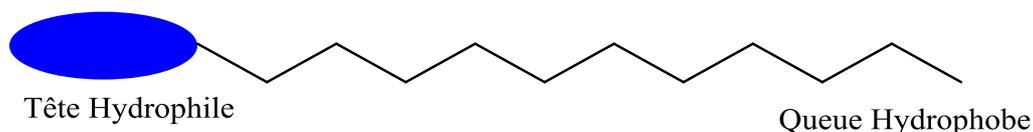


Figure I.1 : Représentation schématique d'une molécule de tensioactif

I.1.2. Les différents types de tensioactif :

Ces composés sont classés selon 4 types principaux en fonction de la nature de leur partie hydrophile, les tensioactifs anioniques sont chargés négativement (carboxylates, sulfonates, sulfates), les cationiques sont chargés positivement (sels d'amine, d'ammonium quaternaire), les zwitterioniques comportent une charge positive et une charge négative, la charge globale était nulle (aminoacides, bétaïnes) et enfin les non ioniques ne comportent aucune charge nette (alcools gras ethoxylés, alkylphénols ethoxylés, copolymères à blocs). La partie hydrophobe, quand à elle, est composée d'une ou plusieurs chaînes alkyles linéaires ou ramifiées. La figure I.2 montre les quatre types de tensioactifs

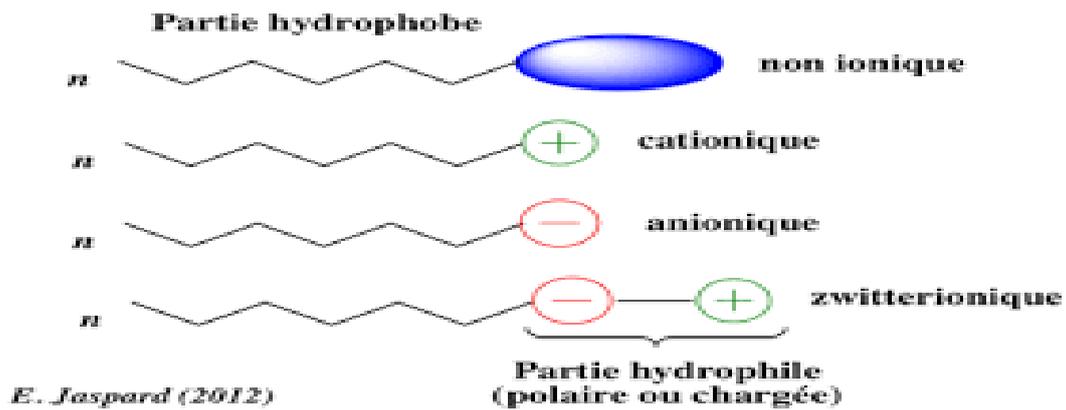


Figure I.2 : différents type des tensioactifs

I.1.2.1. Les tensioactifs anioniques

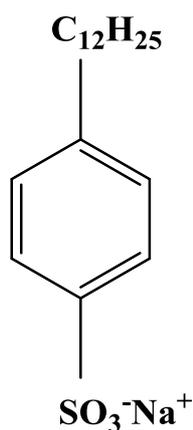
Les tensioactifs **anioniques**, portent une charge négative (anion). Les principaux groupes polaires pour les tensioactifs anioniques de synthèse sont les suivants :

- Carboxylates : $C_nH_{2n+1} - COO^-X^+$
- Sulphates : $C_nH_{2n+1} - OSO_3^-X^+$
- Sulphonates : $C_nH_{2n+1} - SO_3^-X^+$
- Phosphates : $C_nH_{2n+1} - OPO(OH)O^-X^+$

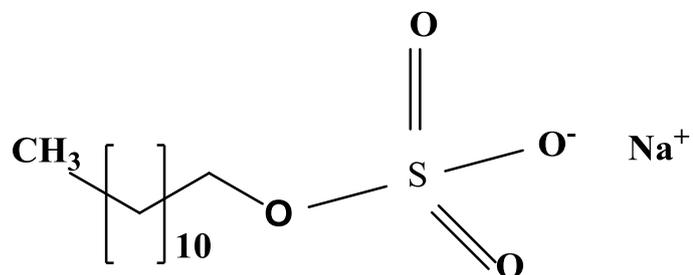
- X désigne le contre ion qui est le plus souvent Na^+ ou K^+ .

Leur nature chimique permet de s'associer et les interactions sont de type électrostatique. Les tensioactifs anioniques sont les plus utilisés industriellement.

Quelques exemples de structures chimiques de tensioactifs anioniques sont décrites dans la figure I.3 :



Dodécylbenzène sulfonate de sodium



Dodécylsulfate de sodium (SDS)

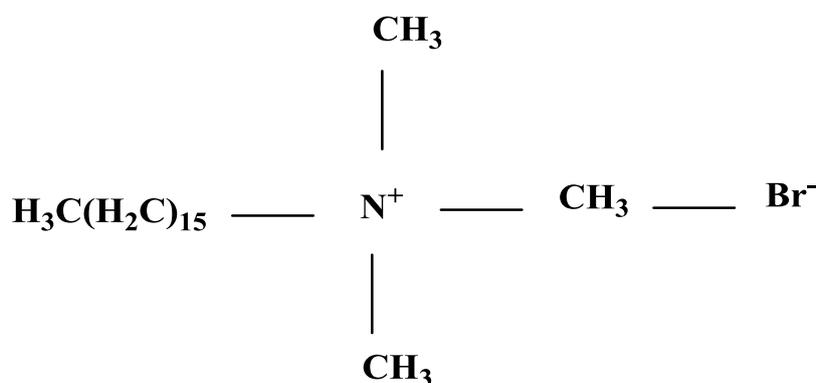
Figure I.3 : Structures chimiques de quelques tensioactifs anioniques

I.1.2.2. Les tensioactifs cationiques

Les tensioactifs **cationiques** avec une tête polaire sont chargés positivement en solution aqueuse, ce sont généralement des produits azotés (avec un atome d'azote chargé positivement). On peut notamment citer les sels d'ammonium quaternaire [1]: sels d'alkyltriméthylammonium, et sels d'alkylbenzyltriméthylammonium). Le CTAB (hexadécylammonium bromide) est le composé utilisé par les chercheurs de l'entreprise Mobil pour la synthèse des matériaux mésoporeux de type M41S reportée la première fois dans la littérature.

Leur usage dans l'industrie est très peu répandu, du fait de leur coût et de leur incompatibilité quasi-totale avec toutes les espèces anioniques qui sont largement utilisées dans les formulations.

Bromure de cetyltriméthylammonium



Sel d'amine, R : chaîne hydrocarbonée

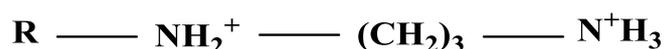


Figure I.4 : Structures chimiques de quelques tensioactifs cationiques

I.1.2.3. Les tensioactifs zwitterioniques ou amphotères :

Les tensioactifs zwitterioniques ou amphotères comportent à la fois un groupement anionique et un groupement cationique, lesquels se neutralisent au point isoélectrique. En conséquence, suivant le pH du milieu où ils se trouvent, ils libèrent un ion positif ou un ion négatif :

- pH basique, ils se comportent comme des tensioactifs anioniques ;
- pH acide, ils se comportent comme des tensioactifs cationiques.

Les plus répandus sont les bétaines et les sulfobétaines présentés sur la figure I.5. Ils sont parfois classifiés comme non ioniques.

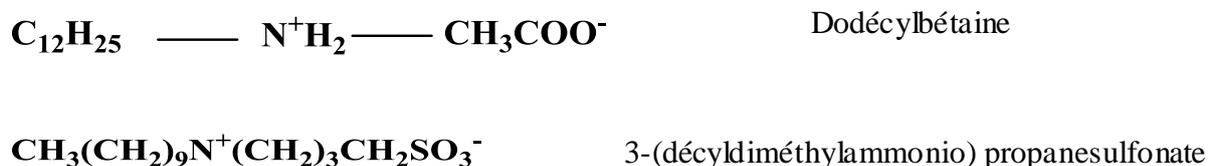


Figure I.5 : Structures chimiques de quelques tensioactifs zwitterioniques ou amphotère

I.1.2.4. Les tensioactifs non ioniques :

Les tensioactifs non ioniques peuvent être classés en fonction de la nature de la liaison entre les parties hydrophile et hydrophobe de la molécule qui est souvent un groupement fonctionnel non chargé polaire (alcool, éther, ester, amide) contenant des hétéroatomes (O, N, S, P). La partie apolaire est constituée d'une chaîne alkyl ou alkylaryl, avec typiquement 10 à 20 atomes de carbone. Les plus couramment utilisés sont présentés sur la figure I-5. Dans ce travail, nous nous intéresserons exclusivement aux **tensioactifs non ioniques** (Des copolymères triblocs amphiphiles et le tensioactif fluoré).

- Pluronic P-123 est le nom commercial d'un copolymère tribloc amphiphiles dans notre travail de thèse le type PEO-PPO-PEO (**Figure I.6**) est utilisé qui forment comme les tensioactifs oligomériques des mésophases organisées dans l'eau. Les deux blocs PEO (polyoxyde d'éthylène) constituent la partie hydrophile du tensioactif, tandis que le bloc PPO (polyoxyde de propylène) constitue la partie hydrophobe. La masse molaire de ces composés est largement supérieure à celles des alcools gras polyéthoxylés.

- Le fluor l'élément chimique le plus électronégatif parmi les éléments du tableau périodique, confère aux composés fluorés des propriétés spécifiques.

Les tensioactifs fluorés du type $\text{F}(\text{CF}_2)_m\text{C}_2\text{H}_4(\text{EO})_n$ sont les homologues fluorés des alcools gras polyéthoxylés $\text{C}_m(\text{EO})_n$. La taille de l'atome de fluor (rayon de Van der Waals = 1,47 Å) est également supérieure à celle de l'atome d'hydrogène ($R=1,20$ Å). Les volumes moyens des groupements CF_2 et CF_3 sont estimés à 38 Å³ et 92 Å³ respectivement comparés à 27 Å³ et 54 Å³ pour les groupements CH_2 et CH_3 .

Par conséquent, la chaîne fluorée est plus rigide, plus encombrante que la chaîne hydrogénée et adopte une conformation hélicoïdale.

La liaison C-F est plus stable que la liaison C-H et la stabilité augmente avec le nombre d'atomes de fluor. L'énergie de la liaison C-F est de l'ordre de 485 kJ.mol⁻¹, tandis que l'énergie de la liaison C-H est de l'ordre de 425 kJ.mol⁻¹. Les fluorocarbures sont donc plus stables chimiquement et thermiquement que les hydrocarbures. Les composés fluorés présentent une oléophobie marquée vis-à-vis des molécules hydrocarbonées ainsi qu'une forte hydrophobie. Il a été montré avec une série de tensioactifs fluorés non ioniques qu'un motif CF₂ correspond à 1,7 motifs CH₂ en terme d'hydrophobicité [2].

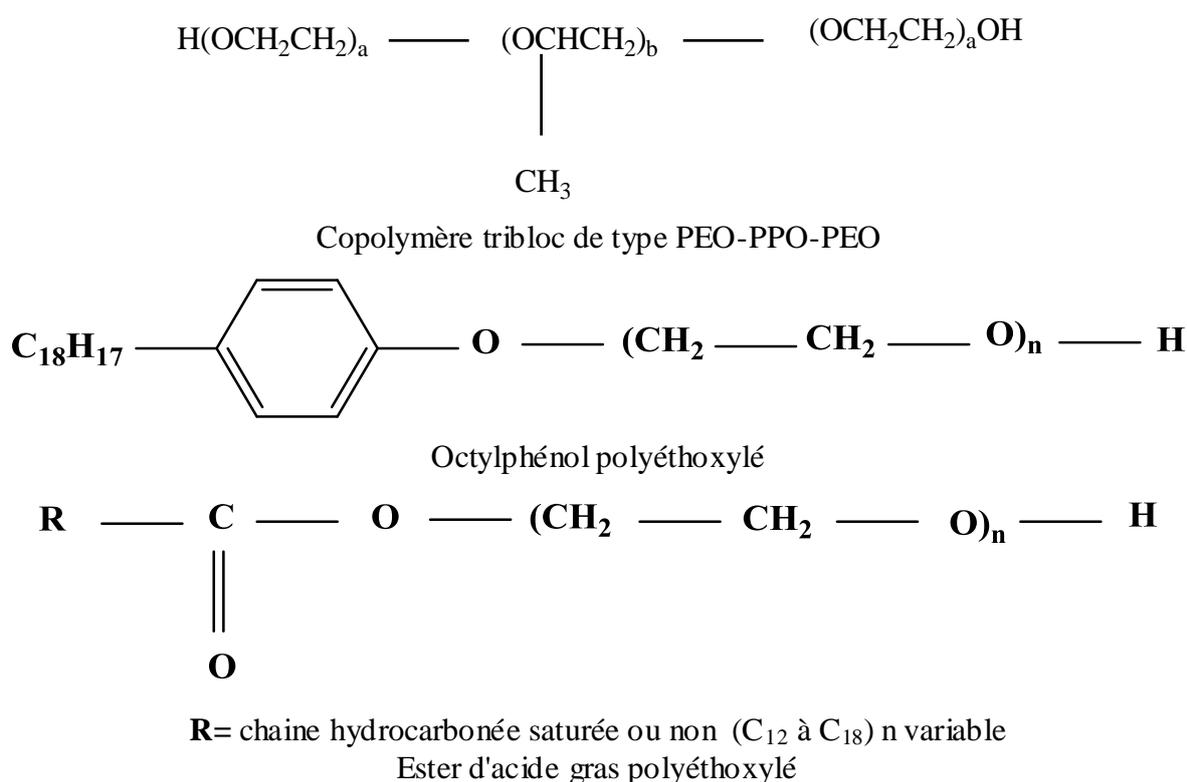


Figure I.6 : Structures chimiques de quelques tensioactifs non ioniques

Les tensioactifs non ioniques sont généralement compatibles avec les autres tensioactifs.

I.1.3. Structure des différents systèmes moléculaires organisés (SMO) :

Un composé tensioactif s'adsorbe tout d'abord à l'interface eau/air. Lorsque l'interface est saturée, les molécules de tensioactif en excès s'auto-associent en solution sous forme d'agrégats, lorsque le tensioactif a un caractère hydrophile, ce sont des micelles qui sont formées et cette concentration est appelée concentration micellaire critique (CMC). Les chaînes hydrophobes constituent le cœur de la micelle, tandis que les têtes polaires sont dirigées vers l'eau.

a) Phases micellaires :

Les phases micellaires sont thermodynamiquement stables et la forme des micelles varie en fonction de la concentration en tensioactif et de la température en s'accompagnant d'une variation de la courbure de l'interface entre les domaines hydrophile et hydrophobe. Ainsi les micelles peuvent être sphériques, cylindriques, ou aplaties. A faible concentration, le tensioactif est présent sous forme de molécules libres dissoutes dans la solution et à partir de la concentration micellaire critique (CMC), les molécules de tensioactif s'auto-organisent en formant des agrégats appelés micelles directes (notées L_1) au cœur desquelles les parties hydrophobes sont regroupées. A très forte concentration en tensioactif, des micelles dites inverses (notée L_2) (Figure I.7). Une troisième phase micellaire nommée (phase éponge ou bicontinue) (notée L_3) peut être formée. Elle est constituée de deux milieux continus, hydrophobes et hydrophiles, séparés par des bicouches de tensioactifs courbées en forme de "selle de cheval".

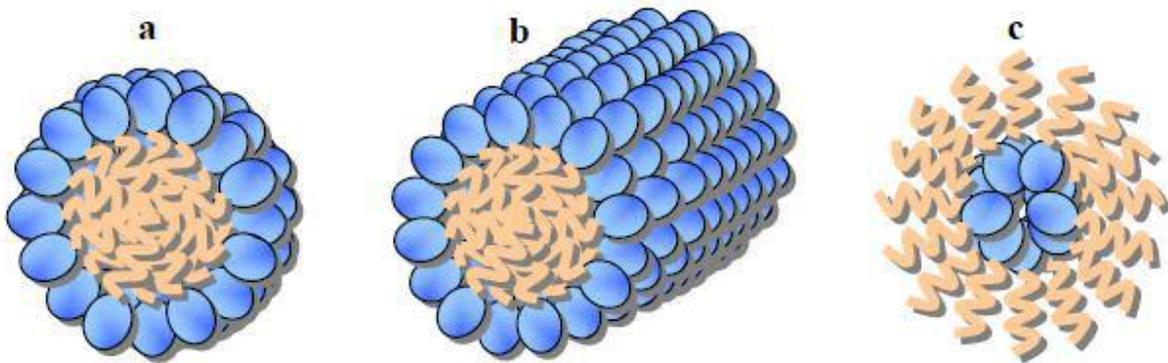


Figure I.7 : Représentation schématique des micelles directes L_1 sphérique (a), cylindrique (b), L_2 inverse (c) [3]

b) Les cristaux liquides

L'augmentation de la concentration en amphiphile fait souvent apparaître des structures de type cristal liquide, mises en évidence par une forte viscosité ainsi que par des propriétés optiques spécifiques. Le terme cristal liquide (ou mésophase) désigne toute phase qui possède à la fois un caractère uni-, bi- ou tridimensionnel et des propriétés liquides à l'échelle moléculaire. Les cristaux liquides sont thermodynamiquement stables et sont généralement anisotropes. La nature anisotrope traduit la dépendance des propriétés physiques vis-à-vis de l'orientation dans l'espace, alors que le caractère isotrope indique que les propriétés sont les mêmes dans toutes les directions de l'espace. Dans cette partie nous décrivons les principales structures, une description plus détaillée de ces phases se trouve dans la littérature [4-5].

De façon générale, les cristaux liquides sont divisés en deux classes : **lyotropes** et **thermotropes**. La différence principale entre ces deux classes est que les cristaux liquides lyotropes peuvent changer de forme avec la concentration et la température, contrairement aux molécules thermotropes pour lesquelles la nature des phases dépend uniquement de la température. On dénombre trois types de cristaux liquides :

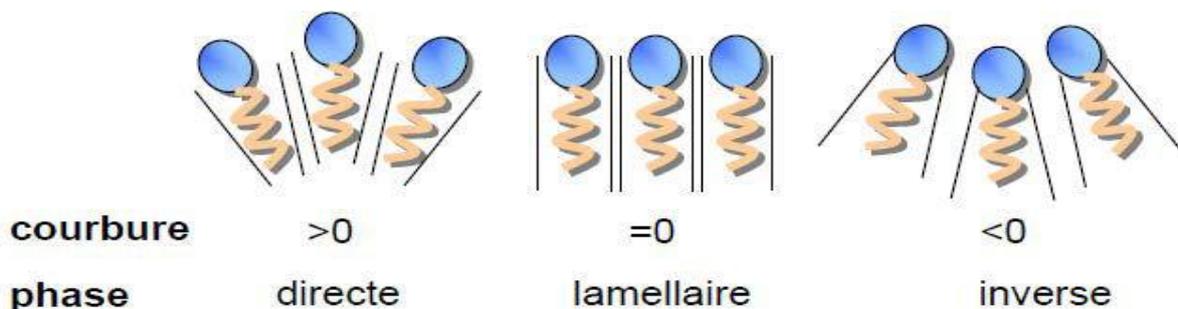


Figure I.8 : Phases obtenues en fonction de la courbure des systèmes moléculaires organisés [3]

1) La phase lamellaire

La phase lamellaire (**Figure I.9**) (noté $L\alpha$), est l'une des phases lyotropes les plus répandues. L'organisation de cette phase est d'ordre unidimensionnel. Elle présente une courbure nulle et se situe entre les domaines direct et inverse. Une phase cristal liquide lamellaire est anisotrope et présente une importante viscosité. Sa texture au microscope optique polarisant présente très souvent des trèfles ou des stries. Les molécules de tensioactifs forment des bicouches planes, infinies, parallèles et séparées par une couche d'eau. Les bicouches séparées par un film d'eau, définissent un empilement périodique régulier caractérisé en diffraction des rayons X aux petits angles par une distance de répétition.

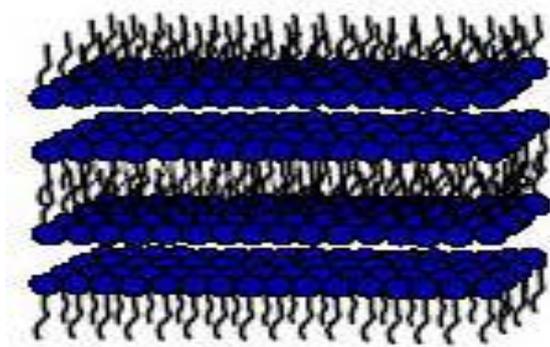


Figure I.9 : Représentation schématique d'une phase lamellaire lyotrope, $L\alpha$.

2) La phase hexagonale

Dans ces structures, les molécules tensioactives forment des agrégats cylindriques infiniment longs qui sont empilés de manière à déterminer, dans un plan parallèle à leur section, un réseau bidimensionnel hexagonal, (figure I.10). Les molécules tensioactives orientent leur tête polaire soit vers l'extérieur des cylindres (phase hexagonale directe H_1 , figure.I.10.a), soit vers l'intérieur de ceux-ci (phase hexagonale inverse H_2 , figure.I.10.b).

L'eau constitue le milieu continu dans lequel baignent les cylindres, dans la structure directe, tandis que dans la structure inverse, l'eau est à l'intérieur des cylindres en contact avec les têtes polaires.

La texture caractéristique d'une phase hexagonale vue au microscope polarisant est composée de motifs ressemblant à des glaciers ou à des triangles.

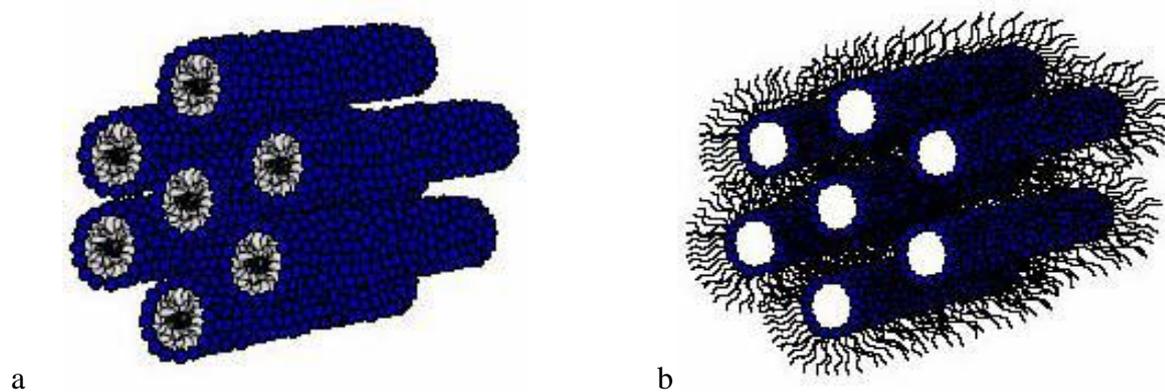
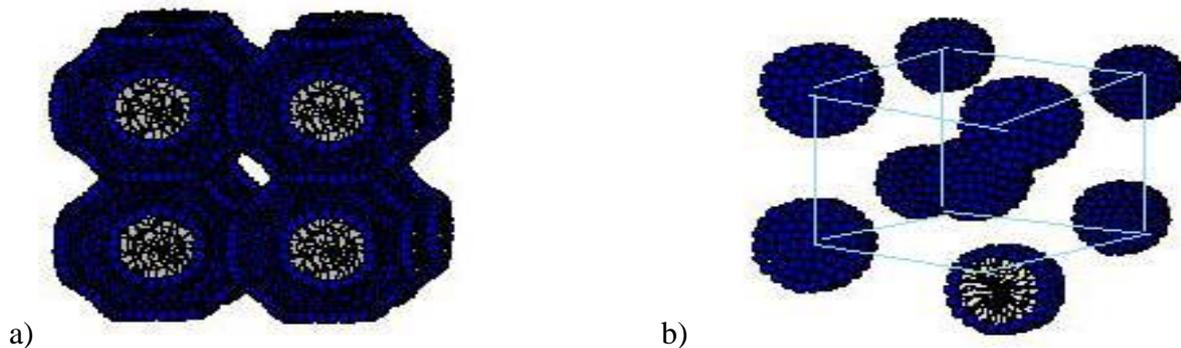


Figure I.10 : Représentation schématique de phases hexagonales lyotropes : a) directe H_1 et b) inverse H_2 .

3) La phase cubique

Les phases cubiques ont une structure tridimensionnelle se caractérisent par une très forte viscosité et par une isotropie optique. On distingue deux types de phases cubiques (fig. I.11a) : les phases cubiques micellaires ou les agrégats sont des micelles agencées dans une maille cubique, et les phases cubiques bicontinues ou les agrégats sont des cylindres, connectés les uns aux autres de sorte à constituer deux réseaux indépendants mais enchevêtrés. Les plus répandues sont décrites par les groupes d'espace $Ia3d$ (Figure I.11) et $Pn3m$.



a) b)
Figure I.11 : Représentation schématique de phases cubiques lyotropes : a) phase cubique bicontinue Ia3d et b) phase cubique micellaire Pm3n. [6]

I.1.4. Comportement des phases des tensioactifs dans l'eau:

Le composé tensioactif s'adsorbe préférentiellement à l'interface eau/air (figure I.12), de façon à réduire le contact de leur partie hydrophobe avec l'eau, tout en gardant leur partie hydrophile en solution. Au-delà d'une certaine concentration, appelée **Concentration Micellaire Critique** (CMC) ou concentration critique (CC), l'interface est saturée et les molécules de tensioactif en excès s'auto-associent en solution sous forme d'agrégats appelés les chaînes hydrophobes constituent le cœur de la micelle tandis que les têtes polaires sont dirigées vers l'eau. Les têtes chargées subissent des interactions répulsives entre eux, les chaînes alkyl hydrophobes subissent des interactions attractives.

La forme des agrégats (micelles sphériques, cylindriques, bicouches ...) dépend de la nature du tensioactif et de sa concentration.

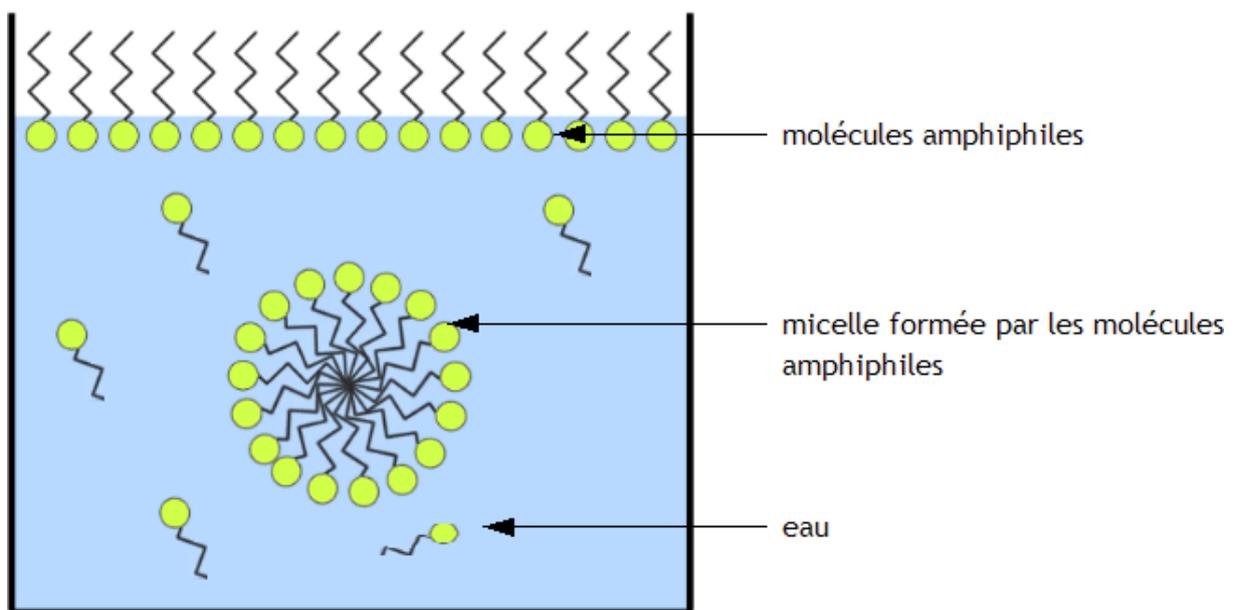


Figure I.12 : le comportement de molécules tensioactives dans une solution aqueuse.

Les molécules de tensioactif forment différentes structures en fonction de leur concentration dans l'eau et de la température qui dépendent de leur caractère plus ou moins hydrophile/hydrophobe. . Introduite par Griffin [7], la notion de balance hydrophile lipophile (HLB) traduit la solubilité du tensioactif dans l'eau ou dans l'huile. La HLB, définie par la relation proposée par Griffin permet de classer les tensioactifs nonioniques selon leur capacité à former des systèmes directs et inverses.

$$HLB = 20 * \left(\frac{M_{phile}}{M_{tensioactif}} \right)$$

M_{phile} et $M_{tensioactif}$, respectivement, les masses molaires de la partie hydrophile et du tensioactif. Selon l'échelle de Griffin, pour une HLB inférieure à 10 le comportement du TA hydrophobe et on peut prévoir, qu'il ne formera pas dans l'eau de structures directes mais préférentiellement des structures lamellaires et inverses. La valeur de HLB supérieure à 12, le tensioactif est hydrophile et formera majoritairement des structures directes. Pour une valeur de HLB entre 10 et 12 les molécules présentent des structures à la fois directes et inverses et peut être qualifiées comme "équilibrées".

I.2. Les matériaux poreux :

I.2.1. Généralité

Les matériaux poreux ont des applications dans de nombreux domaines traditionnels tels que la catalyse, l'adsorption, l'électronique et le stockage de gaz en raison de leur grande surface couplée avec de nombreuses autres propriétés physiques et chimiques [8,9].

La porosité est la propriété d'un matériau qui contient des pores ou cavités de petite taille qui peuvent contenir des fluides (liquide ou gaz). Une structure poreuse peut être fermée, lorsque les pores ne sont pas reliés entre eux (exemple : le verre cellulaire), ouverte, lorsque les pores sont reliés entre eux (exemples: brique, béton) et forment des canaux très fins. (Figure I.13)

La porosité est aussi une valeur numérique qui est définie comme le rapport entre le volume des vides et le volume total d'un milieu poreux.

$$\phi = \frac{V_{pores}}{V_{total}}$$

- ϕ la porosité
- V_{pores} volume des pores

- V_{total} volume total du matériau, c'est-à-dire la somme du volume de solide et du volume des pores.

La plupart des propriétés macroscopiques d'un matériau poreux (résistances mécaniques, isolation thermique ou phonique) sont en rotation avec la taille et la forme de leurs pores l'Union International de Chimie pure et Appliquée (IUPAC) (Figure I.14) :

- 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).

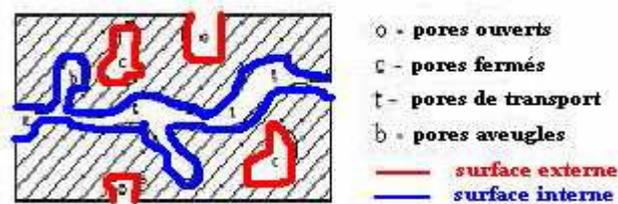


Figure I.13 : Vu schématique de la porosité d'un composé poreux.

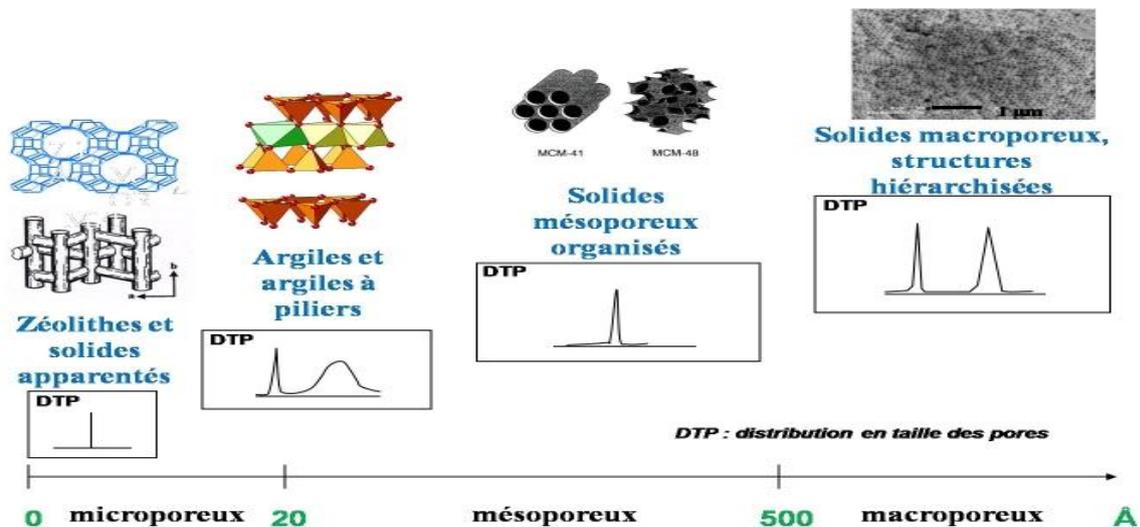


Figure I.14 : Les trois catégories de solides poreux avec leur distribution en taille de pore.

I.2.2. Historique des matériaux mésoporeux :

Un brevet américain en 1971 décrit la synthèse d'une silice de faible densité basée sur l'hydrolyse et la condensation d'un précurseur de silice en présence de tensio-actif cationique [10].

Au début des années 90 au Japon, Kuroda et son équipe ont développé des complexes d'intercalation argile-alkylammonium, qui ont été soumis à différents traitements

hydrothermaux, puis calcinés. Le matériau final, se présente sous la forme d'une poudre très poreuse et avec une organisation des pores en nid d'abeille. [11-12]. La kanémitite de formule $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, et permet de former un réseau hexagonal de mésopores cylindriques après restructuration de l'ensemble. En 1992, la découverte des silices mésoporeuses structurées par Kresge et al. Ouvre la voie au développement de matériaux mésostructurés à tailles de pores variables possédant de grandes surfaces spécifiques avec un arrangement uniforme des pores, elle regroupe notamment les matériaux MCM-41 de structure hexagonale, MCM-48 de structure cubique et MCM-50 de structure lamellaire (MCM : Mobil Composition of Matter) [13].

D'autres travaux ont suivi ces découvertes, motivés par l'engouement et les potentialités offertes par ces matériaux aux pores dont la taille est modulable selon le tensioactif utilisé. 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 [14]. En 1995, Tanev et al. [15] proposent une nouvelle voie de synthèse en utilisant des tensioactifs non ionique. 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 (Santa Barbara Amorphe, à Université de Californie, Santa Barbara), en utilisant des tensioactifs polyoxyéthylés ou les SBA-15 et SBA-16 à partir des copolymères à blocs [17-18]. 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, et peuvent être préparés à partir de Systèmes Moléculaires Organisés selon deux voies : le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM (Cooperative Templating Mechanism) et le mécanisme transcriptif LCT (Liquid Crystal Templating). Ces deux méthodes sont basées sur le procédé sol-gel.

1.2.3. Silices mésoporeuses

Suite à découverte des silices mésoporeuses organisés de la famille M41S en 1992, par les chercheurs de l'entreprise Mobil Oil. [13,19], de nombreuses études ont été faites relativement à leur préparation, leur caractérisation et leurs applications potentielles. Ces

matériaux sont constitués de canaux, souvent organisés selon une symétrie hexagonale. Il est également possible d'obtenir des organisations de type cubiques et lamellaires (Figure I.15). Ces structures sont analogues aux cristaux liquides à base de tensioactifs décrits auparavant. Les canaux peuvent également adopter une structure vermiforme (MSU) qui correspond à une organisation moins marquée du matériau (Figure I-15d). En outre, d'autres types de silices mésoporeuses ont été synthétisés avec une structure différente des séries SBA [17-18], FSM-16 (Folded Sheets Mesoporous materials), HMS (Hexagonal Mesoporous silice), ou encore KIT-1 (Korea Advanced Institute of Science et de la technologie).

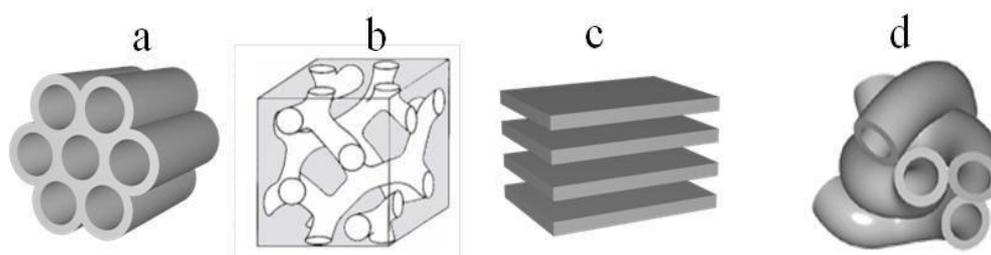


Figure I.15 : Représentation des matériaux mésoporeux organisés selon un système (a) hexagonale, cubique (b), lamellaire (c) et vermiforme (d).

I.2.4. Synthèse des matériaux mésoporeux :

Une synthèse d'un matériau mésoporeux nécessite au minimum quatre composés: un solvant (eau et/ou éthanol), un précurseur de silice, un tensioactif et un catalyseur [13,20]. Les micelles de tensioactifs cationiques, les sels d'ammonium quaternaires $C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)$ (avec $8 < n < 18$) sont utilisées de manière très fréquente dans la synthèse des matériaux mésoporeux de la famille des M41S. A partir de micelles de $C_{16}H_{33}N(CH_3)Br$ (CTABr), en modifiant la quantité d'espèces inorganiques par rapport au tensioactif, trois structures silicatées appelées MCM (Mobil Crystalline Materials) ont été synthétisées [13,19]. Les canaux des matériaux MCM-41, MCM-48 et MCM-50 sont arrangés respectivement selon une symétrie hexagonale, cubique et lamellaire (Figure I.16).

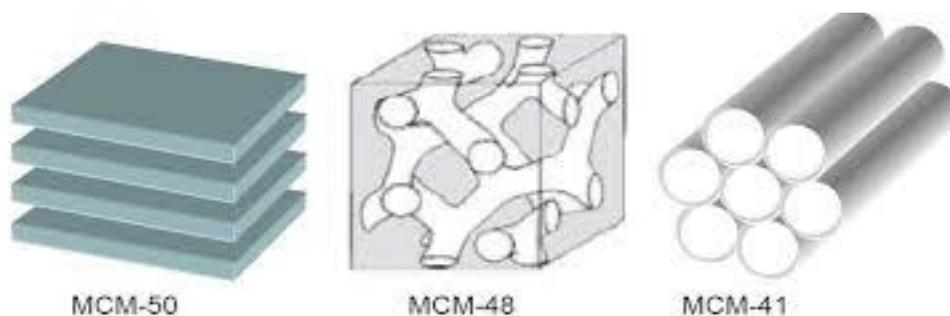


Figure I.16 : Représentation des différents arrangements des matériaux mésoporeux de la famille des M41S

I.2.4.1. Mécanisme de formation :

1) Le procédé sol-gel :

Le procédé sol-gel, découvert par Ebelmann en 1846 [21], est utilisé pour préparer les matériaux mésoporeux à partir de Systèmes Moléculaires Organisés. La chimie du sol-gel est une méthode chimique en milieu aqueux, comprenant l'hydrolyse et la condensation d'alkoxydes métalliques $M(OR)_z$ et de sels inorganiques. La synthèse de gel de silice non fonctionnalisée à partir de silicate de sodium a été beaucoup étudiée par Iler, Unger et Barby à la fin des années 1970. Depuis le début des années 1980, le procédé sol-gel, utilisant des précurseurs l'alkoxysilane, est très souvent utilisé [22-24].

Ce procédé se déroule en deux grandes étapes : l'hydrolyse des alcoxysilanes suivie par une condensation. Ces étapes ont été décrites par Vansant et al., Iler et Brinker [21-22, 25]. Les réactions de polymérisation conduisent à des espèces de plus en plus condensées, des particules colloïdales « sol » puis des « gels »

2) Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM :

Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM a été proposé en 1992 par les chercheurs de la firme Mobil après avoir préparé des silices mésoporeuses organisés [13, 26]. Ce mécanisme donc fondé sur une polymérisation du précurseur inorganique autour des micelles de tensioactif dans l'eau selon le procédé sol-gel (Figure I.17). La première étape de ce mécanisme, la polymérisation intramicellaire, correspond à l'interaction entre les têtes polaires des tensioactifs 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 intermicellaire lors de laquelle les micelles recouvertes de précurseur s'auto-associent pour former progressivement une mésophase hybride. Un traitement hydrothermal est ensuite réalisé afin d'achever le processus d'auto-organisation et de condenser la matrice inorganique.

Le mécanisme CTM peut donc être décrit comme un mécanisme progressif comportant 3 étapes principales :

- L'introduction de la source inorganique entraîne un changement de la structure des micelles qui passent de sphérique à cylindrique.
- Les précurseurs inorganiques se condensent ensuite autour des micelles (**condensation intramicellaire**)

- Les micelles entourées de silice s'auto-organisent ensuite progressivement pour former souvent une mésophase hybride de structure hexagonale (**condensation intermicellaire**).

Le matériau final est obtenu après élimination du tensioactif, soit par calcination, ou bien par extraction (soxhlet : lavage à l'éthanol).

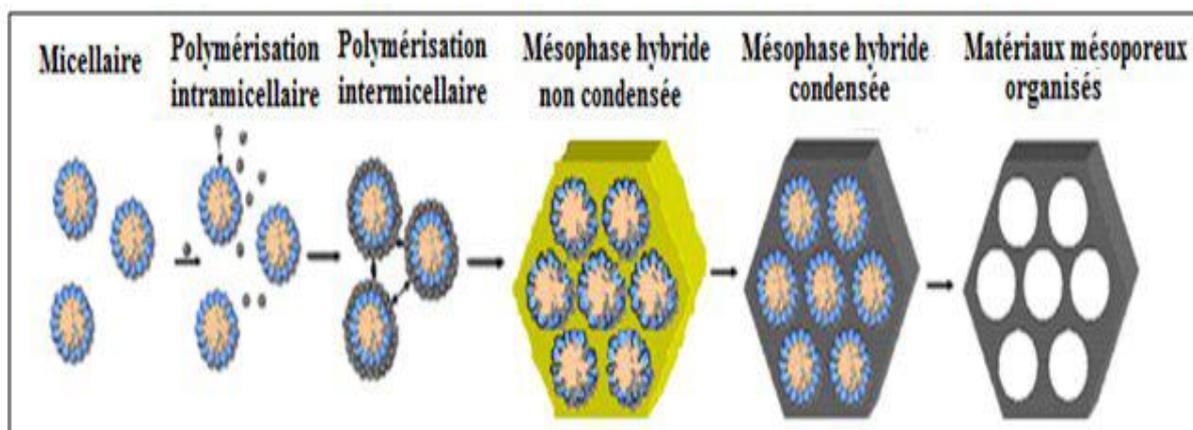


Figure I.17 : Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM.

Vartuli et al. ont montré que les conditions de synthèse utilisées ne permettaient pas de former des cristaux liquides, puisque la concentration en tensioactif dans l'eau a été prise à 25% [27]. Ainsi, les études *in situ* par spectroscopie RMN ^{14}N [28] ont montré que la phase cristalline hexagonale ne se développe pas pendant la synthèse de la mésophase MCM-41. De ce fait, le mécanisme d'auto-association CTM gouverne la formation des MCM-41.

En 1994, Huo et al. ont préparé à partir d'un tensioactif anionique et en milieu acide, les premiers matériaux mésoporeux de type SBA-1, SBA-2, SBA-3 (Santa Barbara Amorphous), équivalent des structures MCM-41 [14,29]. Tanev et Pinnavaia [15,30] ont utilisé des tensioactifs non ioniques pour la synthèse des matériaux mésoporeux, l'utilisation de ce type de tensioactif permet d'éliminer facilement le tensioactif par lavage à l'éthanol. Les tensioactifs utilisés sont des amines primaires de type $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ (avec $8 < n < 18$) et la mésophase hybride est formée par liaisons hydrogène (interaction $\text{N}^{\text{O}}\text{I}^{\text{O}}$). Ces matériaux appartiennent à la famille des HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) et présentent une structure moins organisée que les matériaux de la famille des M41S, mais l'épaisseur des parois des pores est plus importante.

En 1995, Bagshaw et al. ont réalisé une étude relative à la synthèse de matériaux mésoporeux à partir de tensioactifs hydrogénés non ioniques de type alcool gras polyéthoxylés et de

copolymères à blocs amphiphiles. Ces composés non ioniques sont moins toxiques que les amines utilisées pour les matériaux de type HMS [31]. La structure de ces matériaux est vermiforme ce qui correspond à un arrangement irrégulier des pores (**Figure I.18**). Ces matériaux sont appelés MSU (Michigan State University).

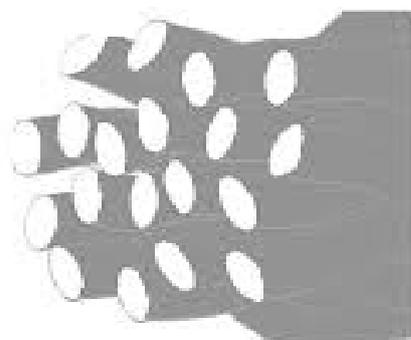


Figure I.18 : Structure vermiforme de type HMS ou MSU

En 1998, Zhao et al. ont utilisé les tensioactifs non ioniques $C_{16}EO_{10}$ et $C_{18}EO_{10}$ pour préparer des SBA-11 et SBA-12 respectivement et les copolymères à blocs amphiphiles, P123 ($EO_{70}PO_{20}EO_{70}$) et F127 ($EO_{100}PO_{65}EO_{100}$) pour synthétiser des SBA-15 et SBA-16 respectivement [17-18]. Les SBA présentent une importante stabilité hydrothermale et possèdent d'un diamètre des pores pouvant atteindre 30 nm.

Attard et al. [32-33] ont utilisé des tensioactifs hydrogénés non ioniques de type alcools gras polyéthoxylés C_mEO_n en milieu acide pour préparer des matériaux mésoporeux organisés selon un arrangement hexagonal pour des rapports eau/tensioactif bien définis.

3) Le mécanisme transcriptif LCT :

Le mécanisme transcriptif LCT correspondant à l'expression anglaise « Liquid Cristal Templating » a été proposé pour la première fois par Mobil en 1992 pour expliquer la préparation des matériaux mésoporeux mais qui a été contredit par la suite. La véritable approche LCT pour la synthèse des matériaux est réutilisée à partir d'une phase cristal liquide. Dans le cas de la phase hexagonale, le précurseur inorganique polymérise autour des cylindres de tensioactif et la mésophase hybride est ensuite formée (Figure I.19). 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 facile 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.

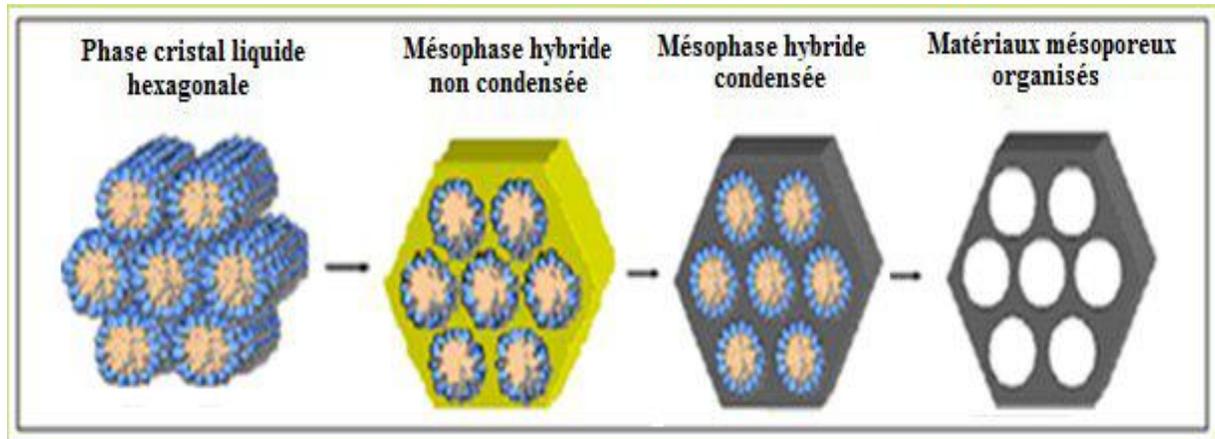


Figure I.19: Mécanisme transcriptif LCT.

En 1995, Attard et al. [33] ont réussi à synthétiser le premier matériau mésoporeux selon le mécanisme transcriptif TLCT (True Liquid Crystal Templating), des matériaux avec une symétrie hexagonale ont été préparés à partir de la phase cristalline liquide hexagonale du tensioactif $C_{12}EO_8$ à une concentration en tensioactif dans l'eau de 50%.

L'hydrolyse du précurseur silicaté (tétraméthoxysilane noté TMOS) produit une quantité de méthanol, ce qui détruirait la phase cristalline liquide, ainsi l'alcool est éliminé pendant la synthèse par évaporation sous vide. Afin de varier les structures des matériaux, les phases cubiques et lamellaires du système à base de $C_{16}EO_8$ ont également été utilisées comme empreintes pour préparer des matériaux mésoporeux aux structures analogues.

En 1997 Göltner et al. ont préparé des matériaux mésoporeux organisés selon le mécanisme transcriptif en utilisant des tensioactifs de type copolymères à blocs amphiphiles. Ces matériaux présentent des diamètres de pores plus larges, des murs plus épais et une meilleure stabilité comparés aux matériaux synthétisés avec des tensioactifs de poids moléculaire plus faible [34]. Par la suite, en 2000 Feng et al. [35] ont synthétisé à partir de copolymères à blocs amphiphiles des matériaux mésoporeux organisés avec des systèmes ternaires eau/copolymère/butanol et quaternaires eau/copolymère/butanol/huile. Le butanol joue le rôle de co-tensioactif et l'huile celui d'agent gonflant. Cette méthode permet de contrôler la structure et la taille des pores de la silice mésoporeuse.

En 2002, Safty et al. [36] réussissent à réaliser l'empreinte de divers cristaux liquides du système à base de $C_{18}EO_{10}$ dans l'eau. En changeant le rapport eau/tensioactif, différents types de cristaux liquides sont formés et il est ainsi possible de préparer des matériaux ayant

des structures variables. Ils ont aussi préparé des matériaux mésoporeux organisés désignés HOM (Highly Ordered Silica Monoliths), à base de tensioactifs hydrogénés et de plusieurs alcanes [37-38]. En fonction des rapports eau/tensioactif et tensioactif/TMOS ainsi que de la nature de l'huile incorporée, les matériaux obtenus adoptent une grande variété de structures.

En 2009, Kévin Zimny a synthétisé au laboratoire des matériaux mésoporeux silicatés en milieu acide ($\text{pH} = 1,3$) en utilisant des cristaux liquides à base d'un tensioactif fluoré non ionique de formule $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_9\text{OH}$, noté $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9$ [39]. La concentration de $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9$ dans l'eau correspond à la phase cristal liquide hexagonale (45%). Le rapport molaire $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9/\text{précurseur de silice (R')}$ a été optimisé et la structure hexagonale a été obtenue pour un rapport R' compris entre 0,119 et 0,175. Ce domaine répond à deux critères :

- (i) les cristaux liquides sont recouverts par une quantité suffisante de précurseur inorganique.
- (ii) la quantité de précurseur inorganique n'est pas excessive et permet d'éviter la polymérisation du SiO_2 de manière anarchique. L'organisation des matériaux dépend de l'acide utilisé.

1.2.4.2. Nature de l'interaction organique/inorganique :

Les interactions entre le tensioactif organique et le précurseur minéral sont responsables de la formation de la mésophase hybride. Ces interactions sont dépendantes de la nature du tensioactif utilisé (anionique, cationique ou neutre), sa charge pouvant être modulée selon le pH de la solution aqueuse dans lequel il se trouve. Il en est de même pour le précurseur de silice, sa charge dépendant du pH réactionnel ($-\text{SiOH}_2^+$ à pH acide, $-\text{SiO}$ à pH basique et $-\text{SiOH}$ à pH neutre). Afin d'améliorer certaines interactions entre les deux entités, un contre-ion peut être ajouté au milieu. Trois grands types de mécanismes d'interaction sont proposés :

Le mécanisme direct S^-T^+ , ou S^+T^- mettent en jeu des interactions électrostatiques à l'interface des micelles entre le précurseur inorganique chargé et le tensioactif, possédant des groupes de tête hydrophiles portant une charge négative (tensioactif anionique) ou positive (tensioactif cationique) [13, 14, 26, 29, 40]

Le mécanisme intermédiaire - Le tensioactif et la phase inorganique sont sous forme ionique de même charge et l'interaction électrostatique se fait grâce à l'intercalation d'un contre ion (X^- ou M^+) : $\text{S}^+\text{X}^-\text{T}^+$ ou $\text{S}^-\text{M}^+\text{T}^-$. [12, 30, 40]

Dans le cas des tensioactifs non ioniques en milieu très acide, si la phase inorganique est chargée positivement, le tensioactif neutre au départ se charge positivement par association avec des protons. L'interaction électrostatique se fait également par l'intercalation d'un contre ion : (S^0H^+) (X^-I^+). [12, 30, 40]

Le mécanisme neutre est de deux types : S^0I^0 et N^0I^0 ils mettent en jeu des interactions à liaison hydrogène entre le précurseur inorganique et le tensioactif non ionique, qui se présente sous la forme d'un hydroxyde très faiblement chargé,

Le tensioactif est neutre (amine à longue chaîne) et le précurseur inorganique est sous la forme d'un hydroxyde : N^0I^0 . La notation utilisée est différente du cas précédent, les amines pouvant être partiellement protonées, selon les conditions de synthèse. [33, 41]

D'autres mécanismes moins répandus existent comme: le mécanisme S-I par complexation met en jeu l'utilisation de métaux de transition pour former des complexes par liaison covalente entre le précurseur inorganique et le ligand.

Des exemples tirés de la littérature sont présentés dans le Tableau I.1.

Tableau I.1 : Exemples de matériaux préparés faisant intervenir différents types d'interactions tensioactif/précurseur inorganiques

Tensioactif	Interaction	Conditions		Exemple
		pH	TA utilisé	
Ionique	Électrostatique directe S^+I^-	Basique	CTMABr	MCM-41, MCM-48, MCM-50 [26]
	Électrostatique indirecte $S^+X^-I^+$	Acide	CTMABr	SBA-1, SBA-2, SBA-3 [29, 42]
Non ionique	Liaison hydrogène (S^0H^+) (X^-I^+)	Très acide	$C_m(EO)_nOH$ Pluronic	SBA-11, SBA-12 SBA-15, SBA-16 [17, 18]

I.2.4.3. Modifications des propriétés texturales :

La modification texturale est une caractéristique des plus intéressantes des matériaux mésostructurés. Nous allons présenter quelques possibilités de modifications des propriétés texturales.

L'utilisation de ces matériaux en tant que tamis moléculaires mésoporeux impose de remplir des critères de stabilité structurale. Les murs poreux sont en effet amorphes et ne peuvent offrir une stabilité à priori aussi élevée que celle des structures zéolitiques.

Plusieurs études ont été effectuées concernant la stabilité thermique, hydrothermale et mécanique de plusieurs silices mésoporeuses telles que les MCM-41, MCM-48 et HMS [43-44], SBA-15 [45-47]. Il en résulte que la stabilité thermique dépend beaucoup de l'épaisseur des murs et du précurseur de silice utilisé, et ainsi 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.

Lorsque le contrôle de la stabilité hydrothermale de la surface est très important, plusieurs approches ont été développées pour l'améliorer [48].

On peut citer l'addition de sels pendant la synthèse, le remplacement du contre-ion halogénure du tensioactif par un autre contre ion [49], la modification de la surface par silylation, cette voie de passivation de la surface par silylation était la plus utilisée [46, 47, 50].

On peut aussi avoir un contrôle fin de la polarité de la surface, à savoir des propriétés hydrophiles et hydrophobes, pour obtenir 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 des espèces chimiques avec la surface polaire du catalyseur, rendant la réaction plus sélective. Il y a plusieurs exemples illustrant la nécessité de contrôler finement la polarité de la surface, le plus spectaculaire d'entre eux étant celui de l'époxydation d'alcènes catalysée par des matériaux contenant du titane. Dans ce cas, les titanosilicates mésostructurés silylés sont hydrophobes et lorsqu'un peroxyde organique est utilisé comme oxydant, l'activité constatée est beaucoup plus élevée [51].

Enfin, les modifications de la surface sont très largement réalisées pour introduire des fonctions catalytiques. On va ainsi distinguer les matériaux purement siliciques, constitués uniquement de silice et d'oxydes métalliques, des matériaux composites ou hybrides qui présentent des groupements organiques. On qualifiera d'« hybride » un matériau dont les

fonctions organiques sont liées à la surface par des liaisons strictement covalentes, et de «composite» un matériau présentant d'autres types d'interactions (liaisons de Van der Waals, liaisons hydrogènes, interactions électrostatiques, etc.).

On distinguera deux voies d'obtention des matériaux hybrides :

- 1) Le greffage post-synthèse de fonctions silylées avec les silanols de surface, qui permet d'introduire les fonctions actives à la surface des pores,
- 2) Co-condensation de précurseurs de silice fonctionnalisés avec une source de silice, comme par exemple $\text{Si}(\text{OR})_4$, conduisant à l'incorporation des fonctions à l'intérieur des parois.

I.2.4.4. Extraction du tensioactif :

L'élimination du tensioactif des mésophases hybrides est obligatoire quels que soient sa nature et le mécanisme utilisé, pour obtenir des matériaux mésoporeux. Pour cela plusieurs techniques d'élimination peuvent être utilisées [52, 53].

La méthode la plus fréquenté pour éliminer les tensioactifs est la calcination (sous air, azote ou argon), car elle l'est la plus facile et la plus efficace. Cette méthode est surtout appliquée dans le cas des matériaux mésoporeux silicatés. Elle a été proposée pour la première fois en 1992 par les chercheurs de la firme de Mobil [26]. Ils ont suggéré de calciner les mésophases hybrides de type MCM-41 en deux étapes afin d'éviter l'effondrement de la structure. La première étape consiste à laisser le matériau une heure sous un flux d'azote à 540 °C pour décomposer le tensioactif suivie de 6 h de calcination sous air à la même température pour les brûler. Cette procédure multi-étapes a été simplifiée par la suite en réalisant une calcination à 550 °C avec une montée en température relativement lente de 1 à 2 °C/min, puis à la maintenir à 550 °C pendant 4 à 6 h [54]. Cette méthode est efficace à l'élimination totale du tensioactif, mais modifie la structure, la texture, le degré de condensation du matériau et donc sa teneur en silanols.

La calcination est une méthode efficace mais coûteuse en énergie, car la durée du chauffage varie entre 4 et 6 heures et le tensioactif après son élimination n'est pas réutilisable et peut causer un rétrécissement des canaux ou une perte de l'organisation.

La technique par extraction au soxhlet (à l'eau, à l'éthanol ou à l'acétone) est une méthode plus douce qui a été largement utilisée pour l'élimination des tensioactifs non ioniques. Il s'agit d'utiliser des solvants de natures différentes et à des températures variables selon le

type de tensioactif à éliminer, mais ne permet pas toujours une élimination complète du tensioactif, ce qui peut conduire à des défauts de structure ou à un blocage des pores.

L'extraction chimique est la solution idéale comparée à la calcination elle consiste à mettre le matériau synthétisé en présence d'une solution d'ions donneurs, souvent en milieu très acide, afin d'améliorer la solubilité du tensioactif. Elle permet d'enlever le structurant organique tout en préservant les propriétés du matériau [55].

Nous pouvons aussi utiliser la centrifugation pour éliminer le tensioactif mais elle reste toujours la méthode la moins efficace.

Enfin, des méthodes alternatives existent : extraction au CO₂ supercritique, irradiation micro-ondes ou oxydation O₃. Ces techniques sont assez délicates à mettre en œuvre et nécessitent un appareillage particulier et coûteux.

Le choix de la méthode d'extraction dépend de la nature du tensioactif utilisé, de la morphologie désirée et de la stabilité thermique du matériau synthétisé s'effectue donc de la manière suivante:

- Pour les mécanismes mettant en jeu des tensioactifs ioniques et donc des interactions électrostatiques entre le tensioactif et le précurseur inorganique, l'agent structurant est plus difficile à retirer, la calcination est dans ce cas la plus adaptée et la plus utilisée [56-59].
- Pour les mécanismes mettant en jeu des tensioactifs non ioniques et donc des interactions à liaisons hydrogènes, l'extraction par lavage au soxhlet est suffisante [60, 61].

I.2.5. Fonctionnalisation des silices mésostructurées :

Afin d'utiliser les matériaux mésoporeux comme capteurs, il est souvent nécessaire de modifier la surface du matériau en greffant des molécules organiques ou inorganiques. Cette modification peut non seulement apporter une nouvelle fonctionnalité, mais aussi améliorer parfois la tenue mécanique du matériau ou sa stabilité chimique. En effet, la grande quantité de sites silanols présents à la surface et leur grande accessibilité rendent le matériau sensible aux contaminants extérieurs (eau, composés organiques,...).

Trois méthodes principales de fonctionnalisation sont décrites dans la littérature : **le greffage par post-synthèse, la co-condensation et les organosilicates mésoporeux périodiques.**

1.2.5.1. Matériaux composites :

Un matériau composite est un assemblage d'au moins deux composants non miscibles (mais ayant une forte capacité de pénétration) dont les propriétés se complètent. Le matériau obtenu possède des propriétés que les composants seuls ne possèdent pas.

Ce phénomène, qui permet d'améliorer la qualité de la matière face à une certaine utilisation (légèreté, rigidité à un effort, etc.) explique l'utilisation croissante des matériaux composites dans différents secteurs industriels. Néanmoins, la description fine des composites reste complexe du point de vue mécanique de par la non-homogénéité du matériau.

Un matériau composite se compose d'une matrice (ou résine), d'un renfort et optionnellement d'une charge et/ou additif.

Des complexes métalliques peuvent fonctionnaliser les matériaux mésoporeux en étant simplement adsorbés à la surface. C'est le cas par exemple du complexe de rhodium, de formule $\text{Rh}^+(\text{COD})^- [(\text{PPh}_2\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-]$ décrit par Bianchini [62], il est lié par le groupe SO_3^- à la surface grâce à des liaisons hydrogènes et des liaisons ioniques.

Du même le matériaux Al-MCM-41 modifié par échange ionique avec le complexe $[\text{Mn}(\text{bipy})_2]\text{NO}_3$, est utilisé dans l'oxydation du styrène [63].

D'autres techniques comme l'encapsulation d'espèces actives, vont utilisées, l'encapsulation d'enzymes dans les systèmes sol-gel a été pu être étendu à l'immobilisation de catalyseurs homogènes ou d'enzymes dans des matériaux mésoporeux MCM-41, MCM-48 et SBA-15 [64]. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour des SBA-15 fonctionnalisées avec des groupements thiols [65], qui a permettant de minimiser le relargage de l'enzyme.

La perte progressive d'espèces actives est considérée comme un inconvénient principal de cette méthode. Il est nécessaire donc de créer des liaisons covalentes pour renforcer les liens entre la fonction introduite et la surface.

1.2.5.2. Matériaux hybrides

1.2.5.2.1. Greffage post-synthèse

La méthode du greffage est utilisée pour la modification des silices mésoporeuses par introduction de nombreux groupements incluant les groupements amino, thiol et alkyl. Le principe du greffage post-synthèse est de fixer un composé organique fonctionnelle à la surface des pores de la silice mésoporeuse préalablement synthétisée.

Cette méthodologie est basée sur des réactions de condensation entre les silanols de surface

SiOH et des organoalcoxy-silanes $ZnSi(OZ')_{3-n}$ ou un organochlorosilane $ZnSiCl_{3-n}$ avec le (PMOs pour Periodic Mesoporous OrganoSilicas) dans un solvant approprié sous reflux. Ce type de greffage est compatible avec une grande variété de groupement Z. toutefois, il peut en résulter une répartition non homogène des groupes organiques dans les pores. Dans des cas extrêmes (par exemple, avec un greffon très volumineux), cela peut conduire à la fermeture complète des pores (blocage des pores) [66].

Fonctionnalisation par post-synthèse

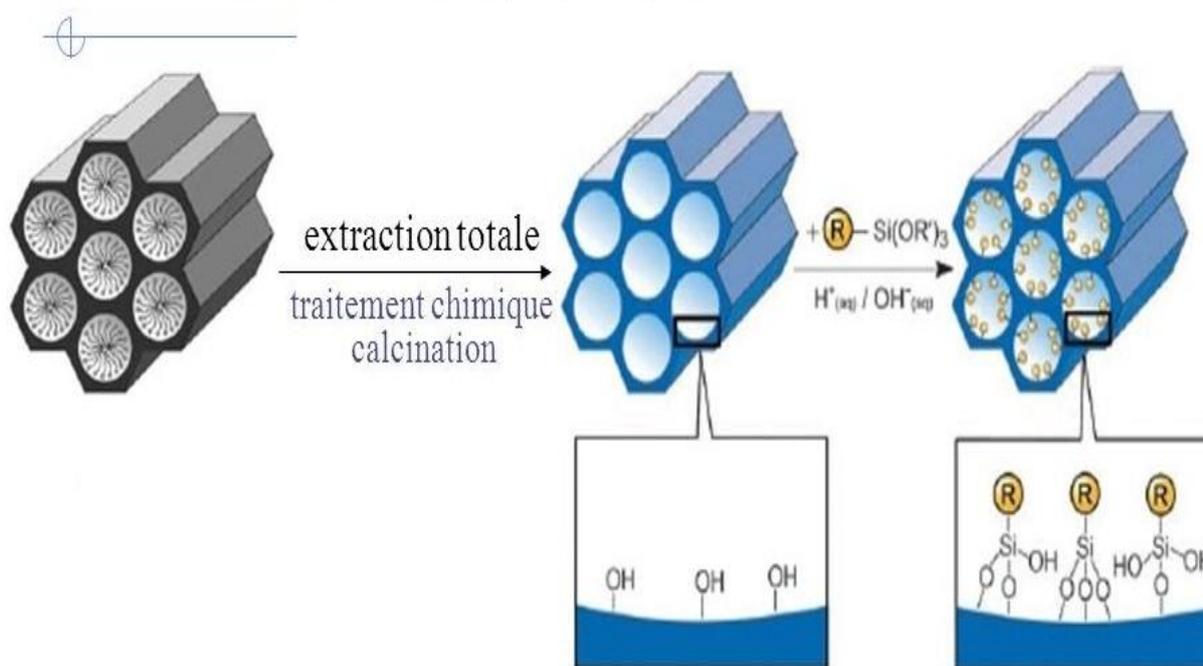


Figure I.20 : Fonctionnalisation des silanols de surface par post-greffage [67]

1.2.5.2.2. Co-condensation :

C'est une voie directe de fonctionnalisation des silices mésoporeuses. Les précurseurs siliciques de type $Si(OR')_4$ sont co-condensés avec les organosilanes $(R'O)_3SiR$, en présence d'agents structurants. Le précurseur le plus utilisé est le tétraéthylorthosilicate TEOS ($R' =$ groupement éthyle). Les groupements organiques sont ainsi ancrés de manière covalente sur la surface de la silice [68] (Figure I.21). Cette technique est bien décrite dans la littérature [69, 70].

C'est une méthode qui se fait en une seule étape et qui permet de surmonter les restrictions du greffage post-synthèse, comme la limitation du nombre de silanols réactifs et les problèmes de diffusion du greffon. La fonctionnalisation par co-condensation est très couramment utilisée car elle est rapide, simple, et elle présente l'avantage d'une répartition plus homogène des groupements organiques au sein du matériau par rapport au greffage post-synthèse et permet

d'éviter le problème du blocage des pores. Récemment, il a été montré qu'il était possible d'ajouter d'importantes quantités de fonctions organiques sans destruction des structures. Cependant, elle présente quelques inconvénients, généralement le degré d'ordre mésoscopique des matériaux diminue avec l'augmentation de la concentration des organosilanes dans le mélange réactionnel [67]. De plus, il est impossible d'éliminer le tensioactif pour libérer la porosité du matériau par calcination, car les fonctions greffées sont généralement sensibles à la température. L'élimination doit être faite par lavage.

Il s'agit d'étudier l'influence des caractéristiques initiales du matériau liées aux paramètres de synthèse ou de calcination sur la fonctionnalisation de SMO de type SBA-15 pour les rendre hydrophobes [71]. C'est la raison de choisir le greffage post-synthèse.

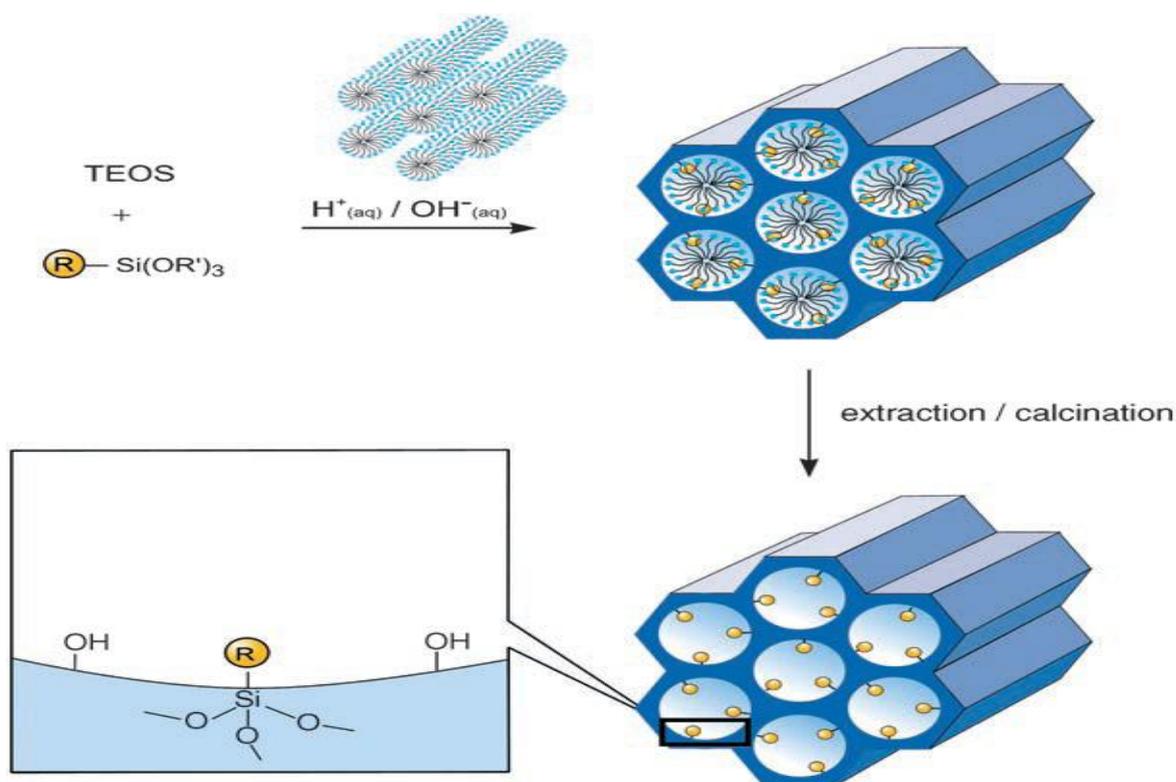


Figure I.21 : Fonctionnalisation par co-condensation [67]

1.2.5.2.3. Organosilicates mésoporeux périodiques (PMOS) :

Enfin, une troisième technique de fonctionnalisation consiste à condenser des précurseurs de type silsesquioxanes (R'O)₃Si-Z-Si(OR')₃. La synthèse peut également être réalisée en présence de tensioactifs de manière à générer une porosité. La présence de tensioactif en tant qu'agent structurant nécessite toutefois que le groupement organique à incorporer ne soit pas trop encombrant et suffisamment rigide pour permettre la condensation du matériau [72]. Ce procédé est largement connu en chimie des sols-gels. Les unités organiques font partie intégrante du mur (Figure I.22). Elles sont de ce fait distribuées de manière très homogène au

sein des matériaux.

Les premiers travaux sur ce type de solides ont été rapportés en 1999 par trois groupes travaillant indépendamment les uns des autres [73-75]. Depuis, les PMOs sont considérés comme des matériaux très prometteurs de par leurs nombreuses applications potentielles dans des domaines comme l'adsorption, la chromatographie ou encore la catalyse [76].

Un **aérogel** est un matériau semblable à un gel où le composant liquide est remplacé par du gaz. C'est un solide à très faible densité avec plusieurs propriétés remarquables

Un **xérogel** est un matériau à réseau macromoléculaire d'oxydes, vitreux, fabriqué par le procédé sol-gel (abréviation « solution-gélification ») et en général plus dense et moins macroporeux qu'un aérogel. Les aérogels ou les xérogels obtenus présentent des surfaces spécifiques très élevées (jusqu'à 1800 m²/g) et une grande stabilité thermique, mais le système poreux est très désordonné et la distribution de taille est plutôt large [73, 74, 75]. La synthèse des PMOs a ensuite été élargie à d'autres groupements organiques tels que le méthylène, le phénylène, le biphenylène et le thiophène. Il est également possible de synthétiser des PMOs à partir de deux précurseurs siliciques différents ce qui conduit à la formation d'un matériau bi-fonctionnel. La possibilité de préparer des surfaces multifonctionnelles est une voie très intéressante, notamment pour la catalyse.

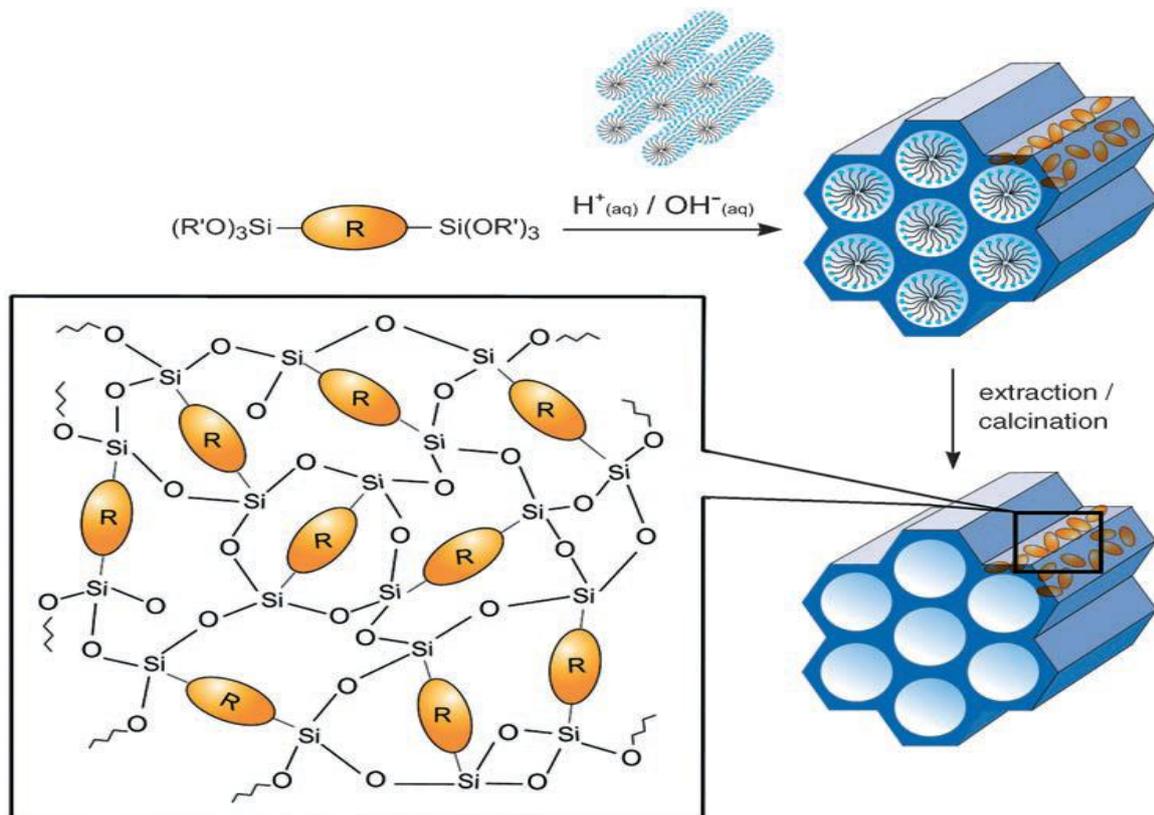


Figure I.22 : Fonctionnalisation de type PMOS (R = pont organique) [67].

I.3. Caractérisation :

Plusieurs techniques peuvent être employées pour caractériser les silices mésoporeuses. Ces caractérisations permettent de mieux comprendre les propriétés physico-chimiques des matériaux, qui sont utilisés pour de multiples applications. Les techniques couramment utilisées sont la spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF), la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), l'Analyse Thermo Gravimétrique (ATG). D'autres techniques permettent d'observer la morphologie des matériaux (Microscopie Électronique en Transmission (TEM) et à Balayage (MEB) et leur porosité (adsorption/désorption de gaz). De plus, la diffraction des rayons X, permet d'étudier en détail l'organisation de la structure des pores. Quant à la zétamétrie, elle nous renseigne sur les charges de surface des matériaux.

I.3.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF):

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est une technique d'analyse qui permet d'identifier les groupements chimiques des composés. Le principe de l'analyse est basé sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé.

Chaque groupement vibre à sa propre longueur d'onde et chacune de ces vibrations donne lieu à une absorption. Les différents montages disponibles permettent d'analyser pratiquement tout type de matériaux. Les silices mésoporeuses sont caractérisées par cette technique. Dans la zone ($1300-400\text{ cm}^{-1}$) du spectre IRTF on observe des détails sur les substitutions isomorphes, pendant que la région ($4000-3000\text{ cm}^{-1}$) participe à la détermination des différents sites acides et des groupes silanols.

I.3.2. Résonance magnétique nucléaire à l'état solide RMN (^{13}C et ^{29}Si):

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à l'état solide est une méthode spectroscopique basée sur l'étude des spins nucléaires des atomes considérés lorsque ceux-ci sont placés dans un champ magnétique. Il en résulte des interactions susceptibles de fournir des informations sur la structure du matériau. Ainsi, la mesure du déplacement chimique (δ) par rapport à une référence permet de caractériser l'environnement local d'un noyau [77-79].

Dans les liquides, le mouvement brownien est suffisamment rapide pour moyenniser la partie anisotrope des interactions, ce qui permet d'avoir des spectres avec des raies de résonance très fines. Dans les solides, la partie anisotrope des interactions n'est pas moyennée, ce qui entraîne un fort élargissement des raies. Diverses techniques ont été développées afin d'annuler ou de

minimiser ces interactions [80].

La résonance magnétique nucléaire peut être utilisée à la fois en milieu solide et liquide. C'est une technique puissante pour élucider la structure de composés moléculaires à l'aide des déplacements chimiques, ainsi que des couplages et des intensités relatives des pics de résonance.

La RMN ^{29}Si renseigne sur la teneur en silanols du matériau et, le cas échéant, permet de confirmer le greffage des molécules organiques au sein du matériau tout en évaluant son taux. La RMN ^{13}C carbone permet de suivre les différentes fonctions ancrées à la surface des matériaux [81-82].

I.3.3. Analyses thermogravimétriques :

Deux propriétés physiques sont examinées lors de l'analyse thermique des matériaux.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) mesure les pertes de masse de l'échantillon et l'analyse thermodifférentielle (ATD) détermine les échanges de chaleur. L'ATG et l'ATD sont souvent couplées afin d'effectuer les deux analyses sur un même échantillon.

L'analyse thermogravimétrique nous a permis de déterminer la stabilité thermique des matériaux mésostructurés et de connaître la masse de l'échantillon après désorption des espèces en surface.

Elle nous a également permis de connaître la température de déshydratation des solide, de décomposition des matières organiques incluses dans le matériau (tensioactifs, agent porogène, fonctions organiques) et celle de déhydroxylation des groupes Si-OH dans les pores.

I.3.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Cette technique consiste à envoyer un faisceau accéléré (1 à 40 keV) d'électrons sur l'échantillon. Ce faisceau peut balayer suivant deux directions la surface de l'objet. Le signal détecté est transmis à un écran vidéo dont le balayage est synchrone avec celui du faisceau. Le signal détecté est en fait produit par des électrons qui interagissent avec la matière. La surface de l'échantillon est rendue conductrice par le dépôt d'une mince couche d'or. Le principal avantage de cette méthode est la possibilité d'étudier directement des échantillons massifs.

Les techniques de microscopie électronique sont des méthodes de caractérisation directe des matériaux mésoporeux à la différence des techniques précédemment décrites qui nécessitent une exploitation des données. Différents types de morphologies (forme et taille des particules) peuvent être observés grâce à la microscopie électronique à balayage.

I.3.5. Microscopie électronique à Transmission (MET) :

Cette technique permet d'observer l'arrangement local des pores du matériau et ne peut donc pas se substituer à la diffraction de rayons X qui donne une vue globale de la structure du composé.

L'image obtenue par microscopie électronique en transmission provient des interactions se produisant lors du passage d'un faisceau d'électrons accélérés par une forte tension à travers l'échantillon. Selon la densité et l'épaisseur du matériau, l'intensité des électrons transmise au travers de l'échantillon varie, produisant ainsi la variation de contraste observée sur l'image.

Le principe consiste à envoyer un faisceau d'électrons accélérés à 105 volts sur un échantillon ultra-mince (quelques centaines de nanomètres) et d'analyser le faisceau transmis. Celui-ci nous renseigne sur la structure cristalline du composé grâce aux propriétés de diffraction des électrons et sur son contraste chimique qui dépend du numéro atomique de l'élément.

Le (MET) peut également ouvrir une image réelle de la distribution atomique en volume et en surface d'un monocristal [83].

I.3.6. Diffraction des rayons X (DRX) :

Une autre caractérisation des silices mésoporeuses est la diffraction des rayons-X (DRX). La cristallographie aux rayons X ou diffractométrie de rayons X. C'est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. La diffraction n'ayant lieu que sur la matière cristalline.

Les silices mésoporeuses sont constituées de parois de silice amorphe et d'un arrangement ordonné des pores. La diffraction des rayons X permet d'étudier cette structure régulière des pores. Cette méthode utilise un faisceau de rayons X qui rencontre le cristal provoquant la dispersion du faisceau lumineux dans des directions spécifiques. Par la mesure des angles et de l'intensité des rayons réfractés, il est possible d'obtenir une image tridimensionnelle de la densité électronique dans le cristal. En cristallographie, la dimension des paramètres est généralement de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Dans les matériaux mésoporeux, ces paramètres sont plutôt de l'ordre du nanomètre. Ainsi, les diffractogrammes obtenus sont constitués d'un nombre limité de réflexions situées aux petits angles. Cette région des bas angles de diffraction permet de distinguer les différentes phases des matériaux mésoporeux (hexagonale, cubique ou lamellaire).

Les informations apportées par la diffraction des rayons X permettent à l'aide des informations obtenus avec les isothermes d'adsorption-désorption d'azote de calculer

l'épaisseur des parois de silice amorphe à l'aide de l'équation de Bragg.

L'équation de Bragg :

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Avec

d : la distance entre deux plans réticulaires

n : l'ordre de diffraction

λ : la longueur d'onde du faisceau entrant

θ : l'angle d'incidence

I.3.7. Diffusion-diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) :

La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS en anglais : Small Angle X-rays Scattering) est une technique expérimentale qui permet d'étudier les propriétés structurales des matériaux à une échelle allant de 1 à 100 nm. Cette technique permet de mesurer et d'analyser les modulations d'intensité diffusée par un faisceau de rayons X traversant l'échantillon à des angles extrêmement proches du faisceau direct. Le faisceau de rayons X diffracté sur les différents plans de la structure conduit à l'observation de pics de Bragg caractéristiques de la géométrie du système. Les différents plans sont espacés d'une distance appelée distance de répétition et est liée à la loi de Bragg (Figure I.23):

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \cdot \lambda$$

avec

d_{hkl} : la distance de répétition ;

θ : le demi-angle de diffraction ;

n : l'ordre de réflexion ;

λ : la longueur d'onde des rayons X.

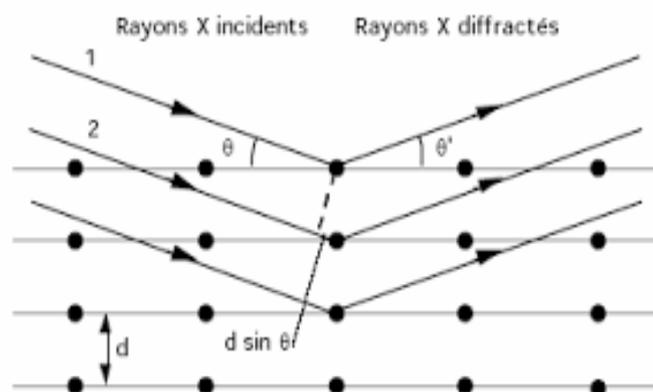


Figure I.23 : Schéma illustrant la loi de Bragg

I.3.8. Isothermes d'adsorption-désorption de d'azote :

Les isothermes d'adsorption-désorption exploitent la propriété d'adsorption de molécules de gaz par les matériaux mésoporeux. Elle fournit des informations sur les volumes des pores, leur distribution en taille et la surface spécifique.

Les mesures de surface spécifique et de volumes poreux, ont été réalisées à l'aide d'un appareil Micromeritics TRISTAR 3000 avec injection automatique d'azote, en traçant les isothermes d'adsorption et de désorption. L'isotherme d'azote a été effectuée à -196°C (77 K) et les calculs des surfaces et volumes poreux seront détaillés au chapitre II.

I.3.9. Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV) :

La spectroscopie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm - 1 400 nm). C'est une méthode efficace pour la détermination des transitions électroniques des molécules organiques et inorganiques.

I.3.10. Spectroscopie photoélectronique des rayons X (XPS) :

La spectroscopie photoélectronique de rayons X (XPS) fournit une grande quantité d'informations pour analyser une grande variété d'échantillons. Avec une analyse simple de XPS il est possible d'obtenir une information qualitative et quantitative sur tous les éléments présents dans la surface, sauf le H et le He. On peut aussi avoir des détails sur la chimie, la distribution et la morphologie de la surface. De plus, on peut obtenir des informations sur la structure et le degré d'oxydation des éléments étudiés.

Des matériaux mésoporeux contenant différents hétéroatomes tels que Al, Ti, V, Nb, et Zr ont été analysés par la technique XPS pour obtenir des informations sur la dispersion des hétéroatomes dans la structure des matériaux [84-87].

I.4. Applications des Matériaux Mésoporeux :

Depuis 1992 Les chercheurs se sont intéressés aux matériaux mésoporeux organisés à base de SiO_2 . Ils présentent des propriétés texturales intéressantes grâce à leurs importante surface spécifique pouvant atteindre jusqu'à $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, des pores de diamètre élevé (50 à 300 Å) présentant une distribution en taille de pore étroite et une grande stabilité hydrothermique grâce à des parois épaisses allant jusqu'à 40 Å.

Ces matériaux mésoporeux peuvent être mis à profit pour différentes applications, telles que la catalyse, l'échange ionique, l'adsorption et la séparation [88], la chromatographie [89-90], la sorption du méthane [91] ou de l'hydrogène [92].

Les silices mésoporeuses organisées de type SBA-15 ont été utilisées principalement pour la catalyse [93], la séparation [94], l'immobilisation d'enzymes [95-97], la libération de médicament [98], l'adsorption [99-101], ou encore en tant que phase stationnaire en chromatographie [102, 103]. Des efforts importants ont été consacrés pour ajuster la porosité, la morphologie ou encore la nature des groupements fonctionnels présents au sein du matériau dans le but d'adapter les paramètres à des applications spécifiques.

Les matériaux mésoporeux silicatés ne sont pas adaptés à des applications catalytiques et environnementales, en raison de l'absence de sites actifs à leur surface. Des efforts importants ont été consacrés pour régler ce problème [104, 105].

Les matériaux mésoporeux à base de carbone ont été étudiés pour le stockage de l'hydrogène [106-108]. Les matériaux mésoporeux $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ [109, 110] ont eu un grand succès dans le domaine de la photocatalyse hétérogène, puisque le TiO_2 possède des propriétés catalytiques intéressantes du fait de sa capacité d'absorption des photons.

Dans le domaine de la catalyse et de l'échange ionique, plusieurs travaux ont été développés avec des matériaux mésoporeux à base de niobium, de sulfate de zirconium et de phosphate pour étudier la photo-oxydation catalytique de molécules organiques. Les propriétés d'échange ionique des matériaux mésoporeux alumino-phosphatés ont été étudiées par le groupe de Stein [111, 112], lequel a montré que ces composés sont plus efficaces que des résines commerciales pour échanger des colorants anioniques.

Les silices mésoporeuses permettent de préparer différents types de catalyseurs acides, basiques ou d'oxydation, en substituant un atome de Si par un métal. L'introduction d'Al conduit à un catalyseur acide, de Ti à un catalyseur d'oxydation [113], et l'Al suivi d'un échange ionique conduit à un catalyseur basique [114]. La catalyse hétérogène [115, 116] est une autre voie explorée. Elle consiste à introduire des fonctions actives dans les pores, par exemple la présence des fonctions amines agit comme un catalyseur dans la synthèse de monoglycérides [117] ou de ligands à base de phosphate [56]. L'efficacité des procédés catalysés peut être améliorée grâce à l'hétérogénéisation de centres actifs. Dans le domaine de l'environnement (dépollution de l'air et l'eau), les silices mésoporeuses fonctionnalisées en

greffant des groupements amines et thiol sont utilisées tant qu'adsorbant des polluants organiques et inorganiques [57, 60, 115, 118].

Les métaux lourds sont présents sous forme d'oxydes ou de sels dans les eaux qui proviennent des rejets industriels et des eaux résiduaires. Parmi les métaux lourds les plus nocifs sont le chrome (Cr^{3+}), l'arsenic (As^{3+}), le plomb (Pb^{3+}), le mercure (Hg^{2+}), le cadmium (Cd^{2+}), le zinc (Zn^{2+}) ainsi que le cuivre (Cu^{2+}). Ils présentent un effet néfaste sur la santé humaine (troubles neurologiques, affaiblissement du système immunitaire, anémie, etc). En plus, ce sont des des micro-polluants qui peuvent altérer les fonctions biochimiques et physiologiques des plantes et des animaux aquatiques. Des études récentes ont été faites par Liu et al. [119] sur l'adsorption des métaux lourds par les matériaux mésoporeux à base de silice. Ils ont préparé des silices de type SBA-15 fonctionnalisées avec des groupements thiols et amines qui sont capables d'adsorber les cations métalliques présents dans les eaux usées. Les SBA-15 thiolées montrent une grande affinité de complexation pour les cations mercure, tandis que les SBA-15 aminées possèdent une grande capacité d'adsorption pour les cations tels que le cuivre, le zinc, le nickel et le chrome. Dai et al. [120], ont amélioré la sélectivité d'adsorption de certains cations par impression de surface. Cette modification consiste à recouvrir la surface avec le complexe du ligand et du cation cible de telle sorte que quand l'ion se libère par un changement de pH, les sites accepteurs ainsi créés reflètent la taille et les conditions stoechiométriques du cation choisi ; ce qui augmente la sélectivité d'adsorption.

Le charbon actif est un adsorbant utilisé pour l'adsorption de composés organiques, mais ceux-ci n'ont pas de très bonnes propriétés de régénération (détérioration de la structure et fixation irréversible des composants dans les pores), ce qui nécessite un traitement coûteux. Zhao et al. [121] ont synthétisé d'autres types de matériaux mésoporeux, à partir de deux tensioactifs soit le cétypyridinium bromide (CPB), soit le cétylmethylammonium bromide (CTAB). Ils ont mis en évidence que le choix de tensioactif joue un rôle primordial sur la sélectivité et la capacité d'adsorption des matériaux étudiés. Par exemple, les matériaux synthétisés avec du CTAB présentent un pourcentage d'adsorption allant jusqu'à 63,8% pour les acides chloroacétiques. Tandis que ce pourcentage est de 44,5 % pour ceux synthétisés avec du CPB. Par contre, le pourcentage d'adsorption du toluène par les matériaux synthétisés avec du CTAB est de 31,3 %, contre à 60,7 % pour ceux synthétisés avec du CPB. Sayari et al [57] ont synthétisé des MCM-41 et ont élargi la taille des pores avec une amine à longue chaîne N,N-diméthyldécylamine (DMDA). Après extraction de l'amine, le matériau obtenu a été utilisé pour l'adsorption des polluants organiques appartenant à la famille de 4-chloroguaiacol (ie, 4-

chloro-2-methoxyphénol) et du 2,6-dinitrophénol. Ils ont obtenu des capacités d'adsorption allant jusqu'à 98,5 mg de polluant par gr d'adsorbant. Dans notre travail de thèse nous avons choisis de synthétiser et modifier des silices de types SBA-15 pour adsorber des colorants.

Conclusion :

Dans ce chapitre une revue bibliographique sur les systèmes à base tensioactif, la synthèse des différents matériaux mésoporeux ainsi que leur fonctionnalisation de la surface a été décrite.

La voie sol-gel permet en présence de tensioactifs de préparer des mésoporeux avec une structure ordonnée, des taille des pores jusqu'à 50 nm, et une importante surface spécifique pouvant atteindre 1000 m²/g. D'après la littérature, il apparait que, les matériaux mésoporeux siliciques peuvent être des catalyseurs efficaces pour la dépollution. En effet ces matériaux sont de bons candidats pour l'adsorption de polluants organiques comme les colorants ou les molécules biologiques telles que les enzymes.



[Tapez un texte]



[Tapez un texte]

Références bibliographiques :

- [1] T.F. Tadros « Applied Surfactants. Principles and Applications » WILEY-VCH (2005).
- [2] J. C. Ravey, M. J. Stébé, *Colloid Surface A* 1994, 84, 11
- [3] Carine ASSAKER Thèse de doctorat septembre 2014
- [4] P. Ekwall, dans *Advances in liquid crystals Vol. 1*, Ed. Brown G. H., Academic Press, New York, 1975, p. 1-142.
- [5] R. G. Laughlin, Academic Press, London, 1994, p. 181-233.
- [6] Rudina BLETA Thèse de doctorat novembre 2007 université de Nancy
- [7] W. C. J. Griffin, *Cosmetics Chemists* 1949, 1, 311-326.
- [8] M. E. Davis, *Nature* 2002, 417, 813-821.
- [9] G. J. d. A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chemical Reviews* 2002, 102, 4093-4138.
- [10] V. Chiola, J. E. Ritsko, C. D. Van der Pool, U. S. Patent , 1971, 3, 556-725.
- [11] T. Yanagisawa, T. Shimuzu, K. Kuroda, C. Kate., *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1990, 63, 988-992.
- [12] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communication*, 1993, 680-682.
- [13] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C T. Q. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10834-10843.
- [14] D. Huo, U. Margolese, J. Ciesla, T. E. Feng, P. Gier, R. Sieger, P. M. Leon, F. Petroff, G. D. Schüth, Stucky, *Nature*, 1994, 368, 317-321.
- [15] P. T. Tanev, T. J. Pinnavia, *Science*, 1995, 267, 865-867.
- [16] S. A. Bagshaw, T. J. Pinnavia, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1996, 35, 1102-1105.
- [17] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science*. 1998, 279, 548-52.
- [18] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Journal of the American Chemical Society* 1998, 120, 6024-6036.

-
- [19] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, 1995, 359, 710–712.
- [20] G. Qye, J. Sjoblom, M. Stoker 2001., *Adv. Colloid Interf. Sci*, 89, 439-466.
- [21] E.F. Vansant, P. Van Der Voort, K.C. Vrancken. *Studies in Surface Science and Catalysis*; Vol 33 (1995).
- [22] R.K. Iler: *The chemistry of silica*; Ed. Wiley Interscience, New York (1979).
- [23] K.K. Unger: *Porous silica*; Ed. Elsevier, Amsterdam (1979).
- [24] D. Barby: *Characterization of powder surfaces*; G.D. Parfitt & G.S.W. Sings Ed .
Academie Press, London (1979).
- [25] C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Schaefer, C.S. Achley, *J Non-Cryst. Solids* (1982), 48, 47-64.
- [26] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* 1992, 359, 710-712.
- [27] J. C. Vartuli, C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, A. S. Chu, S. B. McCullen, I. D. Johnson, E. W. Sheppard, *Chem. Mater.* 1994, 6, 2070-2077.
- [28] C. Y. Chen, S. L. Burkett, H. X. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.* 1993, 2, 27-34.
- [29] 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.* 1994, 6, 1176-1191.
- [30] P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature* 1994, 368, 317-321.
- [31] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science* 1995, 269, 1242-1244.
- [32] N. R. B. Coleman, G. S. Attard, *Microporous Mesoporous Mater.* 2001, 44, 73-80.
- [33] G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Goltner, *Nature* 1995, 378, 366-368.
- [34] C. G. Göltner, M. Antonietti, *Adv. Mater.* 1997, 9, 431-436.
- [35] P. Feng, X. Bu, G. D. Stucky, D. J. Pine, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 994-995.
- [36] S. A. El-Safty, J. Evans, *J. Mater. Chem.* 2002, 12, 117-123.
- [37] S. A. El-Safty, T. Hanaoka, *Chem. Mater.* 2003, 15, 2892-2902.
- [38] S. A. El-Safty, F. Mizukami, T. Hanaoka, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 9255-9264.
- [39] K. Zimny, J. L. Blin, and M. J. Stébé, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 11285-11293.
- [40] A. Monnier, F. Schuth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B.F. Schmelka, *Science* (1993), 261, 1299-1303.

-
- [41] A.C. Voegtlin, F. Ruch, J.L. Guth, J. Patarin, L. Huve, *Micro. Meso. Mater.*, 1997, 9, 95-105.
- [42] Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 1996, 8, 1147-1160.
- [43] A. Galarneau, N. Cambon, F. Di Renzo; R. Ryoo; M. Choi ; F. Fajula; *New J. Chem.* 2003, 27, 73-79.
- [44] A. Galarneau; A. Barodawalla; T. J. Pinnavaia; — *Nature* 1995, 374, 529-531.
- [45] A. Galarneau; D. D. Giscard; F. Di Renzo; F. Fajula. *Catal. Today* 2001, 68, 191-200.
- [46] K. Cassiers; T. Linssen; M. Mathieu; M. Benjelloun; K. Schrijnemakers; P. Van Der Voort; P. Cool; E. F. Vansant; *Chem. Mater.* 2002, 14, 2317-2324.
- [47] N. Igarashi; K. A. Koyano; Y. Tanaka; S. Nakata; K. Hashimoto; T. Tatsumi;. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2003, 59, 43-52.
- [48] A. Stein, *Adv. Mater.* 2003, 15, 763-775.
- [49] P. Reinert, B. Garcia, C. Morin, A. Badiei, P. Perriat, O. Tillement, L. Bonneviot, *Stud. Surf. Sci Catal.* 2003, 146, 133-136.
- [50] J. M. Kisler; M. L. Gee; G. W. Stevens; A. J. O'Connor; *Chem. Mater.* 2003, 15, 619-624.
- [51] P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, T. Yashima, *Chem. Mater.* 2002, 14, 1657-1664.
- [52] C.L. Hui, X.G. Li, I.-M. Hsing, *Electrochim. Acta* 2005, 51, 711-719.
- [53] T.M. Long, B.A. Simmons, J.R. McElhanon, S.R. Kline, D.R. Wheeler, D.A. Loy, K. Rahimian, T. Zifer, G.M. Jamison, *Langmuir* 2005, 21, 9365-6393.
- [54] F. Q. Zhang, Y. Yan, H. F. Hang, Y. Meng, C. Z. Yu, B. Tu, D. Y. Zhao, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 8723-8732.
- [55] M. Kruk, M. Jaroniec, H.C. Ko, R. Ryoo, *Chem. Mater.*, 2000, 12, 1961-1968.
- [56] Q. Hu, J.E. Hampsey, N. Jiang, C.Li, Y. Lu, *Chem. Mater.* 2005, 17, 1561-1569.
- [57] A. Sayari; S. Hammoudi; Y. Yang; *Chem. Mater.* 2005, 17, 212-216.
- [58] C. Boissière, A. van der Lee, A. El Mansuri, A. Larbot, E. Prouzet, *Chem. Commun.* 1999, 2047-2048.
- [59] J. Pang, H. Na, Y. Lu, *Microporous Mesoporous Mater.* 2005, 86, 89-95.
- [60] L. Mercier, T.J. Pinnavaia, *Adv. Mater.* 1997, 9, 500-530.
- [61] Y. Liang, R. Anwender, *Microporous Mesoporous Mater.* 2004, 72, 153-165.
- [62] C. Bianchini, V. Dal Santo, A. Meli, W. Oberhauser, R. Psaro, F. Vizza, *Organometallics*, 2000, 19, 2433-2444.
- [63] S.K. Pardeshi, R.Y. Pawar / *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2011, 334, 35–43.

-
- [64] H. P. Yiu, P. A. Wright, N. P. Botting, *Microporous Mesoporous Mater.* 2001, 763, 44-45.
- [65] D. E. De Vos, M. Dams, B. F. Sels, P. A. Jacobs, *Chem. Rev.* 2002, 102, 3615-3640.
- [66] Stein, A.; Melde, B. J.; Schrodin, R. C., *Advanced Materials* 2000, 12, 1403-1419.
- [67] F. Hoffmann; M. Cornelus; J. M. Morell; M. Froba *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45, 3216-3251.
- [68] A. Taguchi, F. Schuth, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2005, 77, 1-45.
- [69] M. H. Lim, C. F. Blanford, A. Stein, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 4090-4091.
- [70] S. L. Burkett, S. D. Sims, S. Mann, *Chem. Commun*, 1996, 1367-1368.
- [71] Taissire Benamor these de doctorant decembre 2011
- [72] B.Hatton, K.Landskron, W.Whitnall, D.Perovic, G.A.Ozin, *Acc. Chem. Res.* 2005, 38, 305-312.
- [73] S. Inagaki; S. Grun; Y. Fukushima; O. Terasaki; *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 9611-9614.
- [74] T. Asefa; M. J. MacLachan; N. Coombs; G. A. Ozin; *Nature*, 1999, 402, 867-871.
- [75] B. J. Melde; B. T. Holland; C. F. Blanford; A. Stein; *Chem. Mater.*, 1999, 11, 3302-3308.
- [76] Yang, Q. H., Liu, J., Zhang, L. Li, C. J. *Mater. Chem.* 2009, 19, 1945-1955.
- [77] L. Delevoye. Thèse de l'Université de Sciences et Technologie de Lille. 1998.
- [78] A.C.C.F.C, Fyfe. Press Guelph, Ontario, Canada. 1983.
- [79] M. Mehring. Spingler-Verlag Berlin Heidelberg New York. 1983.
- [80] D. Canet. *La RMN: concepts et methods*, Inter Editions, Paris. 1991.
- [81] E. Lippmaa; M. Magi; A. Samosen; M. Tarmak; G. Engelhardt; *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 4992-4996.
- [82] A. Steel; S.W. Carr; M.W. Anderson; —²⁹Si solid-state NMR study of mesoporous M41S materials *Chem. Mater.* 1995, 7, 1829-1832.
- [83] a) J. M. Thomas, O. Terasaki, P. L. Gai; W. Zhou, J. Gonzalez-Calbet; *Acc. Chem. Res.* 2001, 34, 583-594.
- [84] R. Mokaya, W. Jones, *J. Mater. Chem.* 1999, 9, 555-561.
- [85] J. F. Moulder; W. F. Stickle; P. E. Sobol; K. D. . Bomben; *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Eden Prairie, Minn: Physical Electronics Division, Perkin-ElmerCorp.1992.
- [86] J.S. Reddy; A. Dicko; A. Sayari; *Chem. Ind.* 1997, 69, 405-415.
- [87] A. Sayari, K.M. Reddy, I. Moudrakovski, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1995, 98, 19-21.

-
- [88] T. Sano, K. Doi, H. Hagimoto, Z. Wang, T. Uozumi and K. Soga, *Chem. Commun.*, 1999, 125, 777-784.
- [89] M. Grun, A. A.Kurganov, S.Schacht, F. Schuth and K. K. Unger, *J. Chromato, A*, 1996, 740, 1-9.
- [90] M. Raimondo, P. M. Sinibaldi, A. D. Stefanis and A. A. G. Tomlinson.,*Chem. Commun.* 1997, 1343-1344.
- [91] H. J. Shin, R. Ryoo, M. Kruk and M. Jaroniec, *Chem. Commun*, 2001, 349-350.
- [92] K. J. Edler, P. R. Reynolds, P. J.Branton, F. R.Trouw and J. W. White, *J. Chem. Soc.,Faraday Trans*, 1997, 93, 1667-1674.
- [93] J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M.S. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38, 56-77.
- [94] A. Stein, *Adv. Mater.* 2003, 15, 763-775.
- [95] E. Serra, E. Diez, I. Diaz, R.M. Blanco, *Micro. Meso. Mater.* 2010, 132, 487-493.
- [96] J. Jacoby, A. Pasc, C. Carteret, F. Dupire, M.J. Stébé, V. Coupard, J.L. Blin *Process Biochem*, 2013, 48, 831–837
- [97] N. Canilho, J. Jacoby, A. Pasc, C. Carteret, F. Dupire, M.J. Stébé, J.L. Blin, *Colloids Surf. B*, 2013, 112, 139–145
- [98] R. Mellaerts, C.A. Aerts, J. Van Humbeeck, P. Augustijns, G. Van den Mooter, J.A. Martens, *Chem. Commun.* 2007, 13, 1375-1377.
- [99] E. Van Bavel, V. Meynen, P. Cool, K. Lebeau, E.F. Vansant, *Langmuir.* 2005, 21, 2447-2453.
- [100] P. Gaudin, S. Dorge, H. Nouali, J. Patarin , J.F. Brillhac , E. Fiani, M. Vierling, M. Molière, *C. R. Chimie* 2015, 18, 1013–1029.
- [101] P. Majumdar, A. Y. Khan, R. Bandyopadhyaya, *Biochemical Engineering Journal* 2016, 105, 489–496.
- [102] H. Wan, L. Liu, C. Li, X. Xue, X. Liang, *J. Colloid Interface Sci.* 2009, 337, 420-426.
- [103] X. Liu, L. Li, Y. Du, Z. Guo, T.T. Ong, Y. Chen, S.C. Ng, Y.J. Yang, *Chromatogr.* 2009, 1216, 7767-7773.
- [104] M. E. Davis, *Nature*, 2002, 417, 813–821.
- [105] M. M. Nair, H. Yen, F. Kleitz, *C. R. Chimie* 2014, 17, 641–655.
- [106] N. F. Attia, S. M. Lee, H. J. Kim, and K. E. Geckeler, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2013, 173, 139–146.
- [107] K. Xia, Q. Gao, J. Jiang, and H. Wang, *Mater. Lett.*, 2013, 100, 227–229.

-
- [108] F. Peru, S. Garroni, R. Campesi, C. Milanese, a. Marini, E. Pellicer, M. D. Baró, and G. Mulas, *J. Alloys Compd.*, 2013, 580, S309–S312.
- [109] S. Zhan, D. Chen, X. Jiao, and Y. Song, *Chem. Commun.*, 2007, 20, 2043-2045.
- [110] K. Zimny, C. Carteret, and M. J. Stébé, *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 8684–8692.
- [111] B. T. Holland, P. K. Isbester, C. F. Blanford, E. J. Munson, and A. Stein, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 6796–6803.
- [112] B. T. Holland, C. F. Blanford, T. Do, and A. Stein, *Chem. Mater.*, 1999, 11, 795–805.
- [113] S. Bagshaw, F. Di Renzo, F. Fajula, *Chem. Commun.* 1996, 2209-2210.
- [114] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* 2004, 73, 3-14.
- [115] A. Stein, B.J. Melde, R.C. Schroden, *Adv. Mater.* 2000, 12, 1403-1419.
- [116] F. Fajula, A. Galarneau, F. Di Renzo, *Microporous Mesoporous Mater.* 2005, 82, 227-239.
- [117] A. Cauvel, G. Renard, D. Brunel, *J Org. Chem.* 1997, 62, 749-751.
- [118] J. Brown, L. Mercier, T.J. Pinnavaia, *Chem. Commun.* 1999, 69-70.
- [119] A.M. Liu, K. Hidajat, S. Kawi, . D.Y. Zhao, *Chem. Commun*, 2000 1145-1146
- [120] S. Dai, M.C. Burleigh, Y. Shin, C.C. Morrow, C.E. Barnes, Z. Xue, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, 38, 1235-1239.
- [121] Y.X. Zhao, M.Y. Ding, D.P. Chen, *Chim. Acta.* 2005, 542, 193–198.

Chapitre II

Préparation des Matériaux et Techniques Expérimentales de Caractérisation

Chapitre II. Préparation des Matériaux et Techniques Expérimentales de Caractérisation

Dans ce chapitre sont présentés les principaux réactifs utilisés, les protocoles de synthèse mis en œuvre pour préparer les silices mésoporeuses organisées de type SBA-15 ainsi que les différentes techniques qui ont été employées. Ces techniques ont permis de déterminer les propriétés structurales, texturales et morphologique des matériaux synthétisés. Enfin, les techniques analytiques utilisées dans cette étude sont également décrites ainsi que les méthodes pour déterminer l'activité catalytique.



II.1. Réactifs :

Dans ce travail la préparation des matériaux mésoporeux structurés nécessite un agent structurant qui est un tensioactif. Les tensioactifs utilisés ici sont des composés non ioniques. Ces tensioactifs sont commerciaux et les longueurs des chaînes hydrophobes et hydrophiles ne sont pas exactement définies. Nous avons travaillé avec deux types de tensioactifs, le premier type est un tensioactif fluoré $R^F_8(EO)_9$ a été fourni par la société DuPont. Il a une partie hydrophile constituée de 9 motifs oxyéthyléniques (OC_2H_4) et une partie hydrophobe formée d'une chaîne alkyle linéaire fluorée et de deux motifs CH_2 , jouant le rôle d'espaceur entre la tête polaire et la chaîne fluorocarbonée. Le second est un tensioactif hydrogéné qui est l'amphiphile copolymère tribloc, Pluronic P123 et a été acheté chez Sigma-Aldrich. C'est un copolymère constitué de deux blocs hydrophiles formés par des motifs oxyéthyléniques qui entourent un bloc hydrophobe formé par des motifs oxypropyléniques. Les tensioactifs ont été utilisés sans purification particulière.

La source de silice utilisée est le tétraméthoxysilane (TMOS) de formule $Si(OCH_3)_4$, et le tétraéthoxysilane de formule $Si(OCH_2CH_3)_4$ noté TEOS (98% Sigma-Aldrich). L'acide chlorhydrique (HCl 37%) à 1M a été utilisé pour ajuster le pH de la synthèse des matériaux mésoporeux silicatés. L'éthanol (99%) a servi pour l'extraction du tensioactif.

Le 3-aminopropyl-triéthoxysilane (APTES) et le toluène a été employé pour la fonctionnalisation des matériaux mésoporeux silicatés. Le toluène a permis d'effectuer un premier lavage des matériaux silicatés fonctionnalisés, puis un autre lavage a été réalisé à l'acétonitrile et nous avons fini par un lavage à l'éthanol.

Nous avons travaillé avec deux colorants le rouge Congo qui est anionique et l'autre qui est cationique le vert brillant, pour étudier leur adsorption sur les différents matériaux mésoporeux préparés.

Les différents réactifs utilisés dans ce travail sont regroupés dans le tableau II.1 ainsi que leur masse molaire.

Tableau II.1 : les réactifs nécessaires pour la préparation des matériaux mésoporeux silicatés

Réactifs	Formule	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Fournisseur
Pluronic P123	HO(C ₂ H ₄ O) ₂₀ (CH ₂ CH(CH ₃)O) ₇₀ (C ₂ H ₄ O) ₂₀ H	5800	Sigma-Aldrich
R ^F ₈ (EO) ₉	C ₈ F ₁₇ C ₂ H ₄ (OC ₂ H ₄) ₉ OH	870	DuPont
Tétraméthoxysilane (TMOS)	Si(OCH ₃) ₄	152	98% Sigma-Aldrich
Tétraéthoxysilane (TEOS)	Si(OCH ₂ CH ₃) ₄	208	98% Sigma-Aldrich
Acide chlorhydrique	HCl	36	37% Sigma-Aldrich
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	98	
3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES)	H ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OC ₂ H ₅) ₃	221	99% Sigma-Aldrich
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	46	99% Sigma-Aldrich)
Toluene	C ₇ H ₈	92	Sigma-Aldrich
Eau distillée	H ₂ O	18	
Rouge Congo	<u>C₃₂H₂₂N₆Na₂O₆S₂</u>	696	Biochem Chemopharma
Vert Brillant	<u>C₂₇H₂₅N₂NaO₇S₂</u>	576	Sigma-Aldrich

II.2. Synthèses des matériaux mésoporeux :

II.2.1. Mode opératoire

1) Matériaux SBA-15

Les matériaux mésoporeux SBA-15 ont été synthétisés selon le mécanisme coopératif d'auto-assemblage en utilisant le protocole décrit dans la publication de Li *et al.* [1]

Ces matériaux sont préparés sous condition acide en utilisant le copolymère tribloc Pluronic PI23 dissout dans une solution d'eau à pH 0 (le pH a été ajusté avec une solution d'acide chlorhydrique à 1M). La solution micellaire est agitée à 300 tours par minute à température ambiante. La source de silice est le tétraméthoxysilane (noté TMOS) et sa quantité est calculée en fonction du rapport molaire tensioactif/TMOS égale à 0,017. Nous avons ajouté sous agitation le TMOS goutte à goutte et l'agitation est poursuivie durant 30 min.

Ensuite la solution obtenue est mise dans un autoclave en téflon, que l'on place dans une étuve pour réaliser un traitement hydrothermale tout d'abord à 40°C pendant 24 heures, puis à 100°C pendant 48 heures.

Enfin le matériau est lavé à l'éthanol à l'aide d'un Soxhlet durant 48 heures pour extraire le tensioactif. A la suite le matériau est séché à l'air libre.

2) Matériau mésoporeux bimodal :

Pour synthétiser le matériau mésoporeux bimodal, on dissout 0,9 g de $C_8F_{17}C_2H_4(OC_2H_4)_9OH$ nommé $R^F_8(EO)_9$ et 0,1 g de copolymère tribloc Pluronic P123 $(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$ P123 dans une solution d'acide chlorhydrique à (pH = 0,3) formant ainsi une solution micellaire contenant 10% en poids de tensio-actif. Par la suite, on ajoute 0,32 g de la source de silice, qui est le tétraméthoxysilane (TMOS) goutte à goutte dans la solution micellaire à température ambiante 20°C. Le mélange est laissé sous agitation douce (150 rpm) pendant 1 heure. Les solutions obtenues sont transvasées dans des autoclaves en téflon et placées dans une étuve à 80°C pendant 24 heures. Pour éliminer les tensioactifs on effectue un lavage à l'éthanol à l'aide d'un appareil soxhlet pendant 48 heures [2].

3) Matériaux mésoporeux FSN :

Le matériau mésoporeux FSN (Nonionic Fluorinated Surfactant) a été préparé à partir du mécanisme à cristaux liquide. 1g de tensioactif fluoré $R^F_8(EO)_9$ a été dissout dans 2.5g de source de silice tétraméthoxysilane (TMOS) dont R' (rapport molaire TA/TMOS) soit égal à 0.07, le mélange est mis sous agitation. Ensuite, 0.6 g d'une solution aqueuse, dont le pH est ajusté à l'aide de l'acide chlorhydrique 12 M (pH 1,3). Le pourcentage massique TA/eau est

de 62,5 %. Le mélange obtenu est immédiatement distillé au moyen d'un évaporateur rotatif, pour éliminer le méthanol produit. Cette étape engendre la formation d'une mésophase hybride. Ensuite, le ballon, dans lequel la synthèse est réalisée, est scellé et placé dans une étuve à 70°C pendant 70 heures. Pour éliminer le tensioactif, un lavage à l'éthanol, à l'aide d'un dispositif Soxhlet, est effectué pendant 48 heures [3].

4) Fonctionnalisation du matériau mésoporeux SBA-15 :

La modification des matériaux mésoporeux de type SBA-15 avec des groupes amino a été effectuée par réaction avec le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) dans le toluène.

2 g du matériau inorganique a été mélangé avec 9,42 ml de 3-aminopropyl-triéthoxysilane (APTES) dans 27 ml de toluène à une température de 60°C pendant 24 heures dans des conditions de reflux. Ensuite le matériau modifié a été séparé par filtration et lavé avec du toluène durant 4 heures, puis à l'éthanol pendant 10 heures. Le matériau final est obtenu après séchage à l'air libre.

5) Calcination du SBA-15

La calcination des matériaux mésoporeux de types SBA-15 a été faite à 550°C pendant 5 heures.

II.3. Technique de caractérisation

II.3.1. Diffusion-diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) :

Les propriétés structurales des matériaux mésoporeux synthétisés ont été déterminées en utilisant la technique de diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS - Small Angle X-ray Scattering). Cette technique donne des informations sur l'organisation des mésophases. La diffraction du faisceau de photons X sur les différents plans de la structure conduit à l'observation de pics de Bragg caractéristiques de la géométrie du système. Elle permet de déterminer non seulement le type d'organisation, mais aussi les distances de répétition et est reliée à la loi de Bragg qui est donnée par la relation suivante :

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

d : la distance de répétition ou distance de Bragg ;

θ : demi-angle de diffraction ;

n : ordre de réflexion (nombre entier) ;

λ : longueur d'onde rayons X.

Les rapports entre les distances de répétitions permettent de déterminer le type de structure du système étudié. D'après la loi de Bragg, plus la distance de répétition est grande, plus l'angle entre le faisceau diffracté et le faisceau direct est petit. Les matériaux étudiés présentent des distances de répétition de l'ordre de plusieurs nanomètres et les angles de diffraction sont donc petits.

L'équipement SAXS disponible au laboratoire est un montage Anton Paar SAXSess mc². Il est constitué par (figure II.1) :

- Un tube PANalytical produisant les rayons X, qui fonctionne avec une tension de 40 kV sous un courant de 50 mA. Dans le cas d'une anode de cuivre, seule la raie $K\alpha$, de longueur d'onde 1,54 Å, est utilisée, les autres raies (K β) d'intensité moins importante sont adsorbées par un filtre en nickel,
- un miroir (lame de quartz recouvert d'or) pour rendre le faisceau incident monochromatique et le focaliser,
- Un système de collimation composé de fentes permettant de rendre le faisceau plus homogène,
- une chambre de mesure sous vide équipée d'un contrôleur de température à effet Peltier où est introduite la cellule contenant l'échantillon retenu entre deux feuilles de Kapton®,
- une caméra CCD (charged-couple device) (La distance échantillon – détecteur est de 309 mm).

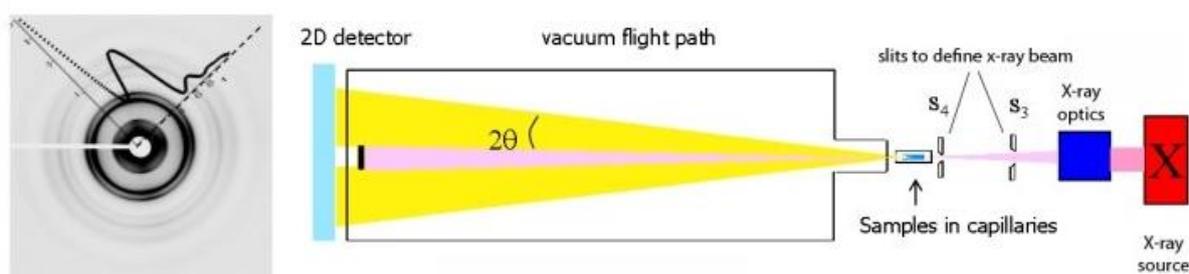


Figure II.1 : Montage SAXS

Ce montage a été utilisé pour caractériser la structure des matériaux mésoporeux.

Lorsque les matériaux obtenus présentent une organisation hexagonale ils ont généralement trois pics de diffraction, les rapports entre les pics de diffraction sont les suivants : 1, $\sqrt{3}$; 2 et

éventuellement $\sqrt{7}$. Le diffractogramme correspondant à cette structure est présenté sur la Figure II.2.

Le paramètre de maille (a_0) de la structure correspond à la somme du diamètre d'un pore et de l'épaisseur de la paroi de silice. Il est calculé à partir de la distance de répétition donnée par le premier pic et selon la relation :

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$$

La taille des pores est déterminée par analyse d'adsorption/désorption d'azote et par une simple soustraction il est facile de connaître l'épaisseur de la paroi du matériau, paramètre important car il donne une information sur la résistance du matériau. Des parois épaisses participent à une bonne stabilité hydrothermale du matériau.

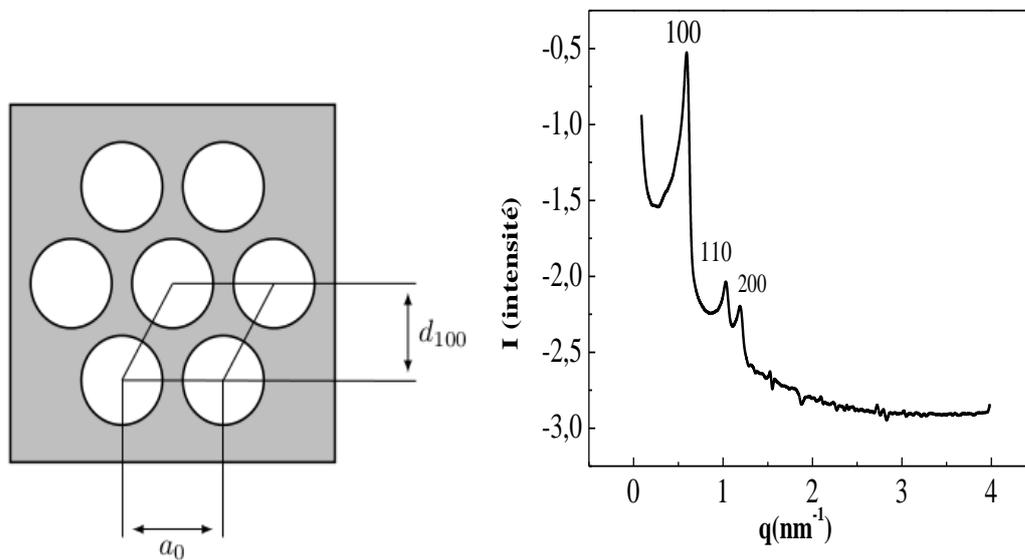


Figure II.2 : Schéma et diffractogramme d'un matériau présentant une structure hexagonale (SBA-15)

Les matériaux présentant un arrangement vermiforme des canaux sont caractérisés par des diffractogrammes constitués d'un seul pic large (Figure II.3) et par l'absence de réflexion secondaire. La position de cette raie représente la distance moyenne entre les pores.

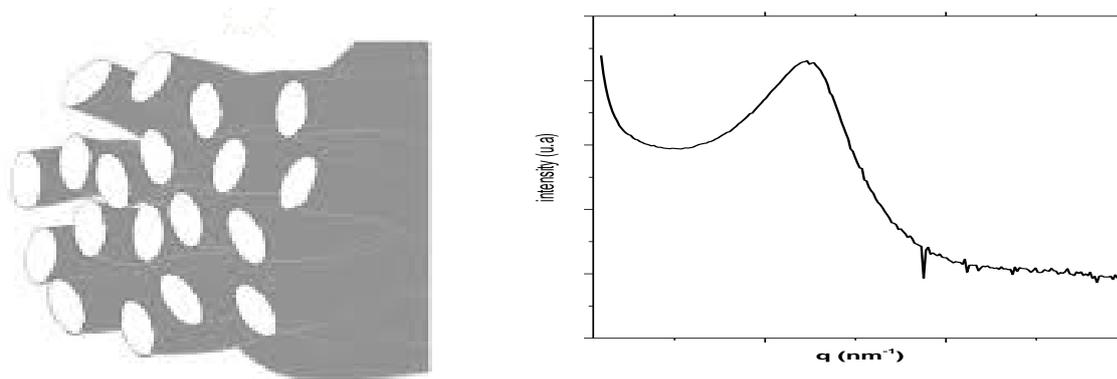


Figure II.3 : Schéma et diffractogramme d'un matériau présentant une structure vermiforme.

II.3.2. Adsorption/désorption d'azote :

Plusieurs techniques permettent d'obtenir des informations sur la texture poreuse des matériaux mésoporeux, parmi ces techniques, nous avons choisi la méthode d'adsorption-désorption de gaz, et plus particulièrement l'azote. Cette technique permet d'accéder à la surface spécifique, au volume poreux, à la taille des pores ainsi qu'à leur distribution.

Les méthodes fondées sur les phénomènes d'adsorption de gaz consistent à mesurer, à une température donnée (généralement celle de l'azote liquide) et dans un certain domaine de pression relative P/P_0 (avec P_0 pression de vapeur saturante et P pression d'équilibre du gaz), la quantité de gaz adsorbée sur la surface d'un matériau de masse connue [4].

Les mesures de surface spécifique et de volumes poreux sont réalisées à l'aide d'un appareil Micromeritics TRISTAR 3000 avec injection automatique d'azote en traçant les isothermes d'adsorption qui correspondent à l'adsorption de molécules sous forme de gaz ou de liquide à la surface d'un solide (adsorbant) et à leur désorption (libération du composé adsorbé).

Les tubes sont plongés dans un Dewar (récipient isolant) contenant de l'azote liquéfié (77K ou -196°C) tout au long de l'expérience. Avant d'analyser les matériaux silicatés, un dégazage est nécessaire pour éliminer toute impureté et quantité d'eau restante à la surface du matériau. Ce dégazage est effectué à température ambiante pour les matériaux mésoporeux fonctionnalisés. Afin d'éviter toute modification de leurs propriétés physiques, cette étape se déroule à 320°C pendant une nuit avec une montée en température par palier de 80°C chaque 30 minutes.

Les isothermes de physisorption sont regroupées en six types, selon la classification BDDT (Brunauer, Deming, Deming et Teller) présentée sur la **Figure II.4**.

L'isotherme de type I, caractérisée par une saturation rapide de l'adsorbant malgré l'augmentation de pression, est associée aux matériaux microporeux.

L'isotherme de type II est au contraire caractérisée par un palier de saturation qui n'est jamais atteint. Ce type d'isotherme est caractéristique des composés macroporeux et représente une adsorption de type multicouche. Le point B est le début de la section linéaire de l'isotherme et est souvent considéré comme l'étape pour laquelle le recouvrement de la monocouche est complet et l'adsorption multicouche commence.

L'isotherme de type III est convexe par rapport à l'axe p/p_0 et ne montre pas de point B. Ce type d'isotherme n'est très courante l'exemple connu est l'adsorption d'eau dans le carbone.

L'isotherme de type IV est caractérisée par une rapide augmentation de la quantité d'azote adsorbée aux pressions relatives faibles. On observe un palier de saturation de dimension variable, qui correspond à un phénomène de condensation capillaire. Aux pressions relatives plus élevées, l'augmentation de la quantité d'azote adsorbé correspond à une adsorption de type multimoléculaire. Ce type d'isotherme présente un cycle d'hystérésis qui est associé à la condensation capillaire laquelle a lieu dans les mésopores. La courbe de désorption est située en-dessous de la courbe d'adsorption. Ce type d'isotherme est caractéristique des matériaux mésoporeux.

Les isothermes de type V sont très rares. Elles sont en relation avec les isothermes de type III, mais les interactions adsorbant-adsorbat sont faibles.

Enfin les isothermes de type VI montrent différents paliers qui dépendent, du système et de la température. Ces paliers représentent des adsorptions multicouches sur des surfaces uniformes non poreuses. La hauteur de la marche correspond à la capacité monocouche pour chaque couche adsorbée.

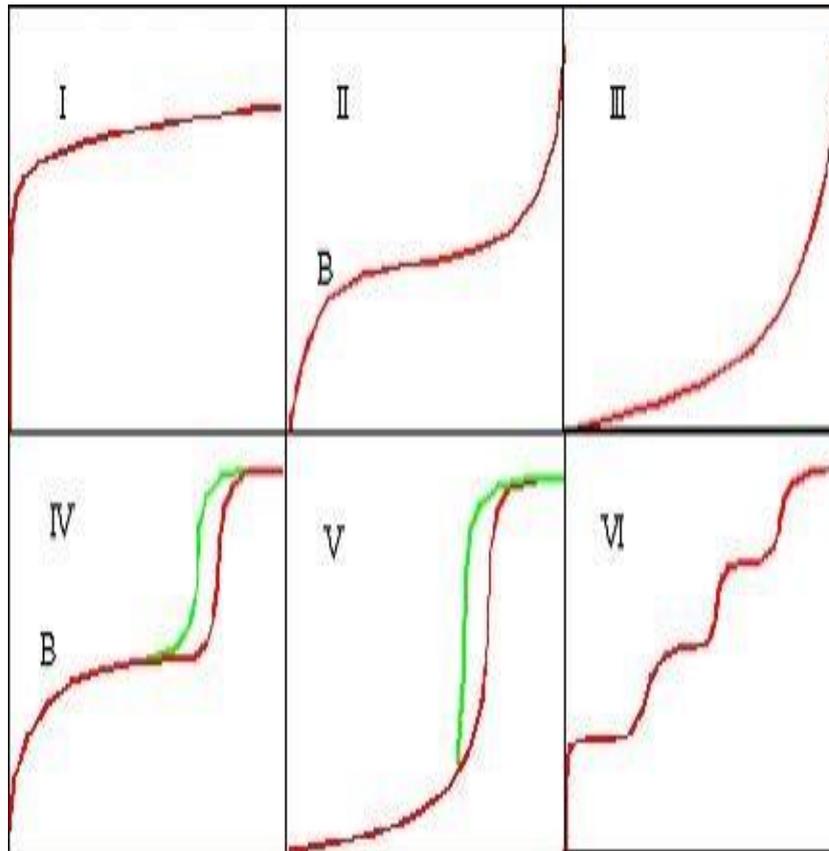


Figure II.4 : Classification BDDT des isothermes d'adsorption-désorption selon IUPAC

L'exploitation de ces isothermes à l'aide d'algorithmes mathématiques permet d'accéder aux valeurs de surface spécifique, de volume poreux et diamètre des pores caractérisant le matériau. La surface spécifique est calculée à partir de la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET) [5].

La surface spécifique est calculée à partir du volume de la monocouche (pour des pressions relative faibles) et de la surface occupée par une molécule adsorbée selon l'équation suivante :

$$S_{\text{BET}} = \frac{v_m}{v_{\text{mol}}} N_A \sigma$$

Avec,

σ l'aire occupée par une molécule adsorbée ($\sigma = 0,162 \text{ nm}^2$ pour N_2 à 77 K),

v_{mol} : le volume molaire du gaz et N_A le nombre d'Avogadro

L'équation BET (Brunauer, Emmett, Teller) permet d'obtenir le volume nécessaire pour former une monocouche [6].

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0}$$

Avec V : volume adsorbé à la pression p

V_m : volume nécessaire pour former une monocouche

p_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbat

C : constante BET

La loi de Kelvin définit la pression de condensation capillaire dans les pores pour une transition liquide-vapeur. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2\gamma V_m}{rRT}$$

Où p : pression du gaz

p^0 : pression de liquéfaction du gaz à T_{exp}

γ : tension superficielle du liquide

V_m : volume molaire du gaz

r : rayon de courbure

R : constante des gaz parfaits

T : température

La détermination du diamètre des pores peut être réalisée à l'aide de plusieurs méthodes. Nous avons employé dans ce travail la méthode BJH (Barett-Joyner-Halenda) [7] la branche de désorption. La méthode BJH permet d'obtenir une distribution des volumes poreux en fonction du rayon poreux. Cette méthode n'est pas bien adaptée pour les matériaux de type SBA-15 et a été critiquée dans la littérature [8]. Par conséquent, pour le calcul de la taille des pores des matériaux mésoporeux de type SBA-15, la méthode BdB (Broekhoff-de-Boer) [9] a été employée. Dans ce manuscrit les valeurs de volume poreux total (V_p) et l'épaisseur des parois (t) ont été calculées à partir des équations reportées par Galarneau et al. [10].

$$t = a - 0,95D_{BdB}$$

$$D_{BdB} = 1,05a\epsilon_{mes}^{1/2}$$

Où a est le paramètre de maille et ϵ_{mes} : la fraction de mésopore

$$\epsilon_{mes} = \frac{V_{mes}}{V_p + \frac{1}{\rho_{si}}}$$

Où ρ_{Si} est la densité de silice, V_p le volume poreux et V_{mes} le volume mésoporeux

$$V_{mes} = \left(\frac{DBdB}{1,05 a}\right)^2 [V_p + (1/\rho_{Si})]$$

II.3.3. Spectroscopie Infrarouge par transformée de Fourier :

La technique de spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé, qui permet d'identifier les groupements présents au sein de la matrice de silice, tels que les groupements silanols (liés ou isolés) et les ponts siloxanes Si-O-Si. Les liaisons inter-atomiques entrent en vibration à des longueurs d'onde spécifique à chaque groupement et chacune de ces vibrations donne lieu à une absorption. Les longueurs d'onde d'absorption dépendent de la liaison et du milieu environnant. Classiquement l'étude d'un échantillon se fait entre 400 et 4000 cm^{-1} . On n'observe pas des pics fins de transition, mais des bandes d'adsorption larges, car l'énergie des transitions vibrationnelles est plus grande que celle des transitions rotationnelles.

Les spectres infrarouges des matériaux mésoporeux et des matériaux fonctionnalisés sont enregistrés pour observer les groupements silanols (SiOH) et les groupements attestant d'une modification de la surfaces des matériaux.

Les analyses infrarouge (IR) ont été effectuées en utilisant un spectromètre Harrick DRA-2CI et une cellule Harrick HVC-DRP.

Avant d'analyser, les matériaux ont dilués dans de KBr (5% en poids) utilisé comme référence. Ensuite les échantillons sont placés sous vide à une pression inférieur à 10^{-4} mbar, afin d'assurer une élimination totale de la quantité d'eau adsorbée sur la surface du matériau.

Nous avons effectué les analyses en mode réflexion diffuse avec une résolution spectrale fixée à 8 cm^{-1} , un nombre de scans de 50 et un temps d'acquisition qui dépend du matériau.

Les spectres sont présentés en mode pseudo-absorbance $[-\log(R)]$ où R est la réflectance exprimée par le rapport entre la réflectance de l'échantillon (R_e) et celle du KBr (R_r) ($R=R_e/R_r$).

II.3.4. Analyse thermogravimétrique (ATD/ATG) :

L'analyse thermogravimétrique est une technique permet de déterminer la variation de masse d'un échantillon lorsque celui-ci est soumis à une montée de température contrôlée sous atmosphère aussi contrôlée. Cette technique permet d'accéder aux températures d'oxydation et de dégradation, et parfois de quantifier les différents groupes fonctionnels d'un composé. Dans notre travail, l'ATG nous a permis d'étudier la modification du profil de décomposition de nos échantillons et de déterminer la proportion en silicium dans nos matériaux.

Ces analyses thermiques gravimétriques et différentielles (ATG/ATD) ont été effectuées sur un appareil Setsys 18 A (Setaram).

Les expériences ont été réalisées sous un flux d'air sec dans un domaine de température comprises entre 25 et 600°C avec une rampe de 5°C/min. La masse de la poudre utilisée était environ de 30 mg est placée dans des creusets en aluminium.

L'analyse thermogravimétrique nous a permis de déterminer la stabilité thermique des matériaux mésoporeux et de connaître la masse de l'échantillon après désorption des espèces en surface. Elle nous a également permis de connaître la température à laquelle la déshydratation des solides sera optimale, afin de déterminer une procédure d'activation des adsorbants avant chaque analyse.

Un grand nombre de transitions (fusion, cristallisation, transition vitreuse...) ne s'accompagnent pas d'une variation de masse. Ces transitions qui ne sont pas détectées par l'analyse thermogravimétrique le sont par les analyses thermiques différentielles. L'analyse thermique différentielle est une technique mesurant la différence de température entre un échantillon et une référence (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une variation de température contrôlée, sous atmosphère également contrôlée. Avec la méthode ATD toute transformation est détectable quel que soit le matériau examiné.

II.3.5. Microscopie électronique :

La microscopie électronique a été utilisée en complément de la diffraction des rayons X aux petits angles et de l'adsorption-désorption d'azote afin d'observer la morphologie des particules de silice mésoporeuse ainsi que leur état de surface sont obtenus par microscopie électronique à balayage alors que la microscopie électronique en transmission permet une observation en volume du matériau.

II.3.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Cette technique permet de visualiser directement la morphologie des particules. Elle consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'un faisceau accéléré (1 à 50 keV) d'électrons.

L'interaction entre les électrons et le matériau conduit à l'émission d'électrons rétrodiffusés, de rayons X ainsi que d'électrons secondaires. Ces derniers sont de faible énergie et proviennent des régions superficielles de l'échantillon, ils sont donc sensibles à la topographie du matériau. Ces électrons sont envoyés vers un détecteur qui transmet le signal à un écran dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'échantillon. Le contraste de l'image traduit

le relief de l'échantillon. Ces électrons secondaires permettent ainsi la reconstruction d'une image agrandie de la surface.

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. Les expériences ont été réalisées sur un microscope Philips XL30 ESEM (Reston, VA, USA) muni d'un canon à effet de champ, en appliquant une tension d'accélération des électrons de 12 kV.

II.3.5.2. Microscopie électronique en transmission (MET) :

La microscopie électronique en transmission permet l'observation d'un arrangement local des pores du matériau et ne peut donc pas se substituer à la DRX qui donne une vue globale de la structure du composé. L'image obtenue par microscopie électronique en transmission provient des interactions se produisant lors du passage d'un faisceau d'électrons accéléré par une forte tension à travers l'échantillon. Selon la densité et l'épaisseur du matériau, l'intensité des électrons transmise au travers de l'échantillon varie, produisant ainsi la variation de contraste observée sur l'image.

Le matériau à analyser est mis en suspension dans de l'éthanol sous ultrasons puis quelques gouttes sont déposées sur la plaque d'analyse. Après évaporation du solvant, le dépôt est contrôlé par microscopie optique.

Toutes les expériences ont été réalisées sur un Philips TECNAI 20, fonctionnant à 200 kV (Hillsboro, OR, USA).

Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons détaillé les méthodes de synthèse des différents matériaux mésoporeux préparés (SBA-15, matériaux bimodal et matériaux FSN). La fonctionnalisation des SBA-15 est effectuée post-synthèse par addition des groupements amino 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES). Après caractérisation des matériaux synthétisés, les résultats montrent la présence d'une structure organisée et d'une surface spécifique importante.

Références bibliographiques:

- [1] J. Li, Q. Hu, H. Tian, C. Ma, L. Li, J. Cheng, Z. Hao, S. Qiao, *J. Colloid Interface Sci.*, 2009 339, 160–167
- [2] A. May, M.J. Stébé, J.M. Gutiérrez, J.L. Blin, *Langmuir* 2011, 27, 14000–14004.
- [3] Carine ASSAKER Synthèse et caractérisation de titanates mésoporeux organisés thèse université de Nancy 2014
- [4] J. Charpin, B. Rasneur, *Techniques de l'Ingénieur*, Volume 10, Caractérisations 1982, P 1045.
- [5] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Academic Press, San Diego 1990.
- [6] S. Brunauer, P.H Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 309-319
- [7] E.P. Barret, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73, 37-41
- [8] A. Galarneau, D. Desplandier, R. Dutartre, F. D. Renzo. *Micro. Meso. Mater.* 1999, 27, 297-308 .
- [9] J.C.P. Broekhoff, J.H. de Boer. *J. Catal.* 1968, 10, 377-390.
- [10] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi and F. Fajula, *New. J. Chem.* 2003, 27, 73-79.

Chapitre III phénomène d'adsorption

Chapitre III phénomène d'adsorption

Les matériaux mésoporeux qu'ils soient fonctionnalisés ou non ont fait l'objet de travaux de recherche dans le domaine de la dépollution des eaux. En effet, ces matériaux possèdent de bonnes capacités d'adsorption grâce à leur grande surface spécifique, leur porosité contrôlable et leur structure bien définie. Nous avons en particulier recensé les travaux mentionnant l'utilisation de ces matériaux pour l'adsorption des colorants. Le caractère nocif pour l'environnement et leur effet cancérigène sur la santé humaine et d'autre part la solubilisation facile dans l'eau toutes ces caractéristiques ont été le motif de choisir les colorants.

III. Application à l'adsorption :

III.1. Type d'adsorption :

L'adsorption consiste en la dispersion d'atomes ou de molécules de gaz ou de liquide (adsorbat) à la surface d'un solide (adsorbant). Selon la nature des interactions qui retiennent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, il existe deux principaux modes d'adsorption :

- l'adsorption physique ou physisorption qui repose sur des forces intermoléculaires faibles (liaisons de Van der Waals ou forces électrostatiques) entre la surface d'un solide et les molécules à proximité de cette surface. L'adsorption physique se caractérise par un processus réversible et elle est favorisée par une baisse de la température ;
- l'adsorption chimique ou la chimisorption qui repose, principalement, sur des interactions de nature covalente c'est-à-dire qui implique la formation de liaisons entre l'adsorbat et l'adsorbant, qui sont souvent irréversibles (ou difficilement réversibles). Elle s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées.

III.2. Facteur influençant l'équilibre d'adsorption :

Plusieurs facteurs influencent l'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat et dans le cas des matériaux mésoporeux nous avons 8 paramètres.

III.2.1. Taille des pores :

La dimension des tailles des pores des matériaux mésoporeux joue un rôle important dans l'adsorption des colorants. On peut penser que les deux colorants utilisés dans notre étude seront adsorbés plus facilement sur un matériau avec des gros pores que sur un matériau à pores fins.

III.2.2. Surface spécifique :

La cinétique d'adsorption est liée à la surface spécifique des matériaux. Plus la surface est grande, plus l'adsorption des colorants devrait être importante.

III.2.3. Nature de l'adsorbat :

Pour obtenir une meilleure adsorption il faut qu'il existe une affinité entre le solide et l'adsorbat. Généralement les solides polaires adsorbent d'une manière préférentielle d'autres substances polaires, en revanche les solides non polaires adsorbent d'une manière préférentielle d'autres corps non polaires.

III.2.4. Nature de l'adsorbant :

Les matériaux mésoporeux utilisés dans ce travail sont des adsorbants polaires qui peuvent adsorber les électrolytes, ainsi l'adsorption est sélective. Toutefois, la charge de la surface de l'adsorbant a un rôle dans le phénomène d'adsorption. Selon que l'on veut adsorber des anions ou des cations le comportement devrait être différent.

III.2.5. La température :

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue. De plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption, de sorte que lorsqu'il y a une augmentation de température, le phénomène de désorption devient dominant. Dans notre cas la réaction est exothermique, l'adsorption sera donc favorisée à basses températures. C'est pourquoi les expériences d'adsorption que nous avons réalisées ont été effectuées à température ambiante.

III.2.6. Effet du temps de contact :

La détermination de la cinétique d'adsorption permet de connaître le temps d'équilibre, qui est un paramètre important pour évaluer la qualité d'un adsorbant. L'étude cinétique a été effectuée en faisant des prélèvements à intervalle de temps réguliers entre 10 à 900 min pour les différentes concentrations 200, 500 et 1000 mg/l pour les deux colorants (rouge congo) et (vert brillant), les différents pH de la solution et à température ambiante. Une filtration est ensuite faite et enfin ces filtrats sont analysés par UV- Visible.

III.2.7. Influence de la concentration initiale de la solution :

L'effet de la concentration initiale en colorant a été étudié en mettant en contact 10 ml de solution de colorant avec 10 mg de matériaux mésoporeux, sous agitation à une vitesse de 250 rpm, pour les différents pH de la solution pour des concentrations variant entre 10 et 500 mg/l et à une température ambiante.

III.2.8. Effet du pH :

Pour étudier l'effet du pH sur l'adsorption nous avons appliqué le même protocole. 10 ml de la solution de colorant sont mis en contact avec 10 mg de solide. Le pH de la solution initiale de colorant a été ajusté à 3 avec de l'acide chlorhydrique (HCl) et à 10 avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH).

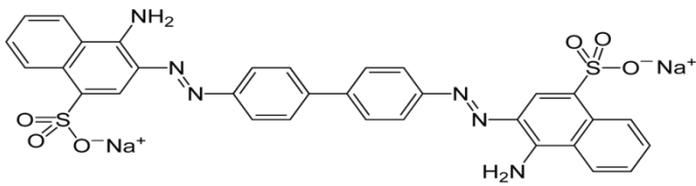
III.3. choix des polluants :

Dans ce travail nous avons choisi de travailler avec des polluants organiques pour évaluer la capacité maximale d'adsorption de nos matériaux mésoporeux (adsorbant). Ces polluants sont des colorants synthétiques, le rouge Congo (RC) anionique (chargé négativement) et le vert brillant (VB) cationique (chargé positivement) qui sont utilisés dans plusieurs domaines

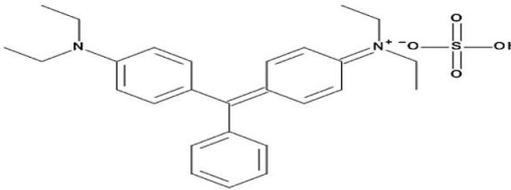
d'application comme le textile, les matières plastiques, le cuir, la pharmacie, les produits cosmétiques, l'alimentation ou encore l'imprimerie [1]. En conséquence, les eaux de rejet industrielles sont fortement saturées en colorant. Ces derniers sont très difficiles à éliminer des eaux usées que ce soit par voie chimique ou biologique [2] car ils sont très stables à la chaleur et à la lumière et le temps de leur biodégradabilité est extrêmement long [3-4]. La présence de ces polluants dans les milieux naturels est indésirable, car ils entraînent un risque écologique et toxique pour la vie aquatique. Ils peuvent être aussi mutagènes, cancérigènes ou encore conduire à des dysfonctionnements des reins, du foie, du cerveau et du système nerveux central [5-6]. Le choix de ces colorants a également fait pour leur facilité de dosage par spectrophotométrie UV/visible.

Caractéristiques physico-chimiques de rouge Congo et vert brillant :

Rouge Congo :

Formule brute	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Nom IUPAC	Acide benzidinediazo-bis- 1-naphtylamine-4-sulfonique
Structure chimique	
Masse molaire	696,7 g/mol
pKa	4,0
Solubilité	25 g/L dans l'eau

Vert Brillant :

Formule brute	$C_{27}H_{34}N_2O_4S$
Structure chimique	
Masse molaire	482.6 g/mol
pKa	2.63 et 4.93
Solubilité	25 g/L dans l'eau

III.4. Préparation des solutions :

Les solutions des deux colorants ont été préparées dans l'eau distillée en dissolvant une quantité inférieure à leur solubilité dans des flacons sombre en raison de leur sensibilité à la lumière. Les solutions de ces colorants considérés comme des polluants sont préparés en grande quantité et doivent être renouvelées chaque mois.

La spectrophotométrie UV-visible a été utilisée pour déterminer les concentrations exactes des solutions, une courbe d'étalonnage ayant été effectuée auparavant.

III.5. Méthode de dosage des colorants en solution :

III.5.1. Quantification des colorants avant et après adsorption :

La quantité de colorant adsorbé par les matériaux mésoporeux a été déterminée par la mesure d'absorbance en spectrométrie UV-visible. Cette mesure nous a permis d'évaluer l'efficacité de décoloration des matériaux synthétisés.

III.5.2. Principe de la spectrophotométrie UV-visible :

Nous avons utilisé la spectrophotométrie UV-visible pour doser les solutions des polluants organiques (colorants). Puisque les colorants choisis sont capable d'adsorber des photons dans la gamme de longueurs d'onde 200nm – 800nm. Les substrats sont le plus souvent en solution mais peuvent être en phase gazeuse ou l'état solide. Le spectrophotomètre utilisé est un appareil Cary 3E UV– vis qui comprend deux cellules en quartz placées en parallèle. C'est un appareil à double faisceaux. Une source de lumière blanche émet un rayon lumineux qui passe tout d'abord dans un monochromateur permettant de sélectionner une longueur d'onde, puis il est séparé en deux faisceaux. L'un est dirigé vers la cuve de référence contenant le solvant, l'autre traverse l'échantillon à analyser. Deux photorécepteurs permettent de mesurer

l'intensité lumineuse de chaque faisceau. L'absorbance A de la solution est ensuite calculée à partir de l'équation II.1.

$$A = -\log (I/I_0) \quad \text{Equation II.1}$$

Avec I_0 , l'intensité du faisceau de référence et I, l'intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon.

Cette technique a été utilisée pour calculer les concentrations des différents colorants adsorbés par la silice mésoporeuse à partir de la loi de Beer-Lambert (équation II.2)

$$A = \log (I_0/I) = \varepsilon * l * C \quad \text{Equation II.2}$$

Avec ε ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), le coefficient d'extinction molaire, propre à chaque élément et l (cm), l'épaisseur de la cellule.

Le coefficient d'extinction molaire est déterminé grâce à un étalonnage préalable à la longueur d'onde λ sélectionnée, avant chaque série de mesures.

Avec une absorbance supérieur à 2 le détecteur du spectrophotomètre est saturé il est donc nécessaire de diluer les échantillons les plus concentrés avant leur analyse.

III.6. Isotherme d'adsorption en système batch :

L'adsorption comme tout processus de transfert est régie par un mécanisme d'échange entre les phases mise en présence. Tous les systèmes adsorbant / adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés en déterminant leur isotherme. L'isotherme d'adsorption est la courbe qui relie, à une température constante, l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné.

La concentration de l'adsorbat adsorbé réellement par l'adsorbant a été calculée en faisant la différence entre la concentration initiale du solvant C_0 et sa concentration finale après adsorption C_e . La quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant Q_e est donnée par l'équation suivante :

$$Q_e = (C_0 - C_e) * V/m \quad \text{Equation III.3}$$

Avec :

Q_e : quantité adsorbée (mg/g) ;

V : volume de la solution (l) ;

m : masse d'adsorbant (g) ;

C_0 : concentration initiale de la solution (mg/l) ;

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

III.6.1. Classification des isothermes d'adsorption :

Il existe quatre types principaux d'isotherme d'adsorption de solutés en solution diluée qui ont été classés par Giles et al [7] et nommés :

S (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure III-1 illustre la forme de chaque type d'isothermes sont illustrés sur la figure (1) :

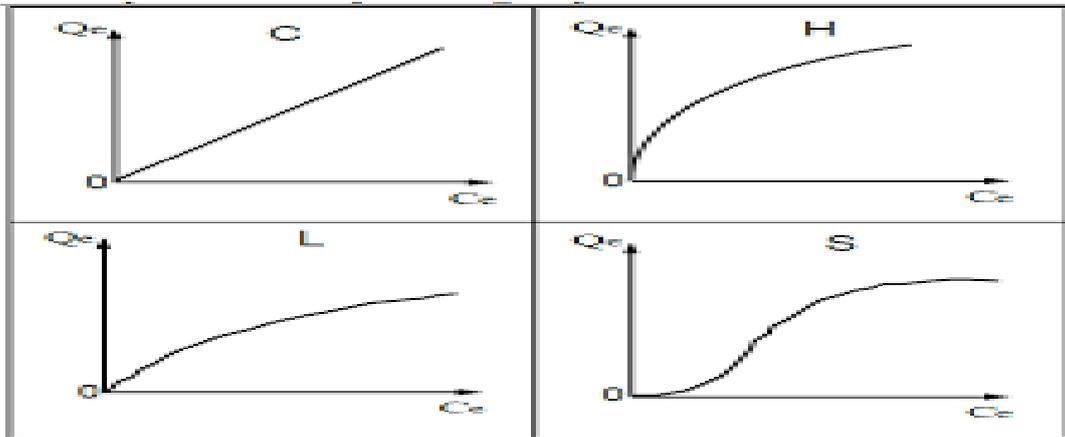


Figure III.1 : Les grandes catégories d'isothermes d'adsorption en solution diluée

Une isotherme de type C est linéaire, une isotherme de type « L » est une isotherme classique de type Langmuir. Une isotherme de type « H » est un cas particulier de l'isotherme de type « L », caractérisée par une très forte affinité et pour laquelle la surface est rapidement saturée. Une isotherme de type « S » présente un point d'inflexion, ce qui signale un processus impliquant au moins deux mécanismes. L'enthalpie d'adsorption sur la surface nue est faible, mais augmente dès qu'une certaine quantité d'adsorbant est fixée.

III.7. Modèle d'isotherme :

Il existe plusieurs équations mathématiques qui permettent de modéliser les isothermes d'adsorption. Elles représentent la quantité de soluté adsorbé par un adsorbant en fonction de la concentration à l'équilibre du soluté en solution à une température constante. Nous allons décrire maintenant les équations d'isothermes utilisées dans ce travail.

III.7.1. Isotherme de Langmuir :

L'isotherme de Langmuir c'est le modèle le plus courant pour analyser les résultats d'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Elle a été développée à l'origine pour l'adsorption de molécules gazeuses sur des surfaces solides.

Les principales caractéristiques de l'équation de Langmuir sont les suivantes [8] :

- L'adsorption a lieu sur des sites spécifiques de l'adsorbant.

- Tous les sites d'adsorption de l'adsorbant sont indépendants et énergétiquement équivalents.
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées sur des sites voisins.
- La surface de l'adsorbant est homogène.
- Une seule molécule s'adsorbe sur chaque site, formant ainsi une monocouche.
- L'adsorbant a une capacité finie vis-à-vis de l'adsorbat.

L'équation de Langmuir s'écrit :

$$Q_{eq} = Q_{max} \frac{K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad \text{Equation IV.4}$$

Avec :

Q_{eq} est la quantité adsorbée à l'équilibre ($mg.g^{-1}$) ;

Q_{max} , la capacité maximale d'adsorption (saturation) ($mg.g^{-1}$) ;

K_L , la constante de Langmuir ($L.mg^{-1}$) ;

C_{eq} , la concentration du soluté à l'équilibre dans la solution ($mg.L^{-1}$).

L'équation linéaire de l'isotherme de Langmuir est la suivante :

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q_{max} K_L} + \frac{C_{eq}}{Q_{max}} \quad \text{Equation IV.5}$$

Les valeurs de K_L et Q_{max} peuvent être déterminées à partir de la pente $1/Q_{max}$ et de l'ordonnée à l'origine $1/Q_{max} K_L$ par le tracé de la droite $C_{eq}/Q_{eq} = f(C_{eq})$.

III.7.2. Isotherme de Freundlich :

En 1926 Freundlich a établi une équation empirique qui est largement utilisée pour la représentation de l'équilibre de l'adsorption. Cependant l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption de micropolluants par des solides, comme les silices étudiées dans ce travail. L'isotherme de Freundlich est décrite par l'équation suivante [9] :

$$Q_{eq} = K_F * C_{eq}^{1/n} \quad \text{Equation IV.5}$$

Avec :

K_F et n les constantes de Freundlich, caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné (L/g).

Les valeurs de $n > 1$, indiquent une adsorption physique, des valeurs de $n < 1$ révèlent une adsorption chimique et si $n=1$ l'adsorption est linéaire.

Le passage en échelle logarithmique permet de vérifier la validité de cette équation qui devient linéaire

$$\ln Q_e = \ln K_F + 1/n_F \ln C_e$$

En traçant $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n_F$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$.

III.7.3. Isotherme de Sips (Langmuir-Freundlich) :

L'isotherme de Sips est une combinaison des isothermes de Langmuir et Freundlich. Elle a l'avantage de réduire l'isotherme de Freundlich aux basses pressions et se rapproche de la capacité à former une monocouche à hautes pressions, similaire à l'isotherme de Langmuir. Afin de résoudre le problème de l'augmentation continue de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la concentration relativement à l'équation de Freundlich, Sips [10] a proposé de modifier de cette équation. Mais il a une limite finie lorsque la concentration est suffisamment élevée. L'équation est la suivante :

$$Q_{eq} = \frac{Q_{max} K_s C_e^{1/n}}{1 + K_s C_e^{1/n}} \quad \text{Equation IV.6}$$

Avec :

- K_s : constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g)
- n : constante tenant compte de l'intensité d'adsorption (pour $n=1$ cette équation renvoie au modèle de Langmuir)

III.8. Modélisation de la cinétique d'adsorption :

La cinétique d'adsorption représente la variation de la quantité de soluté adsorbé par un adsorbant en fonction du temps de contact soluté/adsorbant. Cette étude a permis de contrôler la capacité d'adsorption et de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption, ceux que nous avons testés dans notre étude sont les suivants :

III.8.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre (Lagergreen) :

En 1898 Lagergreen [11] a proposé un modèle cinétique dit de pseudo premier ordre où la vitesse d'adsorption est proportionnelle à $(Q_e - Q_t)$ et est exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1 (Q_e - Q_t) \quad \text{Equation V.7}$$

Où :

- k_1 : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (mn^{-1});
- Q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g) ;

- Q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

En intégrant de l'équation (V.7) entre les instants $t=0$ et $t=t$ on obtient la relation suivante :

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \text{Log}(Q_e) - (K_1 * t) / 2,303 \quad \text{Equation V.8}$$

La détermination de la constante cinétique et de la capacité d'adsorption à l'équilibre de saturation se fait en traçant $\log(Q_e - Q_t) = f(t)$

III.8.2. Modèle cinétique de pseudo second ordre :

La vitesse de réaction de pseudo-second-ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre. Ce modèle de pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte le cas d'une fixation rapide de solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible [12]. L'équation de pseudo second ordre est la suivante :

$$dQ_t / dt = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad \text{Equation V. 9}$$

Avec:

- k_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{mn}^{-1}$)
- Q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g) ;
- Q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

L'intégration et la linéarisation de l'équation :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e^2 * K_2} + \frac{t}{Q_e} \quad \text{Equation V. 10}$$

La détermination de la constante cinétique et de la capacité d'adsorption à l'équilibre de saturation se fait en traçant $t/Q_t = f(t)$

III.8.3. Modèle de diffusion intra-particulaire :

Le modèle de diffusion intra-particulaire est proposé par Weber et Morris [13-14]. Ils établissent expérimentalement que lorsque l'adsorption est contrôlée par la diffusion intraparticulaire, la fraction de soluté adsorbée varie proportionnellement avec la racine carrée du temps ($t^{1/2}$) durant l'étape initiale de la cinétique d'adsorption, pendant laquelle la quantité adsorbée reste inférieure à 20 % de la capacité maximale. L'équation de diffusion intra-particulaire est sous la forme suivante :

$$Q_t = k_{id} t^{1/2} + I \quad \text{Equation V.11}$$

Avec:

-
- k_{id} : est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (L/mg) (pente de la partie linéaire « représentant la première étape »)
 - l : ordonnée à l'origine, qui renseigne sur l'épaisseur de la couche limite. Une forte valeur de l correspond à une couche limite épaisse.

Conclusion :

Dans ce chapitre, les différents facteurs qui influencent l'équilibre d'adsorption ont été décrits, tels que taille des pores, surface spécifique, nature de la charge de l'adsorbat et de l'adsorbant, température de la cinétique, temps de contact entre le solide et le solvant, concentration initiale de la solution et effet du pH de la solution de colorant. Le choix des polluants a été ensuite abordé et enfin les modèles d'isothermes et de cinétique d'adsorption ont été détaillés.

Matériaux mésoporeux synthétisés et leur caractérisation

Références bibliographiques :

- [1] S. Chen, J. Zhang, C. Zhang, Q. Yue, Y. Li, C. Li, *Desalination* 2010, 252, 149-156.
- [2] W. Deligeer, Y. W. Gao, S. Asuha, *Applied Surface Science* 2011, 257, 3524-3528.
- [3] A. E. Ofomaja, Y. S. Ho, *Bioresource Technology* 2008, 99, 5411-5417.
- [4] Z. Aksu, a review, *Process Biochemistry* 2005, 40, 997-1026.
- [5] Z. Ajji, A. M. Ali, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 2007, 265, 362-365.
- [6] K. Kadirvelu, M. Kavipriya, C. Karthika, M. Radhika, N. Vennilamani, S. Pattabhi, *Bioresource Technology* 2003, 87, 129-132.
- [7] C. H. GILES, T. H. MACEWANS, N. NAKHWA and D. SMITH *J. Chem. Soc*, 1960, 3, 3973-3993.
- [8] I. Langmuir, *Journal of the American Chemical Society* 1916, 38, 2221-2295.
- [9] H. Freundlich; "*Colloid and Capillary Chemistry*", Methuen, London, 1926.
- [10] R. Sips, *J. Chem. Phys.* 1948 16, 490-495.
- [11] S. Langeren; *Handler*, 1898, 24, 1-39.
- [12] Y. S. Ho, G. McKay, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 1998, 76, 822-827.
- [13] Y. Nagata, M. Nakagawa, H. Okuno, Y. Mizukoshi, B. Yim, Y. Meada *Sonochemical degradation of chlorophenols in water, , Ultrasonics Sonochemistry* 2000, 7, 115-120.
- [14] A.P. Newman, J.P. Lorimer, T.J. Mason, *Ultrasonics Sonochemistry*, 1997, 4, 153-156.

Chapitre IV matériaux mésoporeux synthétisés et leur caractérisation



Chapitre IV caractérisation des matériaux synthétisés

Plusieurs types de matériaux ont été synthétisés pour évaluer les capacités d'adsorption vis-à-vis de deux colorants. Ces matériaux silicatés ont été préparés à partir de solutions micellaires et de cristaux liquides. Le matériau SBA-15 a été synthétisé à partir d'une solution micellaire de P123 de formule $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$ $[(\text{EO})_{20}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{20}]$, de masse molaire 5800 g/mol [1-2]. Les sources de silices utilisées sont le TEOS (tetraethyl orthosilicate) ou le TMOS (tetramethyl orthosilicate). Les matériaux de type SBA-15 possèdent de larges mésopores allant de 5 à 30 nm parfaitement calibrés et la modulation est possible en jouant sur les conditions de synthèse, une surface spécifique pouvant atteindre jusqu'à 1000 m²/g et des parois épaisses ; ce qui confère au matériau une bonne stabilité hydrothermale [2]. En effet, le P123 possède un bloc hydrophobe volumineux (longue chaîne POA) qui donne naissance aux pores du matériau. Ces dernières années, beaucoup d'effort ont été consacré à augmenter la porosité du SBA-15. Par ailleurs le mécanisme de formation des SBA-15 a été étudié par Manet *et al.* [3] composé de 6 étapes. Le tensioactif P123 en solution aqueuse forme des micelles sphériques. Après l'ajout de la source de silice, durant les 5 premières minutes, les micelles restent sphériques et l'hydrolyse du précurseur de la silice commence. Ensuite, entre 5 et 20 minutes, une transition s'opère où les micelles sphériques deviennent cylindriques. Durant cette transformation, la mésophase hybride est obtenue par interaction des groupements EO avec les espèces silicatées produits durant l'hydrolyse du précurseur de silice. Après 20-25 minutes ; les micelles hybrides commencent à se compacter pour former les prémices d'une phase hexagonale 2D qui précipite. Cette phase hexagonale 2D grossit et devient majoritaire par augmentation des forces de van der Waals entre les cœurs hydrophobes des micelles. La condensation de la silice continue et permet de former les murs séparant les micelles [4]. Lors de la synthèse d'un matériau SBA-15, la condensation de la silice continue durant l'étape de vieillissement de la silice à 40°C et dure approximativement 20 heures. Le traitement hydrothermal à haute température (100°C) et la calcination du matériau à 550°C permettent de compléter l'étape de condensation en densifiant la structure du matériau. Cela a pour conséquence de diminuer le paramètre de maille et d'augmenter la taille des pores ainsi que la stabilité hydrothermale du matériau. Dans notre cas le SBA-15 et le SBA-15 calciné ont été ensuite fonctionnalisés en greffant par post-synthèse des groupements organiques (3-Aminopropyl) triéthoxysilane l'APTES. Cette fonctionnalisation permet de générer de nouveaux matériaux aux propriétés

désirées et cela constitue une opportunité dans le domaine de l'adsorption des polluants surtout pour les anioniques. Cette modification peut non seulement apporter une nouvelle fonctionnalité, mais peut aussi améliorer la tenue mécanique du matériau ou/et la stabilité chimique. En effet, la grande quantité de sites silanols présents à la surface très accessibles rend le matériau sensible aux contaminants externes (eau, composés organiques,...).

Les tensioactifs ont des applications dans de nombreux domaines tels que l'agro-alimentaire, la cosmétique, ou encore la détergence. Dans notre travail, ils sont utilisés comme agent structurant pour la préparation des matériaux mésoporeux silicaté. Les agents tensioactifs sont souvent utilisés dans les systèmes mixtes pour obtenir de meilleures performances [5-7]. En particulier le mélange de tensioactifs fluoré et hydrogénés apportait des propriétés structurales intéressantes. En effet, les tensioactifs fluorés présentent des propriétés chimiques et physiques qui sont différentes de celles hydrogénées. Par exemple, en raison de la forte hydrophobicité, des tensioactifs fluorés la tension superficielle de l'eau peut être réduite jusqu'à 15 mN m^{-1} [8]. De plus La substitution d'atomes d'hydrogène par des atomes de fluor améliore la stabilité chimique et thermique de l'agent tensioactif. En effet, l'énergie de la liaison C-F est 552 kJ mol^{-1} au lieu de 338 kJ mol^{-1} pour la liaison C-H [8].

Le développement de matériaux à porosité hiérarchisées a suscité beaucoup d'intérêt au cours de ces dernières années et dans la littérature de nombreux articles décrivent la synthèse de matériaux méso-macroporeux, micro-macroporeux ou encore micro-mésoporeux [9-16]. Toutefois les systèmes qui couplent deux types de mésopores sont très peu décrits jusqu'alors [17-22]. En outre, les matériaux synthétisés, adopté à un arrangement désordonné des mésopores ou bien un seul réseau de mésopore est ordonné et possède de petite taille de pores et ce réseau est intégré dans des entités plus importantes.

La coexistence de deux tailles de pores mésoscopiques pourrait, par exemple, être intéressante pour mettre au point des bioréacteurs enzymatiques dans le but d'effectuer des réactions de transestérification ou à hydrolyse. L'enzyme serait immobilisé sélectivement dans les mésopores de plus grande taille, tandis que les réactifs et les produits seraient véhiculés facilement dans les mésopores de petite taille.

Une stratégie pour préparer ces matériaux mésoporeux bimodaux consiste à utiliser des mélanges de tensioactifs [23-24, 20, 25-27]. Par exemple Chen et al. ont pris des solutions micellaires de deux tensioactifs non ioniques, dont le pluronic. La méthode de synthèse des matériaux mésoporeux à double mésoporosité proposé par Brij et Tetronic a été utilisée comme modèle pour la préparation de ce type de matériaux [26]. En fonction du mélange

d'agents tensioactifs, un arrangement ordonné des pores, des structures bimodales complexes ordonnés partiellement ou des structures totalement désordonnés non-mésoporeuse sont été obtenus. D'une autre façon, Deng et Zhao *et al.* [28] ont préparé des matériaux silicatés bimodaux en utilisant un mélange constitué d'un amphiphile copolymère à bloc (PEO-*b*-PMMA2) et d'un tensioactif cationique de type CnTABr. Ces auteurs ont utilisé des solutions aqueuses concentrées en tensioactif, qui sont diluées dans un solvant volatil (THF). A l'aide du mécanisme EISA, les matériaux obtenus possèdent deux tailles de pores de 2,5 et 20 nm. Les petits mésopores sont distribués autour des grands mésopores et leur taille peut être modulée en modifiant la taille de la partie hydrophobe du tensioactif cationique.

Antonietti *et al.* [29] ont reporté la synthèse de silices bimodales à partir d'un mélange de solutions concentrées (~40%) de tensioactifs non ioniques fluorés et hydrogénés. Les composés hydrogénés sont les deux copolymères à bloc, et la structure des deux tensioactifs fluorés est CF₂(CF₂)₆-16C₂H₄-EO_n avec n=4-5 pour l'OTN et 7-8 pour l'OLN. Avec ces mélanges, des monolithes de silice mésoporeuse ayant une distribution bimodale de la taille des pores, avec un arrangement hexagonal ou vermiforme, ont été élaborés par la méthode *nanocasting*. La formation des deux tailles de pores est favorisée lorsque la proportion en tensioactif fluoré augmente dans le mélange. Les auteurs montrent que la bimodalité des silices est due soit : (i) à la démixion de la solution de départ qui contient le mélange de tensioactifs, soit (ii) à la formation d'un 'alliage' constitué des deux mésophases hybrides, formées par les deux types d'agrégats, et qui sont interconnectées.

Dans notre étude nous avons choisi de préparer des matériaux mésoporeux à base des systèmes mixtes de deux tensioactifs fluoré et hydrogéné P123/ R^F₈(EO)₉ qui forment des solutions micellaires et qui ont été étudiés auparavant au laboratoire, dans le cadre de la thèse d'Anna May [30].

Les matériaux préparés à base des tensioactifs fluorés ont des propriétés différentes de ceux préparés avec des tensioactifs hydrogénés. Les tensioactifs fluorés possèdent des atomes de fluor qui est l'élément chimique le plus électronégatif parmi les éléments du tableau périodique et qui confère aux composés des caractéristiques spécifiques [31]. Parmi ces caractéristiques, la taille de l'atome de fluor (rayon de Van der Waals, R=1,47 Å) est supérieure à celle de l'hydrogène (R=1,20 Å). Les chaînes fluorées sont plus volumineuses et plus rigides que les chaînes hydrogénées car les groupements CF₂ et CF₃ sont plus volumineux que les groupements CH₂ et CH₃ (respectivement 38 et 92 Å³, 27 et 54 Å³). L'énergie de la liaison C-F (485 KJ.mol⁻¹) comparé à celle de C-H (425 KJ.mol⁻¹) rend la

liaison C-F plus stable. Le nombre d'atomes de fluor peut augmenter la stabilité de ces liaisons, pour atteindre $531\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans les groupes CF_3 .

En 2004 J.L. Blin et al. [32] ont réussi à synthétiser le premier matériau mésoporeux à base d'un tensioactif fluoré $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_9\text{OH}$ nommé $\text{R}^{\text{F}}_8(\text{EO})_9$ à partir d'une solution micellaire. Un degré de structuration plus haut a été obtenu pour le matériau synthétisé avec le tensioactif fluoré comparé à celui préparé avec le tensioactif hydrogéné $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{EO})_{10}$. La perfluorodécane ($\text{C}_{10}\text{F}_{18}$) a été utilisé pour moduler la taille des pores dans ce système [33]. La solubilisation de la perfluorodécane est très limitée dans ces micelles (environ 1%) mais permet d'obtenir des pores de taille plus conséquente (4 à 6 nm). Il est également possible d'utiliser des systèmes mixtes fluorés et hydrogénés pour améliorer la résistance hydrothermale du matériau. Le groupe de Xiao a obtenu après un traitement hydrothermal à 220°C un matériau plus stable du point de vue hydrothermal que les matériaux SBA-15 classiques [34]. Une autre stratégie a été utilisée par Xiao et al. [35] en préparant des matériaux mésoporeux à très basse température (entre -20 et 0°C) avec un tensioactif fluoré. Les pores sont de 1,3 nm et la structure est hexagonale. Rankin *et al.* ont également utilisé des tensioactifs fluorés ioniques pour synthétiser des matériaux mésoporeux avec des pores de taille faible [36]. Cette diminution de la taille des pores est due à l'utilisation de tensioactifs à chaînes plus courtes comparée aux tensioactifs hydrogénés. Après avoir préparé des matériaux à partir de micelles selon le mécanisme d'auto-assemblage coopératif, des matériaux ont été élaborés selon le mécanisme LCT. Par exemple Attard et al. [37] ont montré que les phases de cristaux liquides à base de C_{12}EO_8 et C_{16}EO_8 peuvent être utilisés comme agent structurant pour la formation de silice mésoporeuse. Safty *et al.* décrivent la préparation de silices mésoporeuses organisées à partir de différents tensioactifs non ioniques hydrogénés de la famille des alcools gras polyéthoxylés de type $\text{C}_m(\text{EO})_n$. Les travaux montrent qu'avec le mécanisme LCT la quantité de précurseur inorganique doit être plus importante que celle utilisée lors d'une synthèse *via* le mécanisme classique [38-43].

Nous avons utilisé le mécanisme d'auto-assemblage (CTM) pour préparer les différents matériaux à l'exception du matériau mésoporeux à base du tensioactif fluoré qu'a été préparé selon la voie LCT.

Dans ce chapitre plusieurs techniques d'analyse ont été explorées pour comparer les propriétés et les caractéristiques texturales et structurales des matériaux mésoporeux. L'étude structurale des silices a été réalisée par des rayons X aux petits angles pour déterminer la structure de chaque matériau par le calcul de la distance de Bragg selon l'équation ($d=2\pi/q$).

IV.1. Diffusion-diffraction des rayons X aux petits angles – SAXS :

La diffraction des rayons X aux petits angles – (SAXS) permet d'identifier la structure, des matériaux silicatés synthétisés au cours de ce travail de thèse, à partir de la position des pics de Bragg. Ils sont constitués par des parois de silice amorphe et les pores sont organisés selon un arrangement bien défini.

Les rapports entre les pics de diffraction pour une organisation hexagonale sont les suivants : $1; \sqrt{3}; 2; \sqrt{7}$. Les matériaux (SAB-15), SBA-15 fonctionnalisée avec l'APTES (SBA-15-APTES) (**Figure IV.1**), SBA-15 calciné, SBA-15 calciné fonctionnalisée avec l'APTES (SBA-15 calciné-APTES) (**Figure IV.2**) et le matériau à double mésoporosité (**Figure IV.3**) sont organisés selon un arrangement hexagonal. Ces matériaux possèdent un pic intense aux plus petits angles (réflexion 100), puis deux pics moins intenses aux plus grands angles (110) et (200). Ces raies sont situées à 10,6, 6,2, 5,3 nm pour la SBA-15 et la SBA-15-APTES, à 9,5, 5,5, 4,8 nm pour la SBA-15-C et la SBA-15 calciné APTES et à 11, 6,2, 5,3 nm pour le matériau bimodal. La localisation du premier pic permet de calculer le paramètre de maille (a_0) à partir de la relation : ($a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$). Ainsi le paramètre de maille est égal à 12,9 nm, 12,2 nm, 12,2 nm, 10,9 nm et 10,9 nm pour le matériau à double mésoporosité, les matériaux SBA-15 et SBA-15-APTES et les matériaux SBA-15 calciné et SBA-15 calciné APTES, respectivement. L'organisation des pores de ces matériaux est de type 2D hexagonal (p6mm).

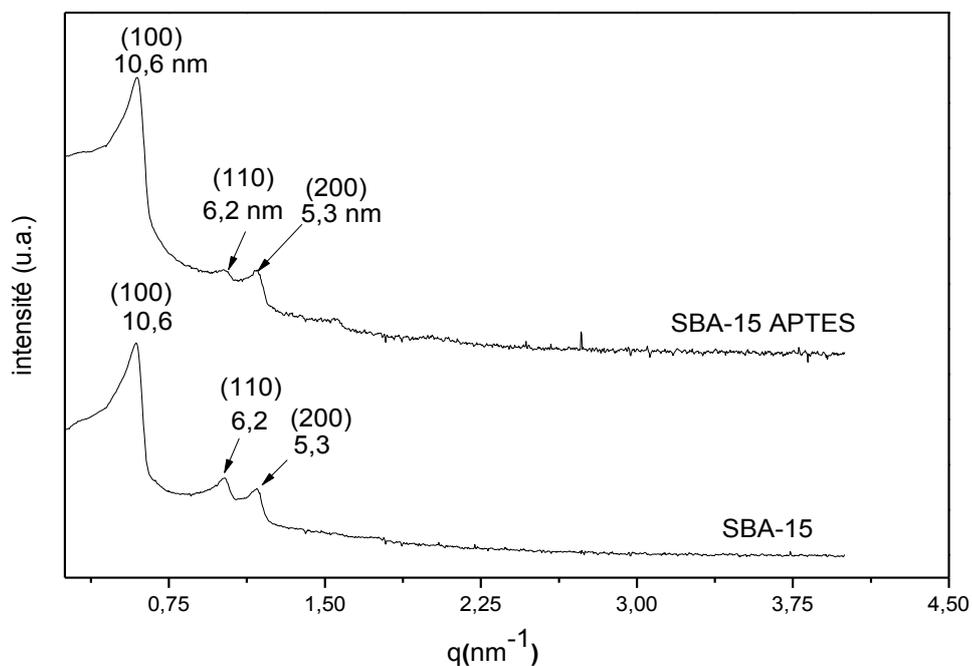


Figure IV.1 : Spectres SAXS des matériaux mésoporeux SBA-15 et SBA-15-APTES

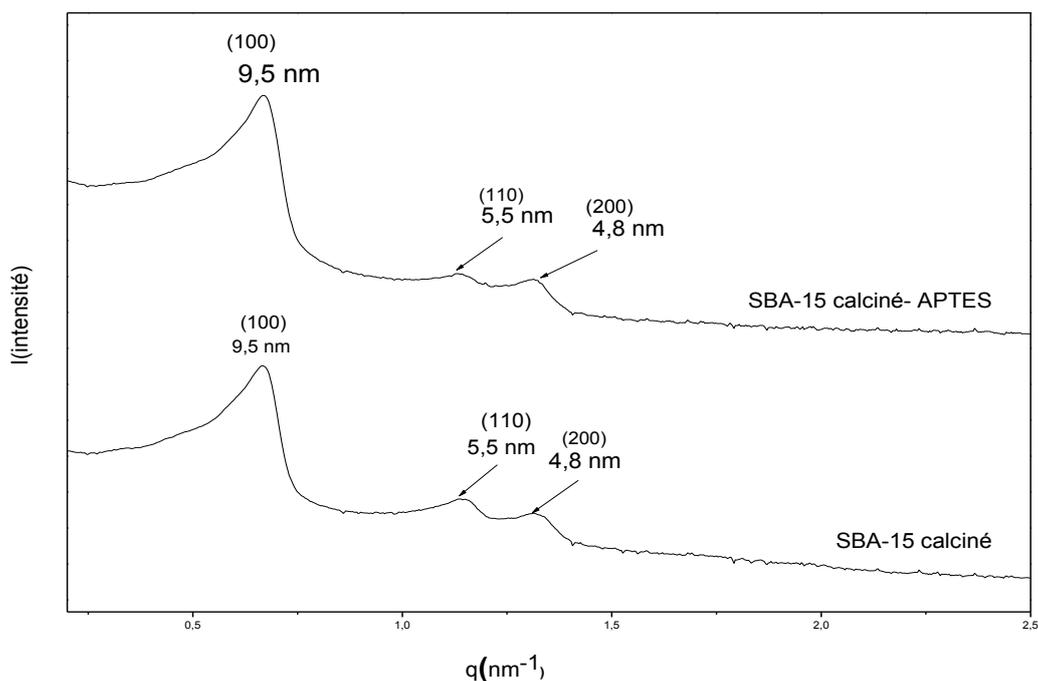


Figure IV.2 : Spectres SAXS des matériaux mésoporeux SBA-15 calciné et SBA-15 calciné-APTES

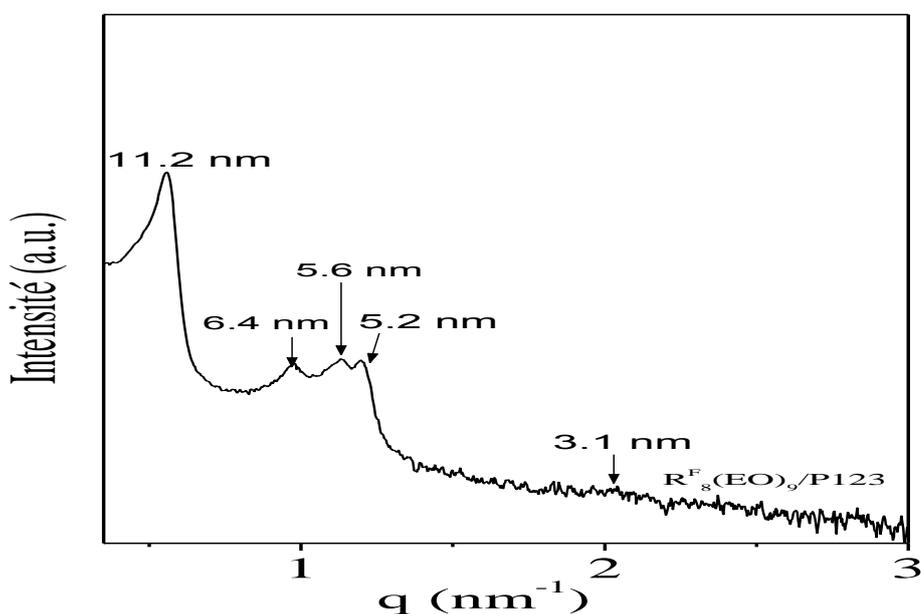


Figure IV.3 : Spectres SAXS du matériaux préparé à partir du mélange $R_8^F(EO)_9/P123$ préparé selon le mécanisme CTM

La **Figure IV.4** présente le spectre SAXS du matériau mésoporeux préparé à partir du tensioactif fluoré $C_8F_{17}C_2H_4(OC_2H_4)_9-OH$ désigné $R_8^F(EO)_9$. L'absence des deux derniers pics suggère une structure désordonnée des pores. Cette structure est de type wormhole-like

(vermiforme), analogue aux matériaux de type MSU [1, 44-45]. Le pic large observé correspond à la réflexion (100) qui est à 5,5 nm. Cette distance donne une information sur la distance moyenne entre les pores.

Le matériau mésoporeux à base du tensioactif fluoré a été préparé à partir d'une solution micellaire contenant 62,5% de $R_8^F(EO)_9$. Au 62,5% en poids tensio-actif fluoré, une seule réflexion est détectée [32], ce qui indique que le réseau de canaux est totalement désordonné et que le diamètre des pores n'est pas homogène.

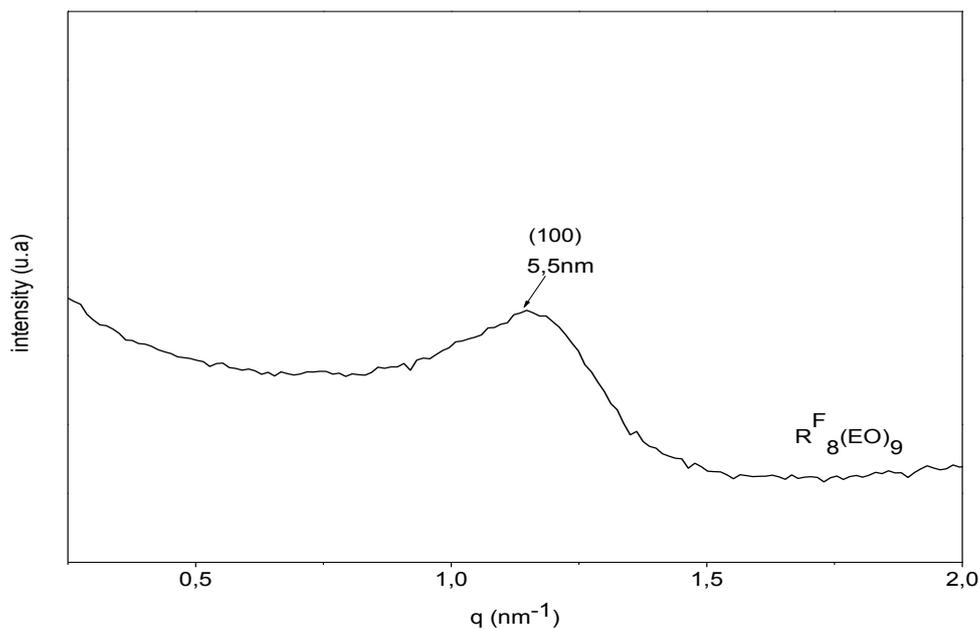


Figure IV.4 : Spectre SAXS du matériau obtenu à partir du système $R_8^F(EO)_9$ /eau avec une concentration de 62,5% en poids de tensioactif selon le mécanisme LCT.

IV.2. Isotherme d'adsorption-désorption d'azote :

Les isothermes d'adsorption-désorption des SBA-15, des matériaux fonctionnalisés avec l'APTES (SBA-15-APTES), des SBA-15-calciné, SBA-15-calciné-APTES et le matériau à double mésoporosité sont représentés sur la [Figure 5, 6, 7, 8, 9] respectivement. Ils présentent tous des isotherme de type IV, selon la classification de l'IUPAC [46] et sont donc caractéristiques de matériaux mésoporeux.

Pour les matériaux mésoporeux SBA-15 non fonctionnalisé, fonctionnalisé avec l'APTES, calciné et calciné fonctionnalisé avec APTES [Figure IV.5, 6, 7, 8], la partie de l'isotherme aux faibles pressions relatives (P/P_0) comprises entre 0 et 0,6 correspond à un remplissage en monocouche de la surface [47], la forte augmentation au volume adsorbé aux pressions

comprises entre 0,6 et 0,8, est associée à la condensation capillaire de l'azote à l'intérieur des canaux et donc au remplissage volumique des pores.

Les matériaux non-fonctionnalisés SBA-15 et SBA-15 calciné présente des valeurs de volume de pores et de surface spécifique de 1,07 cm³/g, 1,05 cm³/g et 887 m²/g, 858 m²/g, respectivement. On note une légère diminution de volume poreux et de surface spécifique du matériau calciné. En revanche, l'introduction de l'APTES dans les matériaux SBA-15 et SBA-15 calciné diminue significativement le volume des pores et de la surface spécifique BET, puisque les valeurs sont respectivement pour le SBA-15 0,57 cm³/g, 359 m²/g, et pour le SBA-15 calciné 0,46 cm³/g et 302 m²/g (Tableau IV.1). Ce phénomène est probablement dû à la présence de l'APTES associé aux groupes silanols dans les canaux mésoporeux. Les distributions de taille des pores sont assez étroites (Insérées dans la **figure IV.5, 6, 7, 8**). La taille des pores est d'environ 9 nm pour les matériaux non fonctionnalisés (SBA-15, SBA-15 calciné) et après l'introduction du groupe organique amino, le diamètre des pores est réduite à 8,1 nm pour le matériau non calciné et proche de 7 nm pour le matériau calciné.

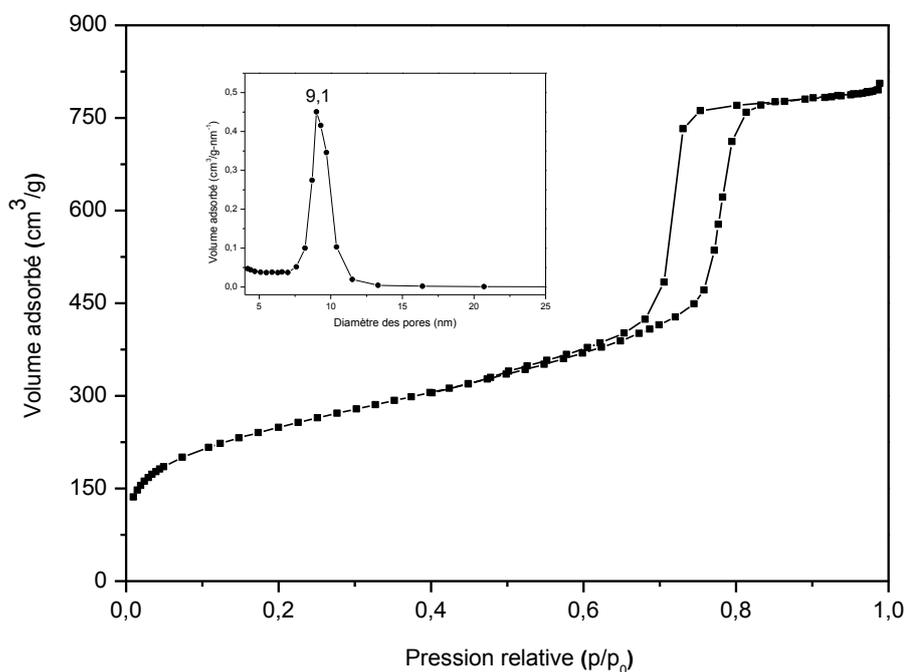


Figure IV.5 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote et distribution de la taille des pores du matériau SBA-15

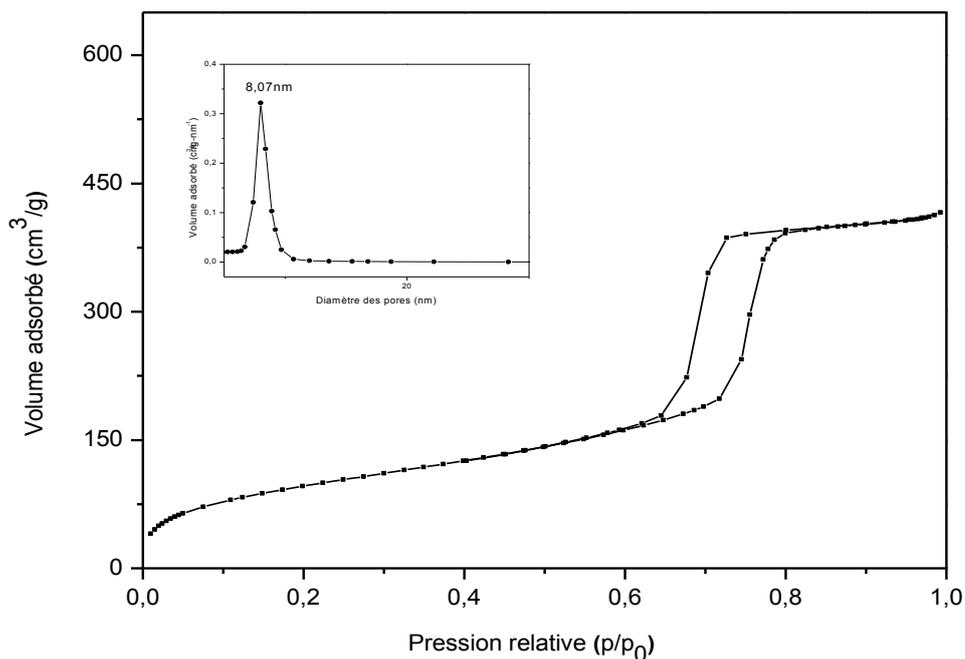


Figure IV.6 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote et distribution de la taille des pores du matériau modifié SBA-15-APTES

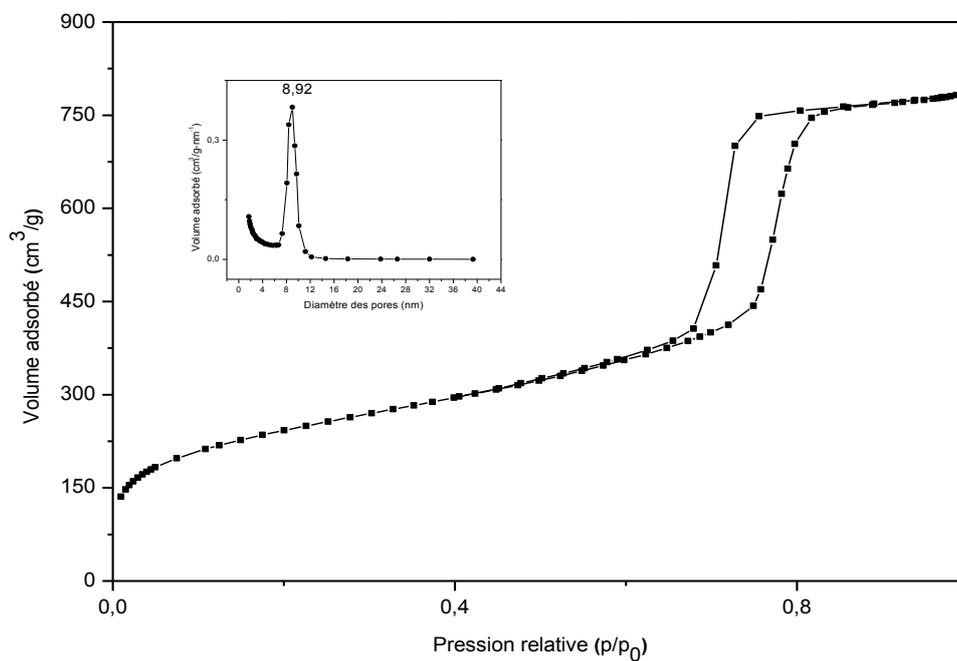


Figure IV.7 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote et distribution de la taille des pores du matériau calciné SBA-15 calciné

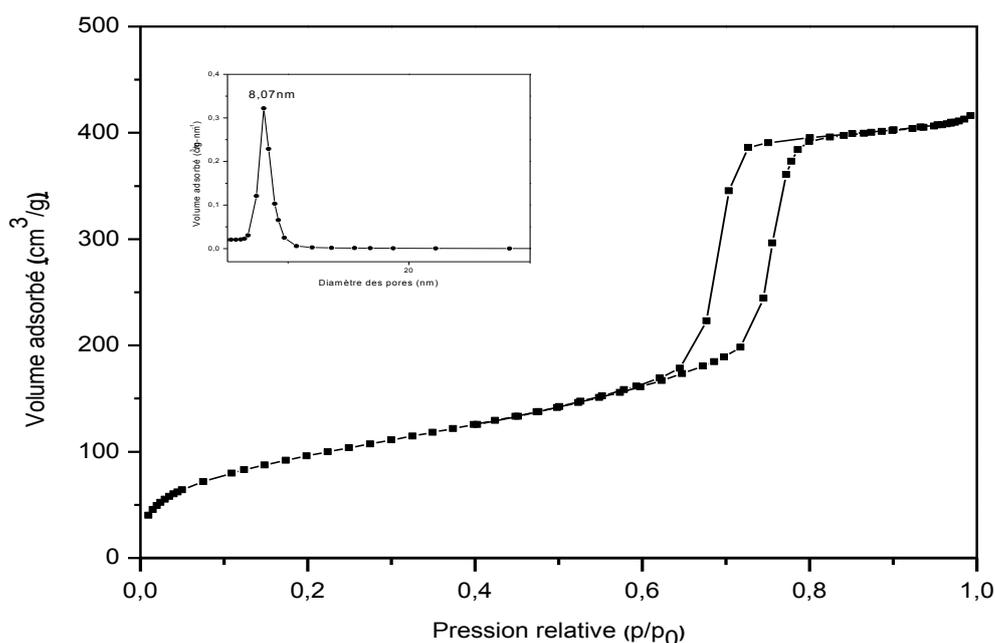


Figure IV.8 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et distribution de la taille des pores du matériau calciné modifier SBA-15-calciné-APTES

La **figure IV.9** présente l'isotherme du matériau à double mésoporosité. On distingue deux étapes de condensation capillaire de l'azote à l'intérieur des canaux que sont clairement visibles à la valeur p/p_0 de 0,50 et 0,75. La branche de désorption affiche également deux étapes distinctes. Cela suggère la présence de deux réseaux poreux ayant des diamètres différents. L'analyse BJH de ce matériau fournit deux pics étroits centrés à 4,0 nm et 9,6 nm (insérer dans la **Figure IV.9**). La surface BET et le volume des pores des valeurs spécifiques de ce matériau sont $832 \text{ m}^2/\text{g}$ et $0,82 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivement (tableau IV.1).

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote du matériau préparé à partir d'une phase cristal liquide hexagonale contenue 62,5% de tensioactif fluoré (**Figure IV.10**), ne présente pas de saut de condensation capillaire. L'isotherme est intermédiaires entre les types I et IV. Selon Dubinin [48], elle est caractéristique d'un matériau dont la porosité est à la limite des domaines micro- et mésoporeux. Ceci est confirmé par la distribution de la taille des pores qui présente un maximum à 2,3 nm. La surface spécifique est égale à $695 \text{ m}^2/\text{g}$ et de plus le volume poreux est faible ($0,26 \text{ cm}^3/\text{g}$). Ces valeurs sont moins importantes, comparées aux

valeurs obtenues avec les matériaux organisés. En effet le matériau $R^F_8(EO)_9$ est de type vermiforme selon le spectre de SAXS.

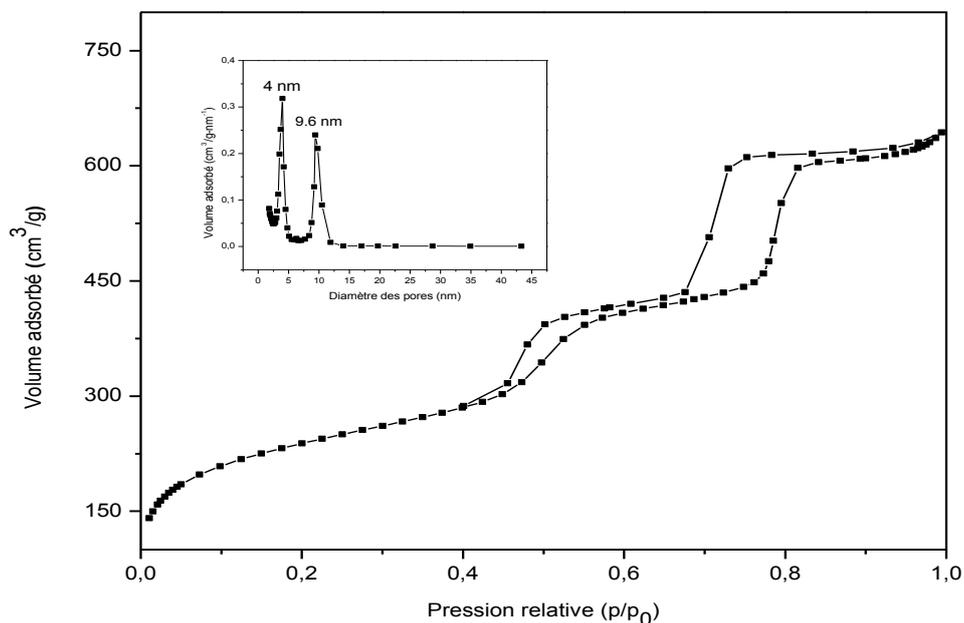


Figure IV.9 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote et distribution de la taille des pores du matériau à double mésoporosité $R^F_8(EO)_9/P123$ obtenu par le mécanisme CTM.

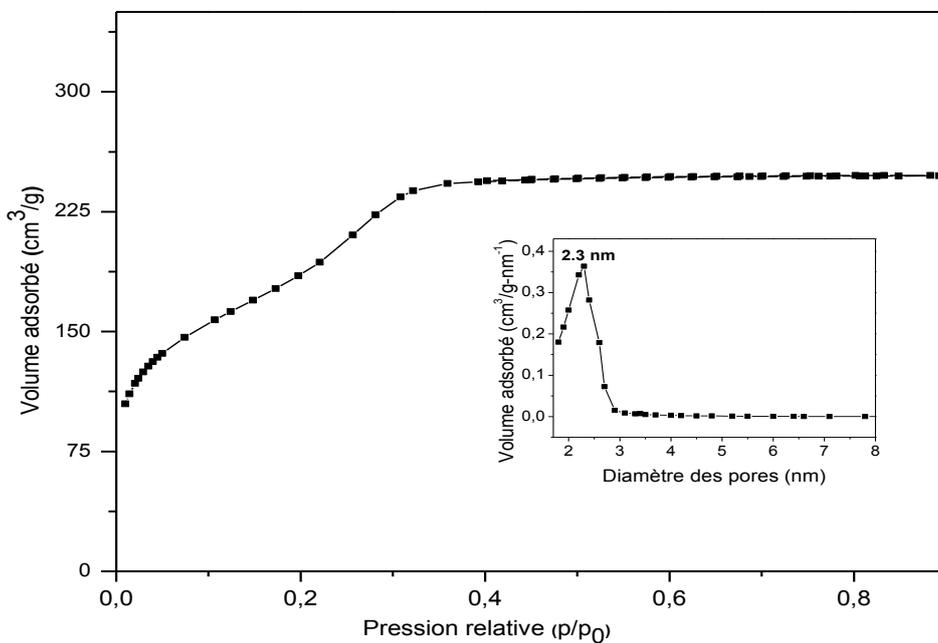


Figure IV.10 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote et distribution de la taille des pores du matériau préparé à partir du système $R^F_8(EO)_9/eau$ par LCT.

Tableau IV.1 : Données des isothermes d'adsorption-désorption d'azote des différents matériaux : surface spécifique (BET), volume poreux (Vp) et diamètre de pore (\emptyset)

Matériau	S (BET) m ² /g	Vp cm ³ /g	Dp (\emptyset) nm
SBA-15	887	1,07	9,1
SBA-15-APTES	359	0,57	8,1
SBA-15-calciné	858	1,05	9,0
SBA-15calciné-APTES	302	0,46	7,0
R ^F ₈ (EO) ₉ /P123	832	0.82	4,0 – 9,6
R ^F ₈ (EO) ₉	695	0,26	2,3

IV.3. Spectroscopie Infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) :

L'analyse spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier a été utilisée pour identifier les groupements fonctionnels présents dans les matériaux synthétisés et évaluer l'efficacité de la fonctionnalisation.

La **figure IV.11 (A)** présente le spectre FTIR du SBA-15 non fonctionnalisé. En dessous de 1800 cm⁻¹, une bande large et intense à 1080 cm⁻¹ et un épaulement à 1185 cm⁻¹ sont les caractéristiques du mode de vibration antisymétrique d'étirement des ponts siloxanes Si-O-Si. L'absorption moins intense à 978 cm⁻¹ correspond à l'élongation asymétrique des liaisons Si-O des silanols libres. On observe une forte bande à 3741 cm⁻¹ qui est due aux silanols libres.

Sur le spectre FTIR (**figure IV.11 (B)**) du matériau SBA-15 fonctionnalisé avec APTES, on remarque que la vibration caractéristique des groupes silanols disparaît. Ceci indique la réaction entre l'APTES et les OH libres du SBA-15. En parallèle les vibrations attribuées à l'élongation asymétrique NH₂, à l'élongation symétrique NH₂ et au NH₂ des d'hydrogènes liés au groupe amino ancrés sur la surface du support mésoporeux apparaissent à 3365, 3280 et 1635 cm⁻¹ respectivement.

Les bandes vers 2932 et 2893 cm⁻¹ sont caractéristiques de l'élongation de la liaison C-H des groupements CH₂ et CH₃ du tensioactif. Avant analyse FTIR les échantillons ont été dégazés sous vide pour l'élimination totale de l'eau physisorbée, la présence d'eau pouvant masquer l'observation des vibrations caractéristique des groupes amines.

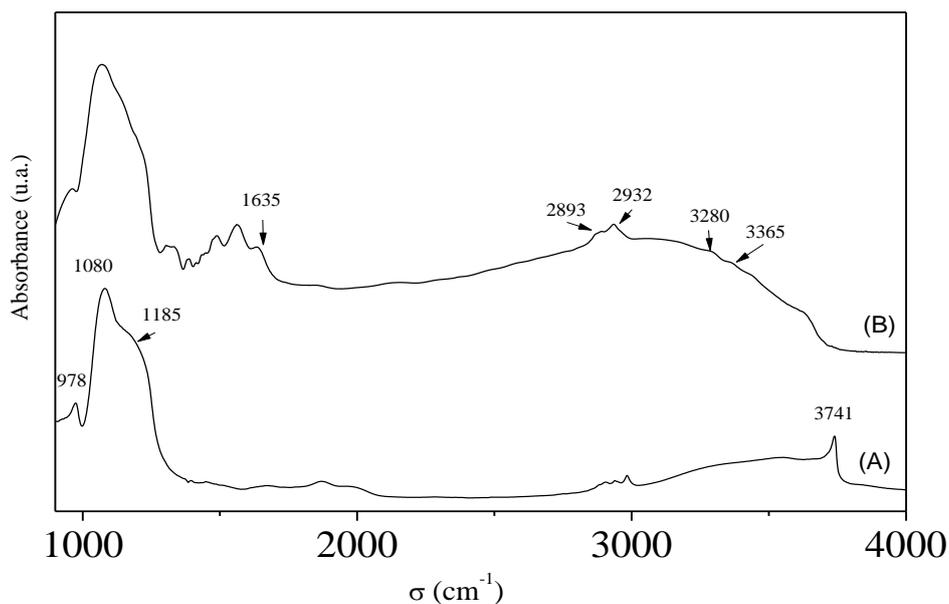


Figure IV.11 : Spectres infrarouge des matériaux SBA-15 (A) et SBA-15 fonctionnalisé (B). La figure 12 présente les spectres FTIR des matériaux SBA-15 calciné (A) et SBA-15 calciné fonctionnalisé (B). Les spectres sont comparables à celui des matériaux SBA-15 et SBA-15 fonctionnalisé (figure 11), à l'exception d'une bande vers 1630 cm^{-1} attribuée à la déformation hors du plan de la molécule d'eau (figure 12 (A)) et d'une bande à 1559 cm^{-1} liée au groupe amino.

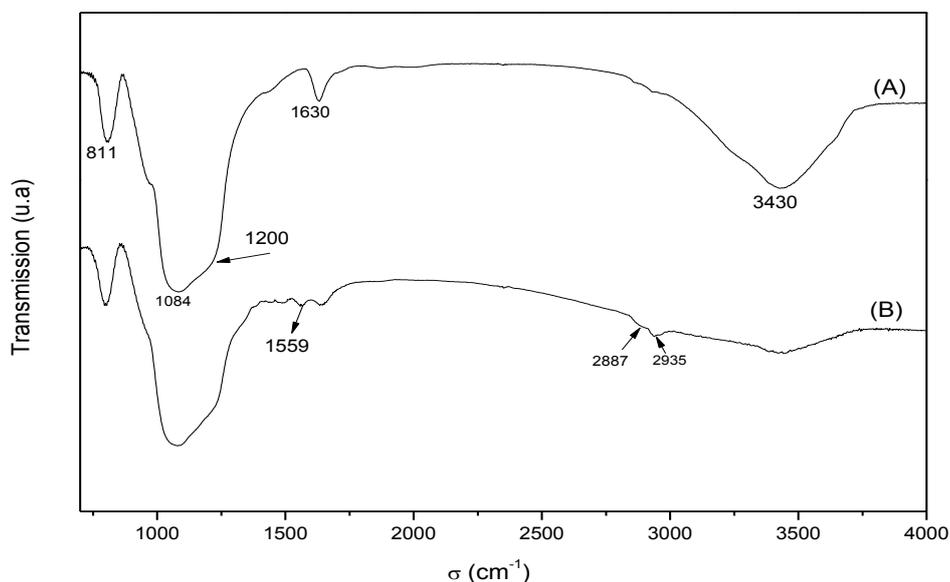


Figure IV.12 : Spectres infrarouge des matériaux SBA-15 calciné (A) et SBA-15 calciné fonctionnalisé (B).

Les figures IV.13 et IV.14 présentent les spectres FTIR de matériaux à double mésoporosité $R^F_8(EO)_9/P123$ et le matériau préparé à partir de tensioactif fluoré $R^F_8(EO)_9$, respectivement. Sur les deux spectres, on retrouve les mêmes bandes que celles observées sur le matériau SBA-15 sans fonctionnalisation. Les bandes vers 1449 , 1639 , 1870 cm^{-1} (Figure IV.13) et 1638 cm^{-1} (Figure IV.14) sont caractéristiques de la déformation de la liaison C-H des groupements CH_2 et CH_3 du tensioactif. Les échantillons ont été aussi dégazés sous vide pour l'élimination totale de l'eau physisorbée, avant l'analyse FTIR.

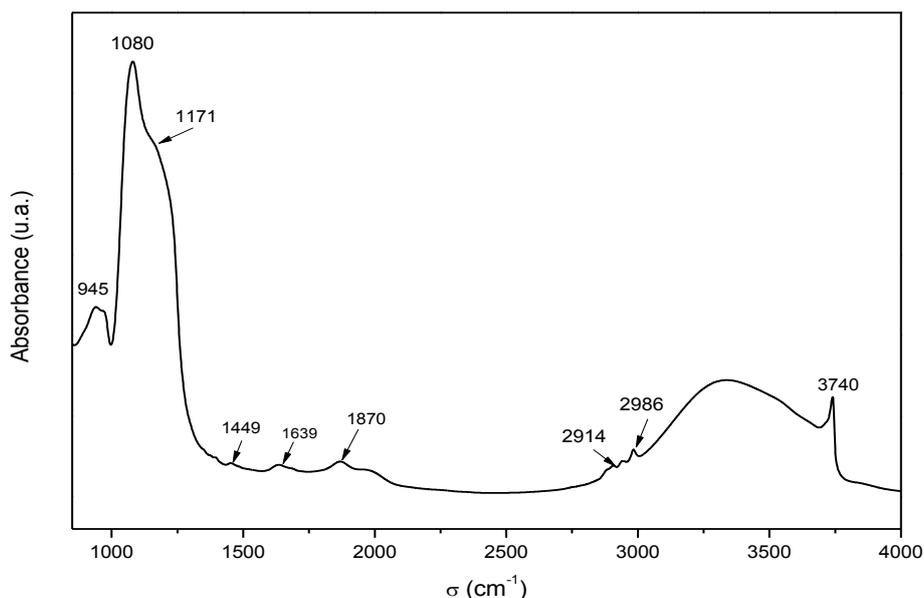


Figure IV.13 : Spectre infrarouge du matériau à double mésoporosité $R^F_8(EO)_9/P123$.

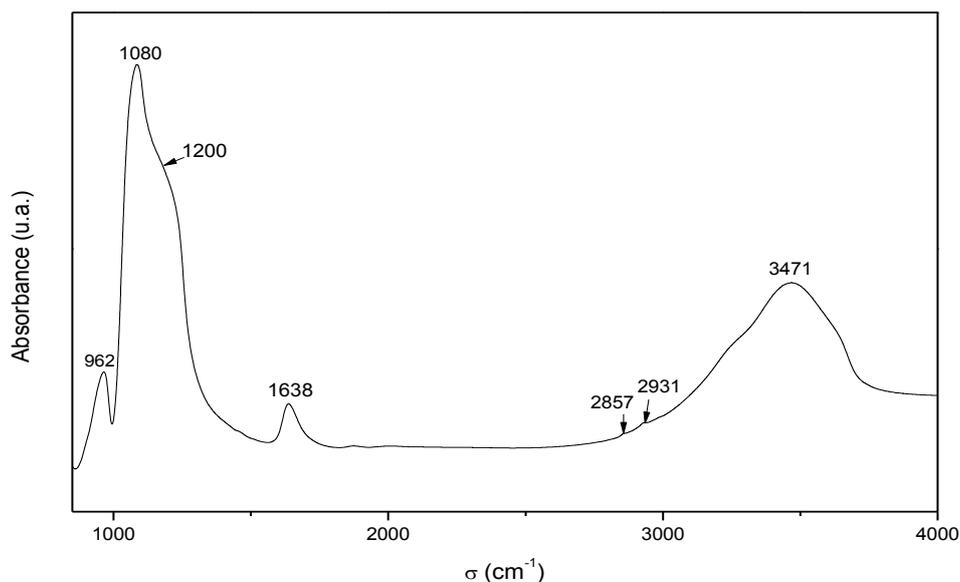


Figure IV.14 : Spectre infrarouge du matériau préparé à partir du tensioactif fluoré $R^F_8(EO)_9$.

IV.4. Microscopie électronique à balayage (MEB):

La morphologie des particules de silice mésoporeuse a été contrôlée par microscopie électronique à balayage (MEB). L'image montrée sur les figures IV-15 confirme la structure et la mésoporosité du matériau SBA-15.

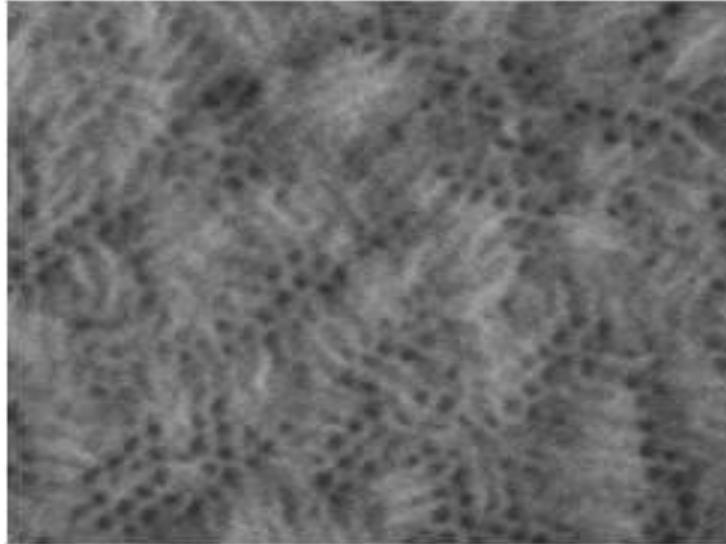


Figure IV.15 : Clichés MEB de SBA-15

L'image MEB de la figure IV.16 montre l'existence de particules de silice pour le matériau à double mésoporosité ayant une taille de quelques centaines de nanomètres.

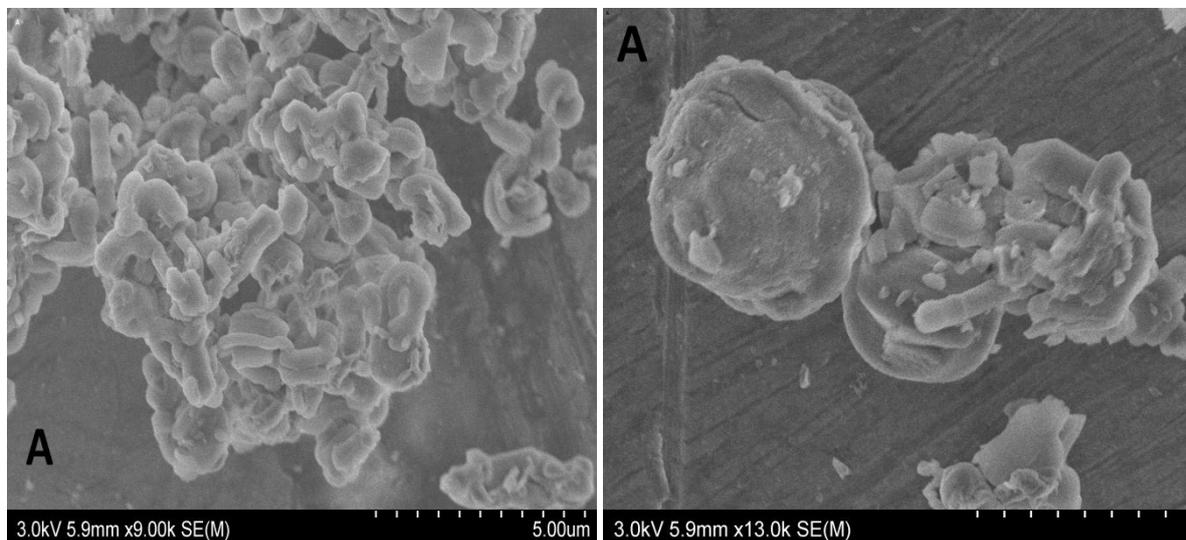


Figure IV.16 : Clichés MEB du matériau à double mésoporosité

IV.5. Microscopie électronique à transmission (MET):

Les clichés microscopiques électroniques à transmission (figure IV.17), montrent un enchainement régulier des mésopores et une structure hexagonale de type «nid-d'abeilles». Le diamètre des pores peut être estimé à partir des clichés, celui du SBA-15 est d'environ 10 nm et celui du SBA-15-APTES est de 8 nm. Ces valeurs sont en bon accord avec ceux calculées à partir de l'isotherme d'adsorption [49].

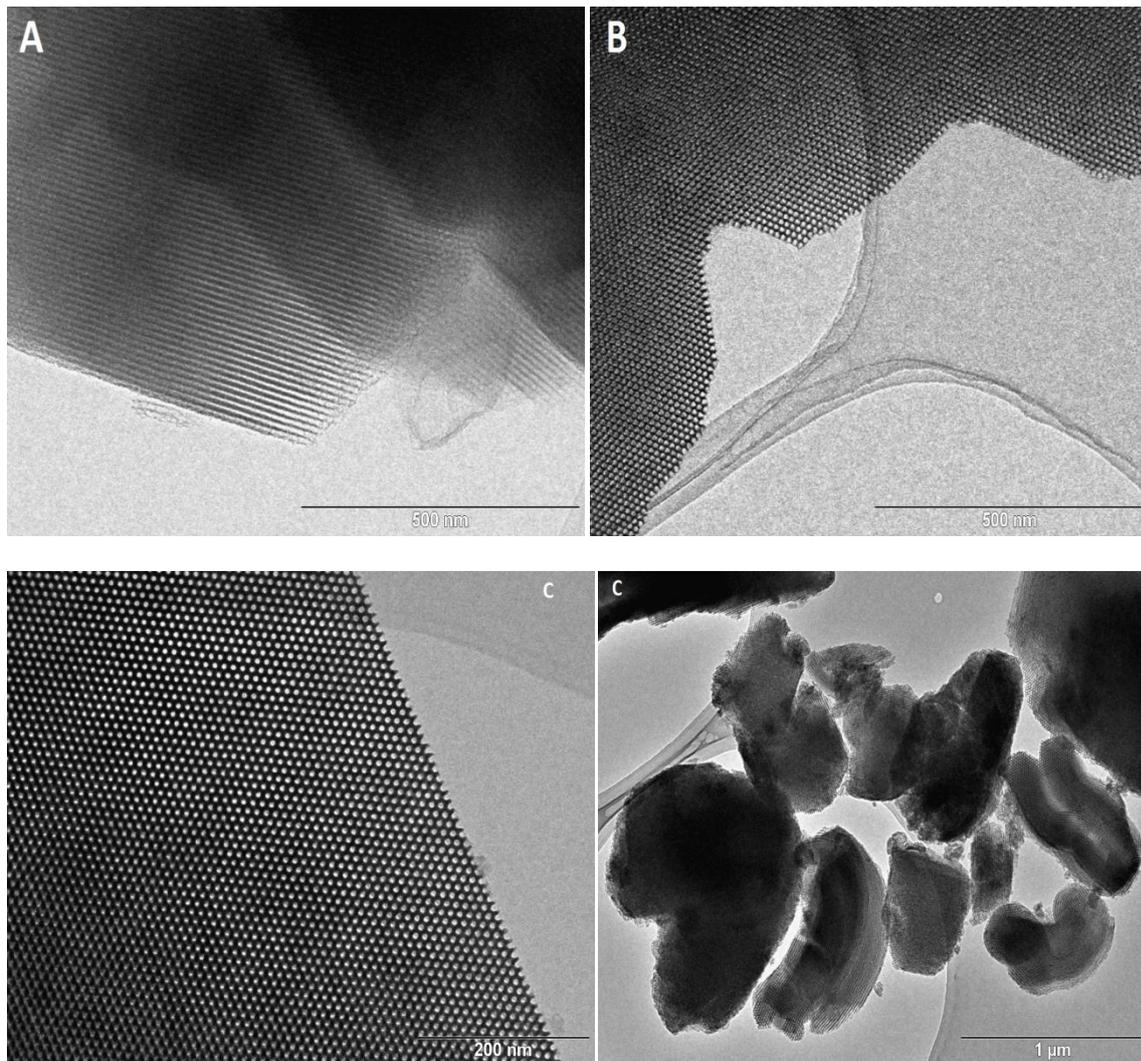


Figure IV.17 : Clichés MET du SBA-15 (A) du SBA-15 Calciné (B) et du SBA-15-APTES (C)

Les images MET du matériau à double mésoporosité $R^F_8(EO)_9/P123$ et le matériau $R^F_8(EO)_9$ sont présentées sur la figure IV.18. La coexistence des deux réseaux est visible sur les clichés de la figure IV.18 A, l'empilement hexagonal de deux tailles de canaux est mesurable. Les palatographies montrent des régions où existent des petits pores et des régions où existent des

plus grands. Ceci confirme les résultats obtenus en BET. De plus, en regardant attentivement la figure IV.18 A, on voit que les deux réseaux de mésopores sont connectés. La figure 18.IV.B présente le cliché MET du matériau $R^F_8EO_9$ et confirme la structure désordonnée, mise en évidence sur le spectre SAXS.

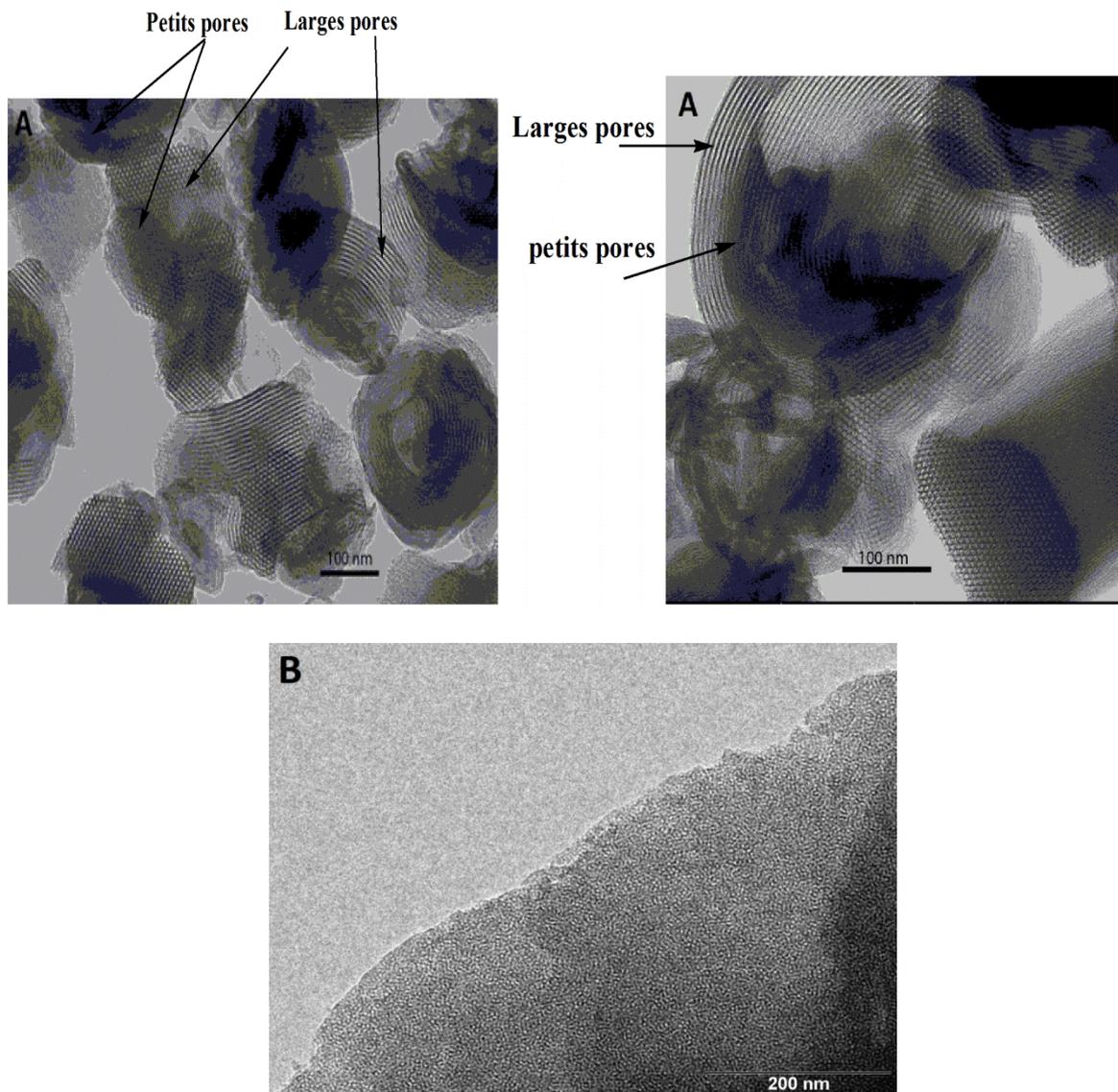


Figure IV.18 : Clichés MET du matériau à double mésoporosité $R^F_8(EO)_9/P123$ (A) et $R^F_8(EO)_9$ (B)

IV.6. Analyses thermiques (ATD/ATG):

L'analyse thermogravimétrique permet d'évaluer les pertes de masse engendrées par un traitement thermique sous flux de gaz (ATG). Cette technique permet de quantifier les teneurs en eau physisorbée, en matière organique et en silanols des échantillons. L'ATD présente

l'échange de chaleur. La figure (**Figure IV.19**) montre les pertes de masse et leur dérivé de nos matériaux mésoporeux synthétisés.

Les pertes de masses de nos échantillons peuvent être divisées en trois zones de température avec l'appui de courbes dérivées.

La première zone (25 à 180°C) une perte de masse correspond sur la courbe DTG à un pic endothermique qui peut être attribué à la perte des molécules d'eau physisorbée à la surface des matériaux (figure IV.19 b).

La deuxième zone (180 à 800°C) une perte de masse est accompagnée d'un effet exothermique, et qui correspond à la décomposition des composés organiques (tensioactif et amine).

La dernière zone à une haute température > 800°C il s'agit à une perte de masse déshydroxylation des silanols c'est-à-dire la perte d'eau formée par la condensation des silanols pour former une liaison siloxane [50-55].

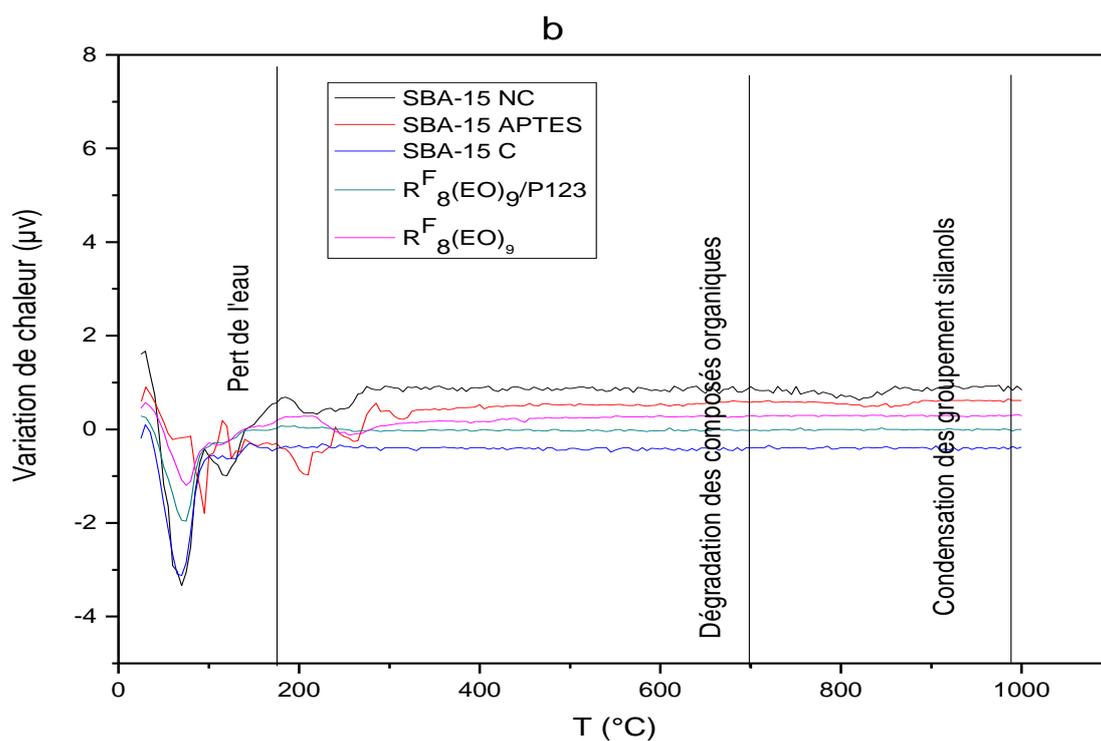
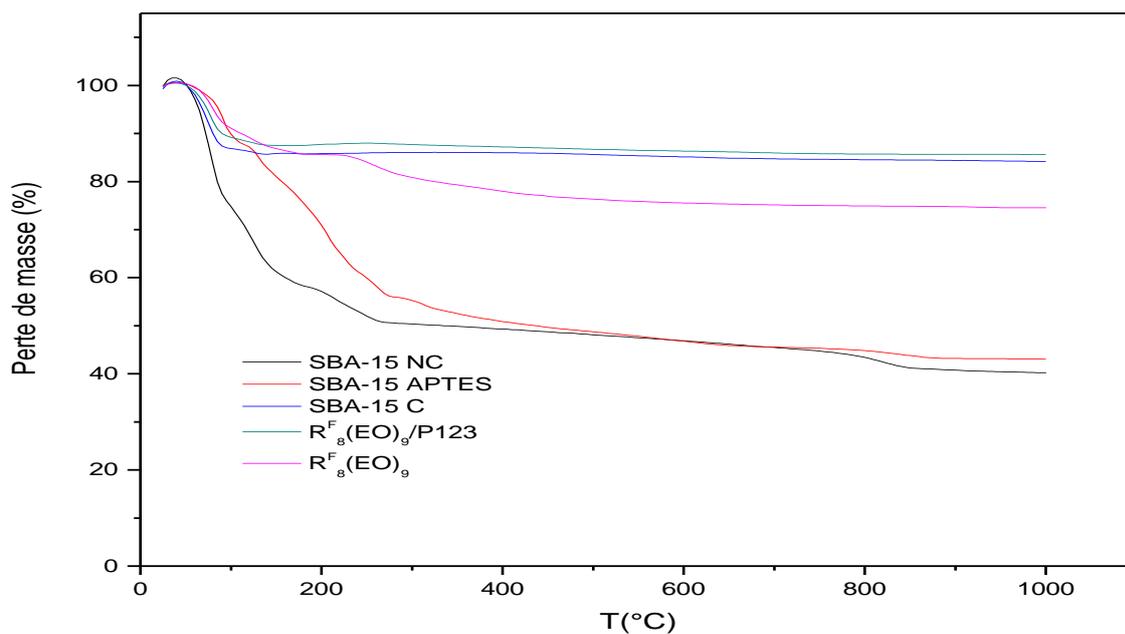


Figure IV.19 : Analyse thermogravimétrique des matériaux mésoporeux synthétisés. (a) variation de la masse, (b) dérivé de la variation de la masse.

Nous avons rassemblé dans le tableau IV.2 les quantités de matière perdues par les cinq supports siliciques dans ces zones. Nous avons gardé les mêmes limites pour les différentes zones de température pour tous les matériaux.

Tableau IV.2 : données d'analyse thermogravimétrique pour les différents matériaux.

Matériaux	Perte de masse (%)		
	Zone 1 : 25- 180 (°C)	Zone 2 : 180- 800 (°C)	Zone 3 : 800- 1000 (°C)
SBA-15	41,7	14,9	3,2
SBA-15 APTES	24,5	30	1,8
SBA-15 C	14	2	0,4
R ^F ₈ (EO) ₉ /P123	12,5	2	0,12
R ^F ₈ (EO) ₉	14,2	10	0,4

Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons décrit la caractérisation des matériaux synthétisés obtenus à partir de plusieurs techniques.

Les résultats de la diffraction des rayons X aux petits angles confirme la structure hexagonale de tous les matériaux synthétisés. Ainsi la modification de la silice SBA-15 par l'APTES n'a pas altéré la structure. Toutefois, le matériau fluoré R^F₈(EO)₉ présente une structure de type vermiforme, puisque un seul pic large est présent sur spectre SAXS. Les caractéristiques texturales montrent une diminution notable de la surface spécifique des matériaux fonctionnalisés par l'APTES par rapport aux matériaux non fonctionnalisés. La présence d'une bimodalité en taille de pores (4 nm et 9,6 nm) du matériau préparé à partir d'un mélange de 2 solutions micellaires à base de P123 et de tensioactif fluoré R^F₈(EO)₉ a été mise en évidence et les deux réseaux organisés indépendants. La spectroscopie IRTF confirme la présence de groupes d'amines greffés à la surface des matériaux. Elle montre, en effet, l'apparition de nouvelles bandes d'absorption dans les matériaux fonctionnalisés qui sont attribuées aux groupements NH₂. Les images de microscopie électronique à transmission (MET) révèlent la présence de structures hexagonales pour les différents matériaux synthétisés, sauf pour le matériau R^F₈(EO)₉. Les clichés montrent aussi l'arrangement régulier des pores avec une structure hexagonale de type « nid d'abeille » et la coexistence de deux réseaux pour le matériau R^F₈(EO)₉/P123 à double mésoporosité est également observable. L'analyse thermogravimétrique montre une stabilité thermique des matériaux avec une plus grande perte de masse pour les matériaux aminés entre 180 et 800°C, ce qui confirme encore une fois l'incorporation des amines à l'intérieur des pores.

Références bibliographiques:

- [1] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 6024–6036
- [2] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G.D. Stucky. *Science*. 1998, 279, 548-552
- [3] S. Manet, J. Schmitt, M. Imperor-Clerc, V. Zholobenko, D. Durand, C. L. P. Oliveira, J. S. Pedersen, C. Gervais, N. Baccile, F. Babonneau, I. Grillo, F. Meneau, C. Rochas, *J. Phys. Chem. B*, 2011, 115, 11330–11344
- [4] A. Y. Khodakov, V. L. Zholobenko, M. Imperor-Clerc, D. Durand, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 22780–22790.
- [5] P.M. Holland, O.N. Rubingh (Eds.), *Mixed Surfactant Systems*, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, 1992, 501, 316-326.
- [6] K. Ogiono, M. Abe (Eds.), *Surfactant Science Series*, vol. 46, Dekker Inc., New York, 1993.
- [7] B. Kronberg, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 1997, 2, 456-463.
- [8] V. Kissa (Ed.), *Surfactant Science Series*, vol. 50, Dekker, New York, 1994.
- [9] O. Sel, D. Kuang, M. Thommes, and B. Smarsly, *colloid templating. Langmuir*, 2006, 22, 2311-2322.
- [10] T. Sen, Gordon J.T. Tiddy, J.L. Casci, and M.W. Anderson, *Chemical Communications*, 2003, 17, 2182-2183.
- [11] J. L. Blin, R. Bleta, J. Ghanbaja, and M. J. Stébé, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 94, 74-80.
- [12] J. L. Blin, A. Léonard, Z. Y. Yuan, L. Gigot, A. Vantomme, A. K. Cheethan, and B. L. Su. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2003, 2978-2981.
- [13] B. T. Holland, C. F. Blanford, T. Do, and A. Stein. *Chemistry of Materials*, 1999, 11, 795-805.
- [14] C. F. Blanford, H. Yan, R. C. Schroden, M. Al-Daous, and A. Stein. *Gems of Chemistry and Physics*, 2001, 13, 401-407.

-
- [15] K. Nakanishi, Y. Kobayashi, T. Amatani, K. Hirao, and T. Kodaira, *Chemistry of Materials*, 2004, 16, 3652-3658.
- [16] H. Mori, M. Uota, D. Fujikawa, T. Yoshimura, T. Kuwahara, G. Sakai, and T. Kijima, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 91, 172-180.
- [17] S. A. Bagshaw, *Chemical Communications*, 1999, 18, 1785-1786.
- [18] J. H. Sun, Z. Shan, T. Maschmeyer, and M. O. Coppens, *Langmuir*, 2003, 19, 8395-8402.
- [19] Z. Y. Yuan and B. L. Su, *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16, 663-677.
- [20] M. Groenewolt, M. Antonietti, and S. Polarz, *Langmuir*, 2004, 20, 7811-7819.
- [21] R. Xing, H. J. Lehmler, B. L. Knutson, and S. E. Rankin, *Langmuir*, 2009, 25, 6486-6492.
- [22] X. Wang, T. Dou, and Y. Xiao, *Chemical Communications*, 1998, 9, 1035-1036.
- [23] F. Michaux, J. L. Blin, and M. J. Stébé, *Langmuir*, 2007, 23, 2138-44.
- [24] J. L. Blin, N. Henzel, and M. J. Stébé, *Journal of Colloid and Interface science*, 2006, 302, 643-50.
- [25] R. Xing, H. J. Lehmler, B. L. Knutson, and S. E. Rankin, *Langmuir*, 2009, 25, 6486-6492.
- [26] L. Chen, J. Xu, W. H. Zhang, J. D. Holmes, and M. A. Morris, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 353, 169-180.
- [27] L. Chen, W. H. Zhang, J. Xu, D. A. Tanner, and M. A. Morris, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 129, 179-188.
- [28] J. Wei, Q. Yue, Z. Sun, Y. Deng, and D. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2012, 51, 6149-6153.
- [29] M. Groenewolt, M. Antonietti, and S. Polarz, *Langmuir*, 2004, 20, 7811-9.
- [30] A. May, M. J. Stébé, J. M. Gutiérrez, and J. L. Blin, *Langmuir*, 2011, 27, 14000-4.
- [31] T. M. Reed, dans *Fluorine Chemistry Vol. 5*, Ed. J.H. Simmons, Academic Press, New York, 1964, Chapitre 2.
- [32] J. L. Blin, P. Lesieur, and M. J. Stébé, *Langmuir* 2004, 20, 491-498
- [33] J. L. Blin and M. J. Stébé, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 11399-11405
- [34] Y. Han, D. Li, L. Zhao, J. Song, X. Yang, N. Li, Y. Di, C. Li, S. Wu, X. Xu, X. Meng, K. Lin, F.S. Xiao, *Chem. Int. Ed.*, 2003, 42, 3633-3637
- [35] Y. Di, X. Meng, L. Wang, S. Li, F.S. Xiao, *Langmuir*, 2006, 22, 3068-3072
- [36] S. E. Rankin, B. Tan, H.J. Lehmler, K. P. Hindman, B. L. Knutson, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2004, 73, 197-202

-
- [37] G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Goltner, *Nature* 1995, 378, 366-368.
- [38] S. A. El-Safty, J. Evans, *J. Mater. Chem.* 2002, 12, 117-123.
- [39] S. A. El-Safty, T. Hanaoka, *Chem. Mater.* 2003, 15, 2892-2902.
- [40] S. A. El-Safty, T. Hanaoka, *Chem. Mater.* 2004, 16, 384-400.
- [41] S. A. El-Safty, Y. Kiyozumi, T. Hanaoka, F. Mizukami, *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 5476-5489.
- [42] S. A. El-Safty, T. Hanaoka, F. Mizukami, *Adv. Mater.* 2005, 17, 47-53.
- [43] S. A. El-Safty, F. Mizukami, T. Hanaoka, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 9255-9264.
- [44] a) S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science* 1995, 269, 1242-1244. b) E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1997, 36, 516-518.
- [45] W. Zhang, J. Wang, P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.* 1996, 979-980.
- [46] J. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure and Appl. Chem.* 1985, 57, 603-619.
- [47] A. Sayari, S. Hamoudi, Y. Yang, *Chem. Mater.* 2005, 17, 212-216.
- [48] M.M. Dubinin, in: D.A. Cadenhead (Ed.), *Progress in Surface and Membrane Science*, vol. 9, Academic Press, New York, 1975, p. 1.
- [49] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 583-589.
- [50] X. S. Zhao, G. Q. Lu, A. J. Whittaker, G. I. Millar, *J. Phys. Chem. B.* 1997, 101, 6525-6531.
- [51] X. Wang, K. S. K. Lin, J. C. C. Sheng, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 1763-1769.
- [52] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, I. L. Moudrakowski, *Advanced Materials* 1998, 10, 1376-1379.
- [53] M. Kruk, A. Sayari, M. Jaroniec, *Studies in Surface Science and Catalysis* 2000, 129, 567-576.
- [54] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *J. Phys. Chem. B.* 1999, 103, 4590-4598.
- [55] C. F. Cheng, W. Zhou, D. H. Park, J. Klinowski, M. Hargreaves, L. F. Gladden, *J. Chem Soc. Faraday Transactions* 1997, 93, 359-363.

Chapitre V Adsorption des colorants sur les matériaux mésoporeux synthétisés

Chapitre V. Adsorption des colorants sur les matériaux mésoporeux synthétisés

Au cours de ce chapitre, nous étudierons les propriétés d'adsorption des différents matériaux synthétisés vis-à-vis de deux colorants choisis comme modèles de polluants. Il s'agit du Rouge Congo chargé négativement et du Vert Brillant chargé positivement.

Dans un premier temps, le protocole de préparation et d'analyse des échantillons seront décrit. L'effet de différents paramètres (pH, temps de contact, quantité initiale en colorant, force ionique) sur l'adsorption des colorants sur les différents matériaux sera ensuite étudiée.

L'adsorption est une méthode qui peut être efficace pour éliminer des polluants organiques, particulièrement quand la charge moléculaire est importante et la polarité faible.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier et de comprendre le mécanisme d'adsorption du Rouge Congo et du Vert Brillant sur les quatre matériaux synthétisés en solution aqueuse afin de déterminer les caractéristiques des cinétiques d'adsorption et identifier les étapes limitantes.

V. 1 Adsorption des colorants sur les différents matériaux

V.1.1. Préparation et analyse des échantillons

La préparation des solutions des deux colorants a été décrite dans le chapitre III. Le pH des solutions est mesuré avec un pH-mètre, ces solutions sont obtenues par ajustement à l'aide d'une solution de NaOH 1N pour pH 10 et d'une solution d'HCl 1N pour pH 3 et pour les solutions à pH 7 l'eau distillée est utilisée.

Pour chaque colorant, une solution de 20 mg/l a été préparée et ensuite ajustée pour obtenir des solutions à pH 3 et 10. L'absorbance a été mesurée entre 400 et 800 nm. Les longueurs d'onde correspondant au maximum d'absorption (figure V.1) sont 562, 500 et 498 nm pour le Rouge Congo à pH 3, 7 et 10 respectivement. Sur la base de ces spectres, nous avons établi pour chaque colorant une courbe d'étalonnage, à partir de solutions standards préparées avec des concentrations en soluté variant de 1 à 20 mg/l. ces courbes permettant de déterminer la concentration des colorants dans les solutions.

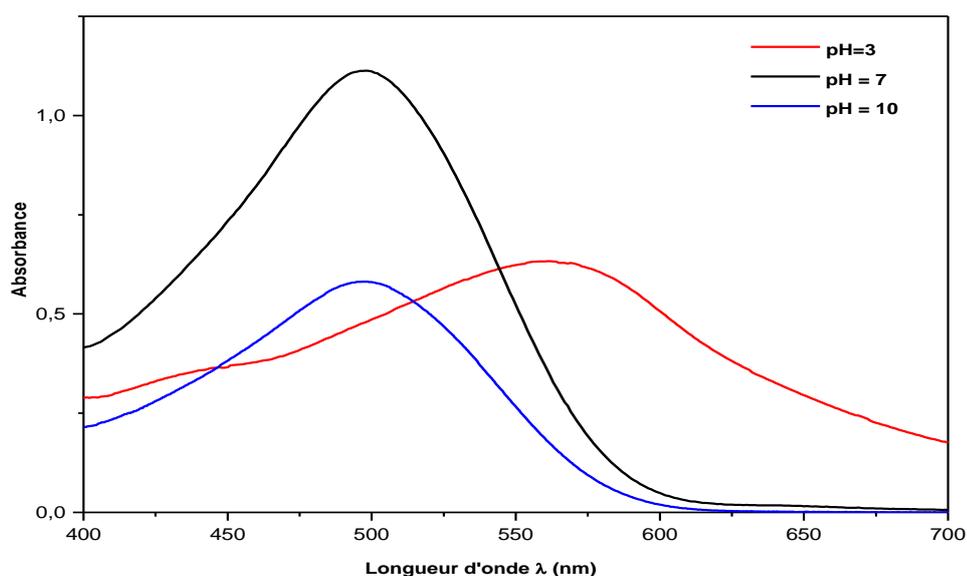


Figure V.1: Spectres d'absorption du Rouge Congo dans le visible à différents pH à une concentration de 20 mg/l.

Le maximum d'absorption (figure V.2) du vert brillant identique pour les 3 pH (3, 7 et 10) est égal à 625 nm.

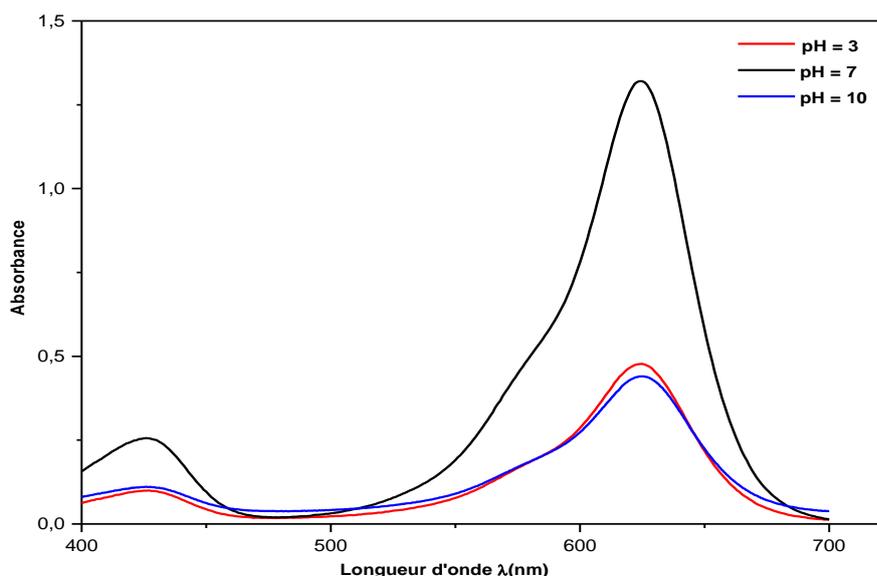


Figure V.2: Spectres d'absorption du Vert Brillant dans le visible à différents pH à une concentration de 14 mg/l.

V.1.2. Adsorption des colorants sur les différents matériaux synthésés

Les mesures d'adsorption ont été effectuées avec les deux colorants pour les différents matériaux mésoporeux SBA-15, SBA-15 fonctionnalisé (APTES), SBA-15 calciné, SBA-15 calciné fonctionnalisé (APTES), matériau à double mésoporosité (P123/ $R^F_8(EO)_9$) et matériaux fluoré ($R^F_8(EO)_9$). Sous agitation magnétique durant 900 minutes, 10 mg de chaque matériau sont ajoutés à 10 ml de la solution de colorant à une concentration de 200 mg/l. Après filtration à travers un filtre de 0,45 μ m, les surnageants sont analysés en l'UV pour mesurer l'absorbance à $\lambda = 500$ et 625 nm pour le Rouge Congo et le Vert Brillant respectivement.

Les figures V.3 et V.4 présentent les résultats d'adsorption obtenus pour les différents matériaux investis, les résultats montrent que le Rouge Congo (figure V.3) est adsorbé plus fortement par le SBA-15 fonctionnalisé (APTES) (221 mg/gr), et quand ce SBA-15 est calciné l'adsorption est du même ordre de grandeur (218 mg/g). En revanche, pour les matériaux SBA-15 calciné, P123/ $R^F_8(EO)_9$ et $R^F_8(EO)_9$, le taux d'adsorption est plus faible (7, 12 et 2 mg/gr) respectivement.

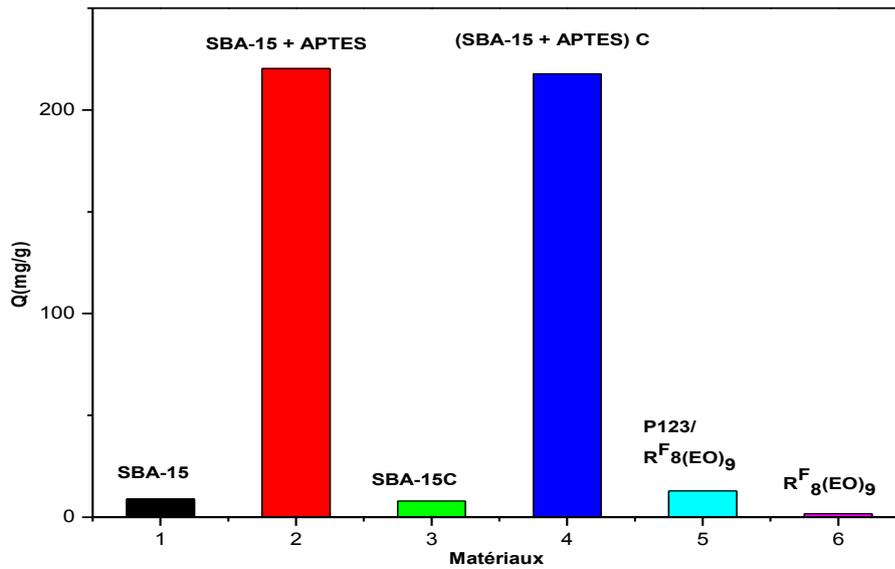


Figure V.3 Les quantités de Rouge Congo adsorbés retenus sur les différents matériaux synthétisés

La figure V.4 montre l'adsorption du Vert Brillant sur les différents matériaux. Nous observons que le SBA-15 fonctionnalisé et le SBA-15 calciné fonctionnalisé sont les meilleurs adsorbants (178 et 170 mg/gr) respectivement. L'adsorption est beaucoup moins forte pour le matériau à double mésoporosité (52 mg/gr), et les matériaux SBA-15 calciné, SBA-15 NC et R^F₈(EO)₉ présentent une très faible affinité vis-à-vis du rouge Congo (30, 29 et 28,52 mg/gr), respectivement.

La variation des taux d'adsorption sur les différents matériaux pour les deux colorants est due aux caractéristiques des matériaux (porosité, S_{BET} ,...), à leurs propriétés de surface (charge de surface) ainsi qu'aux conditions d'adsorption. En effet, le pH de la solution de colorant joue un rôle important. Ces points seront abordés dans les paragraphes suivants.

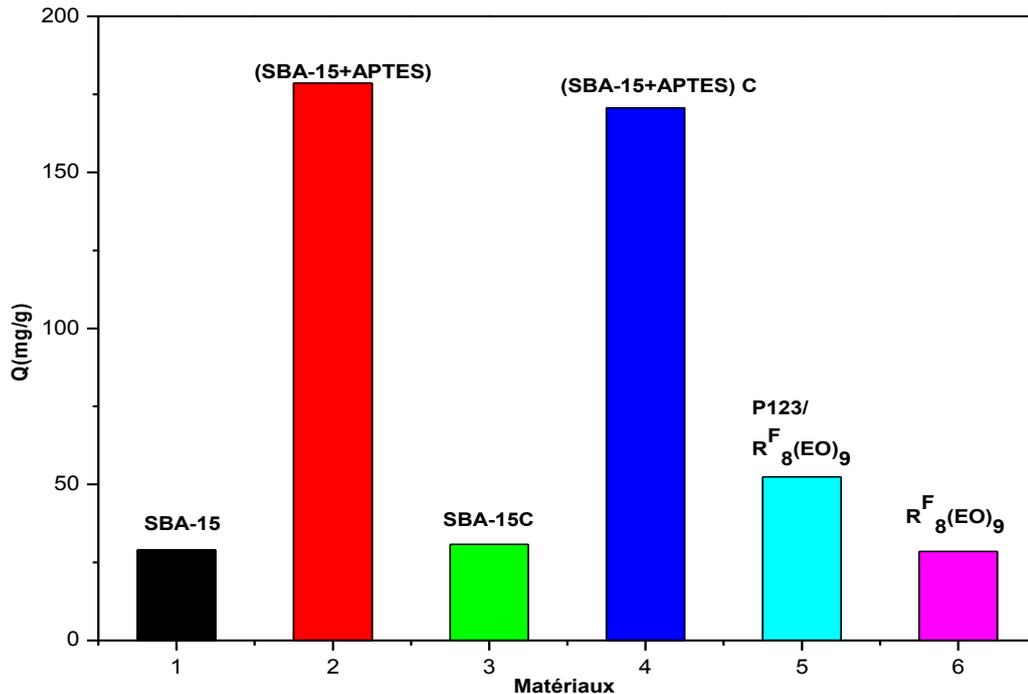


Figure V.4 Adsorption du Vert Brillant sur les différents matériaux synthétisés

V.2. Cinétique d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption du Rouge Congo ont été effectuées sur les matériaux SBA-15-APTES, SBA-15 et le matériau à double mésoporosité P123/ R₈^F(EO)₉. Ces matériaux ont été choisis en fonction de leurs propriétés texturales. Pour ce qui concerne le matériau fluoré R₈^F(EO)₉, l'adsorption des colorants est négligeable en particulier pour le vert brillant.

Les résultats obtenus rassemblés sur des courbes $Q_t = f(t)$, la quantité de colorant adsorbé exprimée en milligramme par gramme de silice $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ en fonction du temps de contact (t) en minutes. La quantité de colorant adsorbé est déduite à partir de la différence entre la quantité de colorant présent dans la solution de départ et la quantité de colorant non adsorbé selon la relation suivante :

$$Qt = (C_0 - C_t) \times V/m \quad \text{équation V.1}$$

Où C_0 et V représentent la concentration et le volume initial de la solution, C_t la concentration du colorant (mg/g) restante en solution à l'instant t et m la masse de l'adsorbant (g).

La quantité de colorant non adsorbé par la silice est obtenue par dosage des solutions en fonction du temps en utilisant un spectrophotométrie UV-Visible.

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption des deux colorants Rouge Congo et Vert Brillant sur les différents matériaux (SBA-15, P123/ R₈^F(EO)₉ et SBA-15 –APTES), les expériences ont

été conduites dans les mêmes conditions opératoires que pour les expériences d'adsorption. Des solutions de 10 ml colorants dosée à 150 mg/l sont mises en contact avec 10 mg d'adsorbant à différent pH puisque ce paramètre a été identifié comme jouant un rôle important dans les phénomènes d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. L'efficacité d'adsorption des deux colorants a été étudiée en faisant varier le pH de 3 à 10 en utilisant une solution d'acide chlorhydrique HCl (0,1N) ou de la soude NaOH (0,1N) selon le pH désiré.

Les figures V.5 et V.6 présente l'adsorption, des deux colorants Rouge Congo (A) et Vert Brillant (B) à différents pH, sur la silice SBA-15 et sur le matériau à double mésoporosité P123/ R^F₈(EO)₉ en fonction du temps. On note que la vitesse d'adsorption est rapide en début de processus et elle devient de plus en plus lente au cours du temps pour finalement atteindre l'équilibre.

Le temps d'équilibre d'adsorption du Rouge Congo et du Vert Brillant est de 120 min pour les deux matériaux. Lorsque l'équilibre est atteint un plateau est formé et l'adsorption du colorant est maximale. A ce niveau, il y a équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption.

Les résultats obtenus montrent que, la capacité d'adsorption de Rouge Congo augmente à mesure que le pH diminue, quel que soient les supports (Figure. V.5. A et V.6.A). Par contre, l'effet inverse est noté pour le Vert Brillant (Figure. V.5 B et V.6.B). Par exemple, après 100 min de contact entre le colorant et la silice SBA-15, lorsque le pH est modifié de 10 à 3 la quantité adsorbée du Rouge Congo varie de 17,2 à 25,7 mg/g et avec le matériau à double mésoporosité P123/ R^F₈(EO)₉ la quantité adsorbée varie de 20,2 à 29,4 mg/g. autrement dit dans la même période la capacité d'adsorption du Vert Brillant a diminué de 146,6 à 57,5 mg/g pour la silice SBA-15, et pour le matériau à double mésoporosité P123/ R^F₈(EO)₉ de 147,8 à 60,8 mg/g. La différence de comportement des deux colorants en fonction du pH peut être expliquée en considérant le point de charge nulle de la surface de la silice mésoporeuse du matériau, qui est de l'ordre 2 - 3 [1]. Ainsi à un pH supérieur à 3, la surface de la silice est chargée négativement. En dessous de son point isoélectrique, le colorant est essentiellement sous forme moléculaire, tandis qu'au dessus du point isoélectrique, il y a une proportion plus élevée sous forme dissociée.

Le rouge Congo est un colorant azoïque anionique avec un groupe acide sulfonique et en solution aqueuse, il se dissocie en ion sodium et en sulfonate (charge négative). Etant donné que le point isoélectrique du Rouge Congo est 3 [2], à un pH supérieur à 3, le colorant et l'agent adsorbant sont tous les deux chargés négativement et des interactions répulsives

apparaissent. Plus le pH de la solution augmente plus les interactions répulsives entre le Rouge Congo et la surface de silice sont importantes et l'adsorption du colorant diminue d'autant.

L'effet inverse est noté pour le Vert Brillant qui est un colorant cationique ($pK_a = 4,93$ et $2,62$ [3]). Dans ce cas le colorant est chargé positivement quand le pH est en dessus du pK_a , et des interactions électrostatiques entre ce colorant et l'adsorbant sont générés. Plus le pH augmente, plus la densité de charge négative de l'adsorbant augmente, phénomène du à l'augmentation significative des interactions électrostatiques entre le colorant et le support, et la capacité d'adsorption est fortement améliorée.

L'effet du pH sur la capacité d'adsorption permet d'expliquer aussi pourquoi une plus grande quantité de vert brillant, même à pH 3, est adsorbé sur la silice SBA-15 et sur la silice à double mésoporeux P123/ $R^F_8(EO)_9$. En effet, la gamme des pH étudiée est plus favorable à l'adsorption d'un colorant cationique.

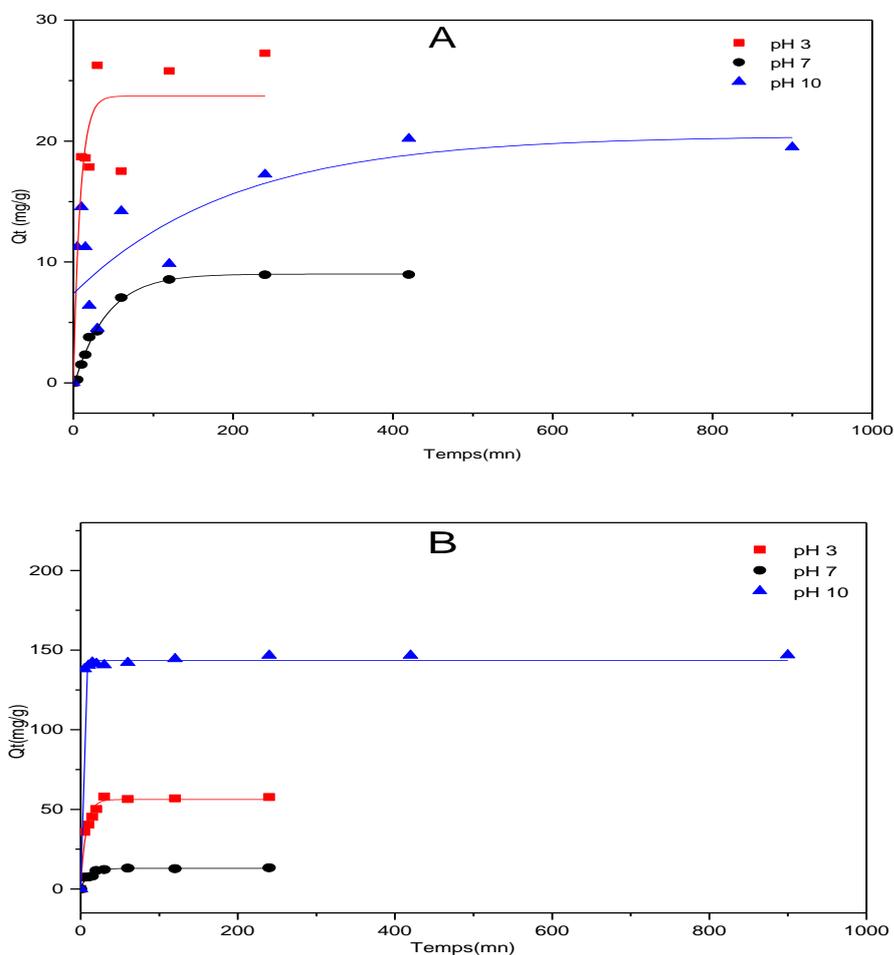


Figure V.5 : Cinétique d'adsorption du Rouge Congo (A) et du Vert Brillant (B) pour SBA-15 à différents pH.

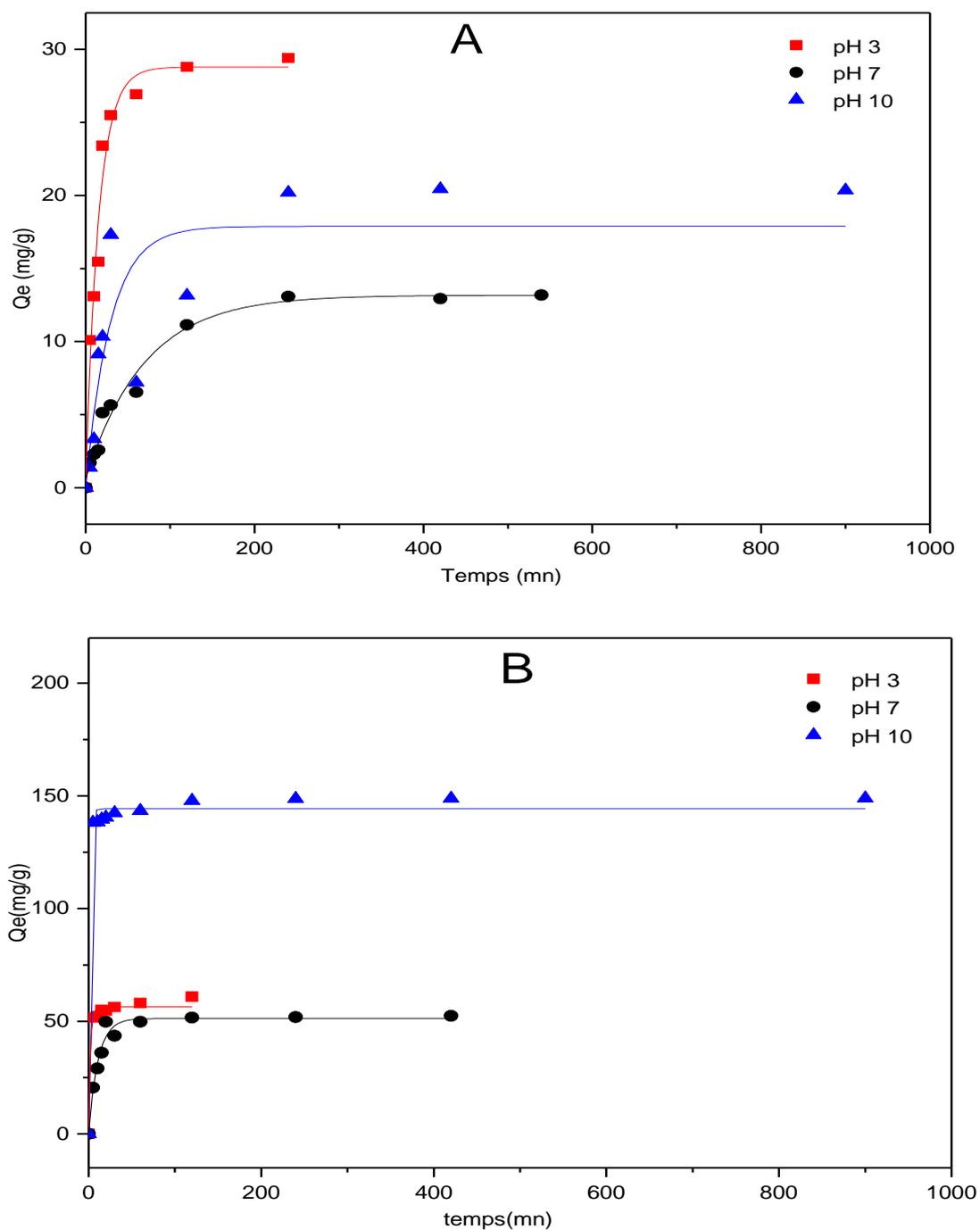


Figure V.6 : Cinétique d'adsorption du Rouge Congo (A) et du Vert Brillant (B) pour le Matériau à double mésoporosité à différents pH.

V.2.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre :

Dans ce modèle il est supposé que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (Q_e) et la quantité (Q_t) adsorbée à cet

instant et que l'adsorption est réversible [4]. La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen [5]. La loi de vitesse est la suivante:

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \text{Log}(Q_e) - (K_1 * t) / 2,303$$

Les résultats obtenus en utilisant le modèle cinétique du pseudo-premier ordre sont représentés sur les figures V.7 et V.8. Le tracé de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction de temps (t) donne une droite qui permet de calculer la constante de vitesse d'adsorption (K_1) et Q_e pour le Rouge Congo et le Vert Brillant (Tableau. V.1 et Tableau. V.2).

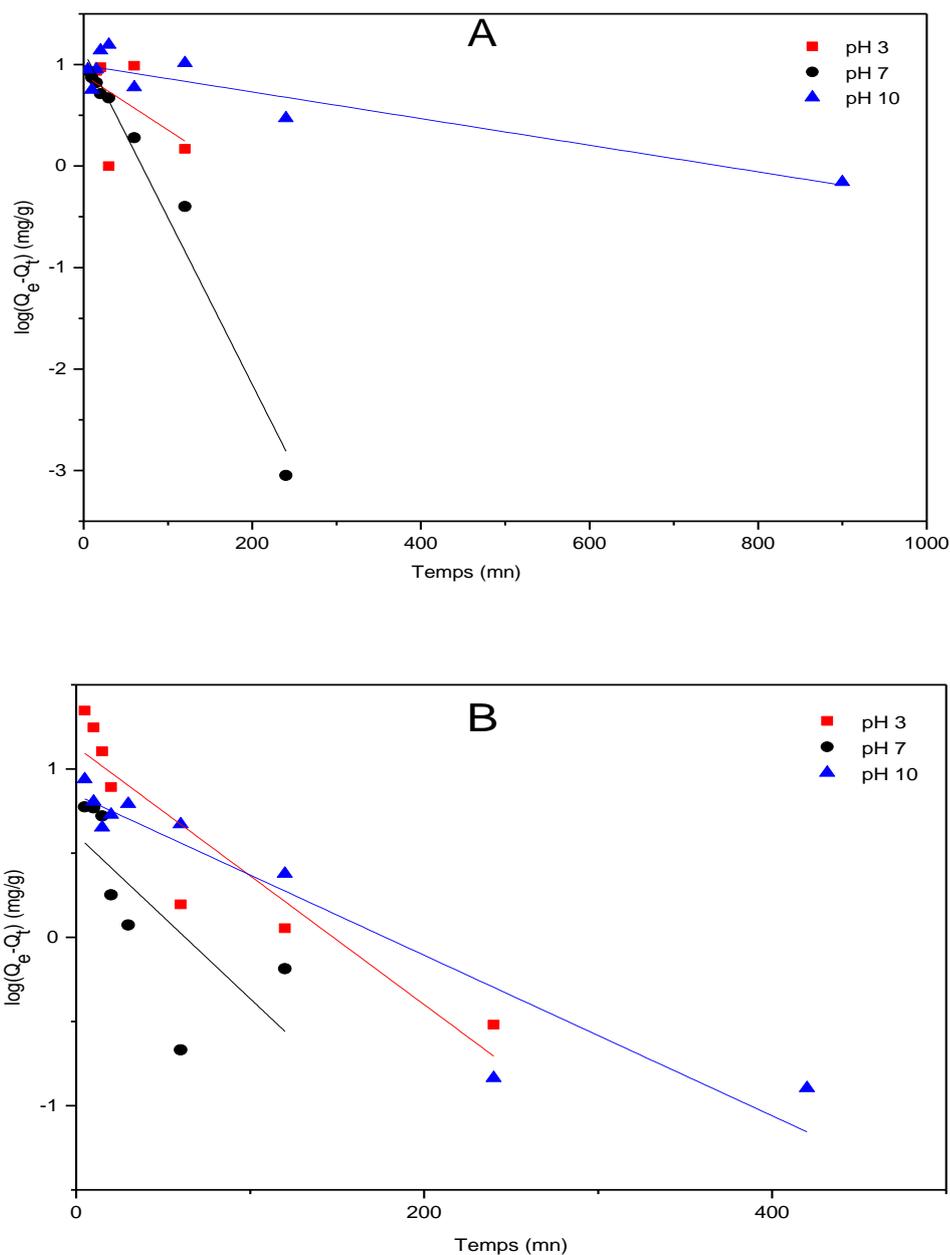


Figure V.7 : Modèle du pseudo-premier ordre : adsorption du Rouge Congo (A) et du Vert Brillant (B) sur SBA-15 à différents pH.

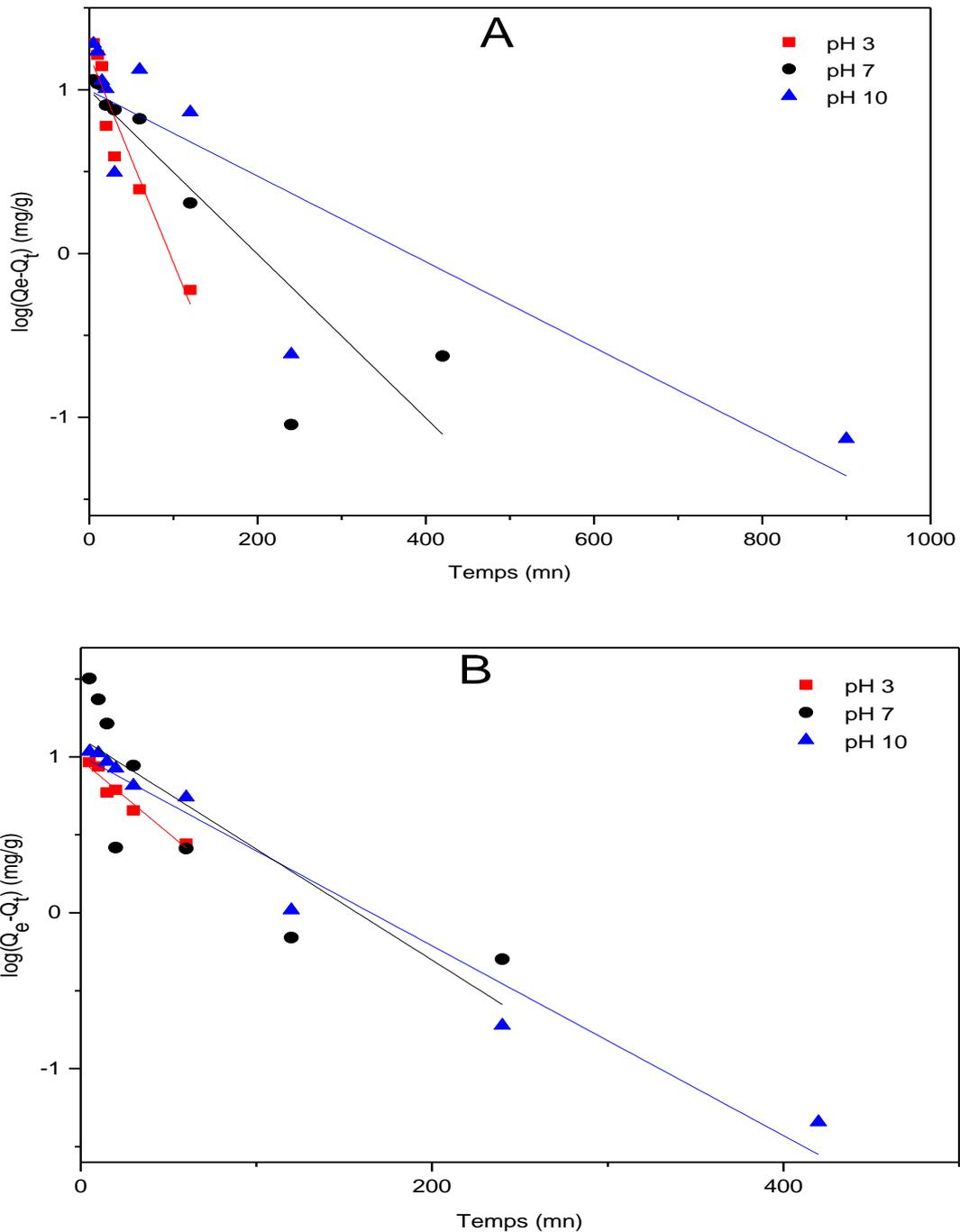


Figure V.8 : Modèle du pseudo-premier ordre : adsorption du Rouge Congo (A) et du Vert Brillant (B) sur le Matériau à double mésoporosité à différents pH.

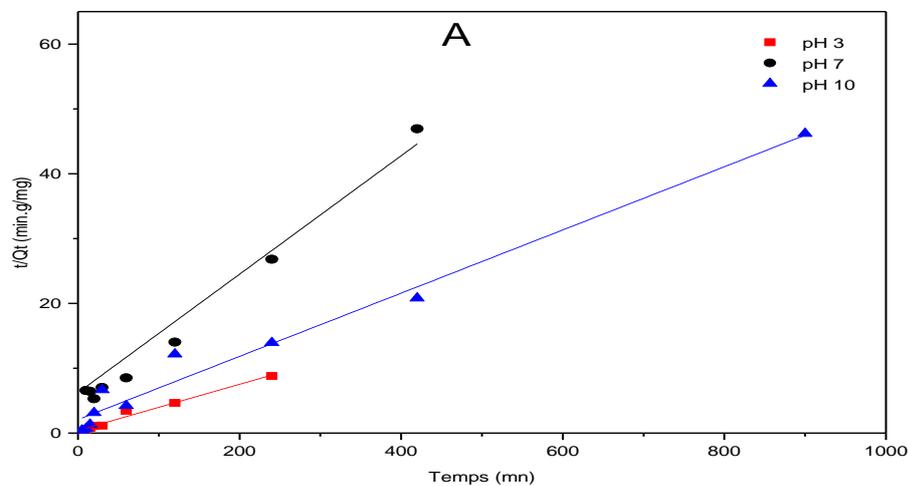
V.2.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre :

L'équation du pseudo-second-ordre est : $\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e^2 \cdot K_2} + \frac{t}{Q_e}$ est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de réaction de fixation des polluants sur des adsorbants [6]. C'est la façon la plus simple de décrire l'adsorption d'un colorant et l'on peut déduire la constante de

pseudo second ordre (K_2) et la quantité adsorbé à l'équilibre (Q_e) à partir du tracé de la droite t/Q_t en fonction du temps (t).

Les figures V.9 et V.10 présentent les résultats obtenus à partir du modèle de pseudo-second-ordre. Les constantes de vitesse K_2 et les quantités adsorbés Q_e calculées pour ces des deux colorants sont donnés dans les tableaux V.1 et V.2). En examinant les valeurs du K_2 , il apparaît que pour un adsorbant et un pH donnés, l'adsorption du vert brillant est plus rapide que celle du Congo Rouge. Par exemple, pour le SBA-15 à pH 3, les valeurs de K_2 sont $3,08.10^{-3}$, $5,59.10^{-3} \text{ g.min}^{-1} .\text{mg}^{-1}$ pour le Rouge Congo et le Vert Brillant respectivement.

En examinant cette fois l'effet sur l'adsorption pour un colorant et un pH donnés l'adsorption est légèrement plus rapide sur SBA-15 que sur le matériau à double mésoporosité (Tableau V.1 et Tableau



V.2).

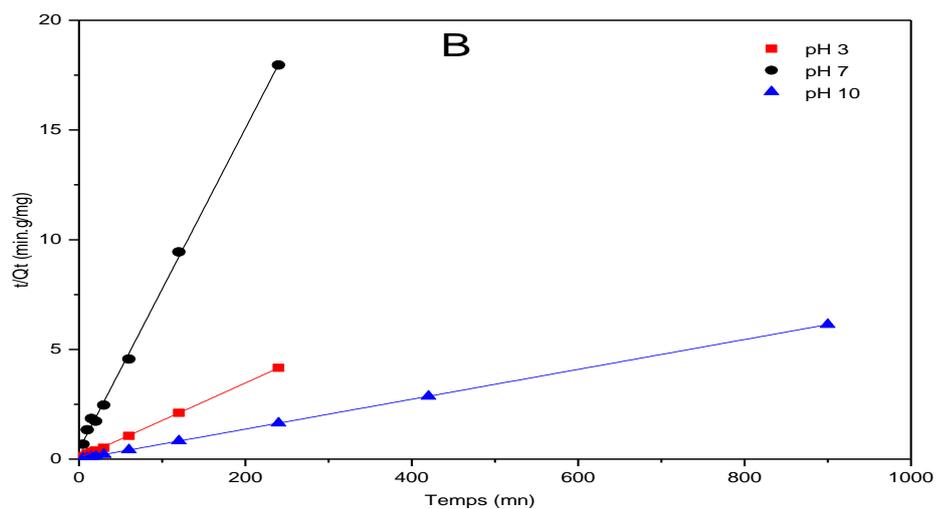


Figure V.9 : Modèle du pseudo-second ordre : adsorption du Rouge Congo (A) et du Vert Brillant (B) par SBA-15 à différents pH.

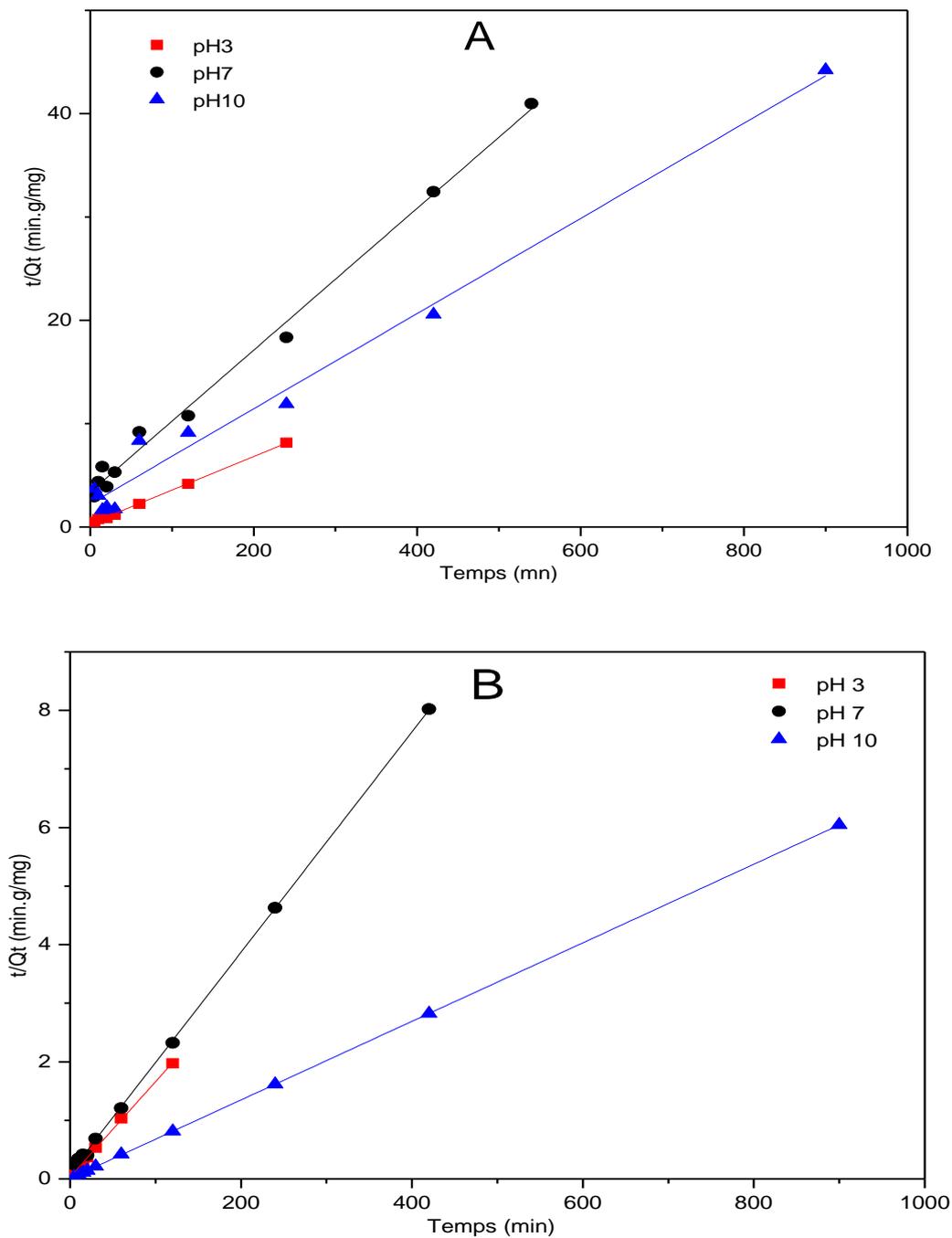


Figure V.10 : Modèle du pseudo-second ordre : adsorption du Rouge Congo (A) et du Vert Brillant (B) par le Matériau à double mésoporosité à différents pH.

V.2.3. Modèle de diffusion intra-particulaire :

L'équation de la diffusion intraparticulaire a été donnée comme suivant $Q_t = k_{id} t^{1/2} + I$. Les figures V.11 et V.12 comparent les résultats expérimentaux et sont obtenus à l'aide du modèle de diffusion intraparticulaire de la cinétique d'adsorption des deux colorants sur les silices

SBA-15 et P123/ $R^F_8(EO)_9$. On remarque que quels que soient les colorants, les adsorbants et le pH, l'adsorption des colorants n'est pas proportionnelle à la racine carrée du temps sur toute la plage de temps. On peut voir que l'adsorption se déroule en deux parties linéaires. La partie initiale est attribuée à la diffusion dans l'adsorption. Les molécules adsorbées diffusent à travers la solution vers la surface externe de l'adsorbant. Tandis que la seconde partie correspond à l'adsorption du colorant qui était rentré dans les pores des matériaux silicatés [7].

Comme présenté sur les figures V.11 et V.12, aucune des courbes ne passe par l'origine, ce qui signifie que l'adsorption du Rouge Congo et du Vert Brillant sur le matériau à double mésoporosité et sur le SBA-15 n'est pas contrôlée par la diffusion intraparticulaire et de plus l'adsorption est affectée par plusieurs mécanismes [8].

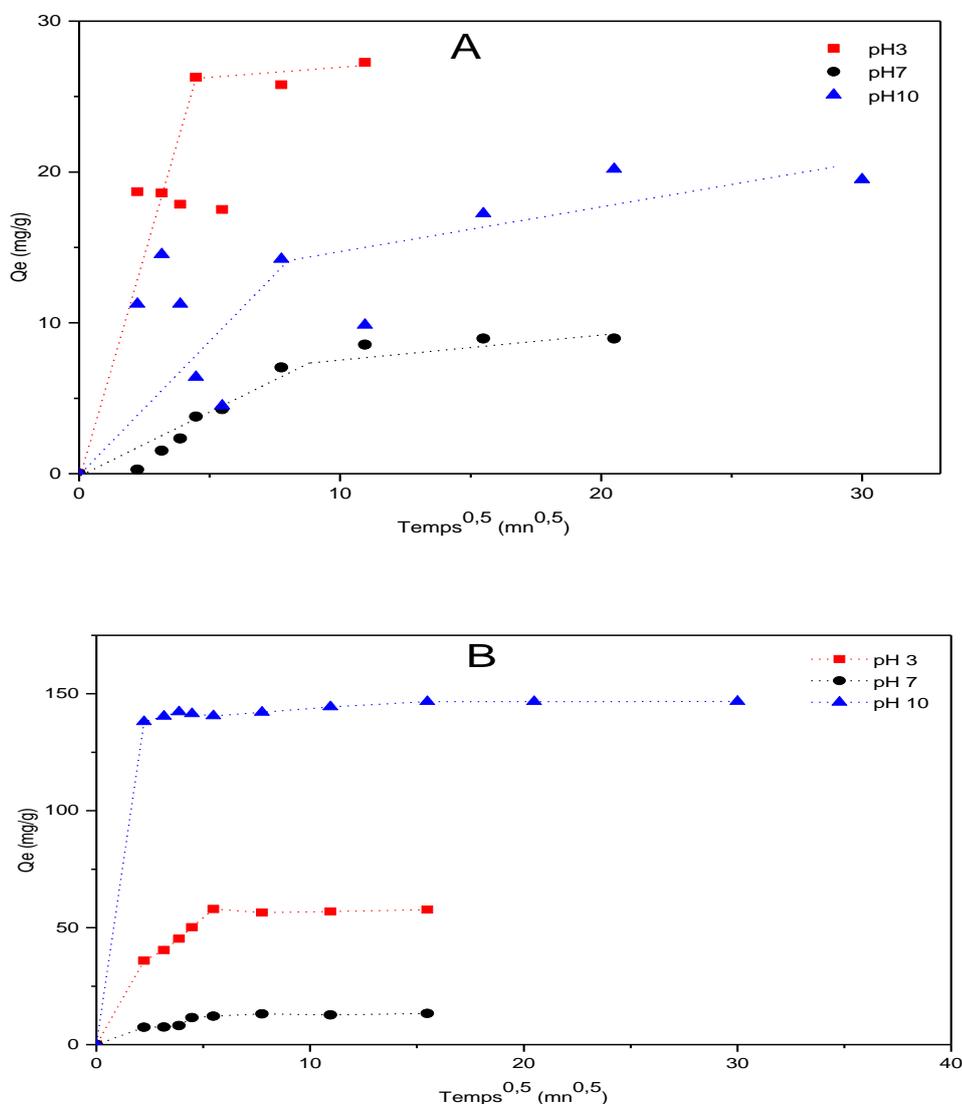


Figure V.11 : Modèle de diffusion intra-particulaire : adsorption du Rouge Congo (A) et du Vert Brillant (B) sur le SBA-15 à différents pH.

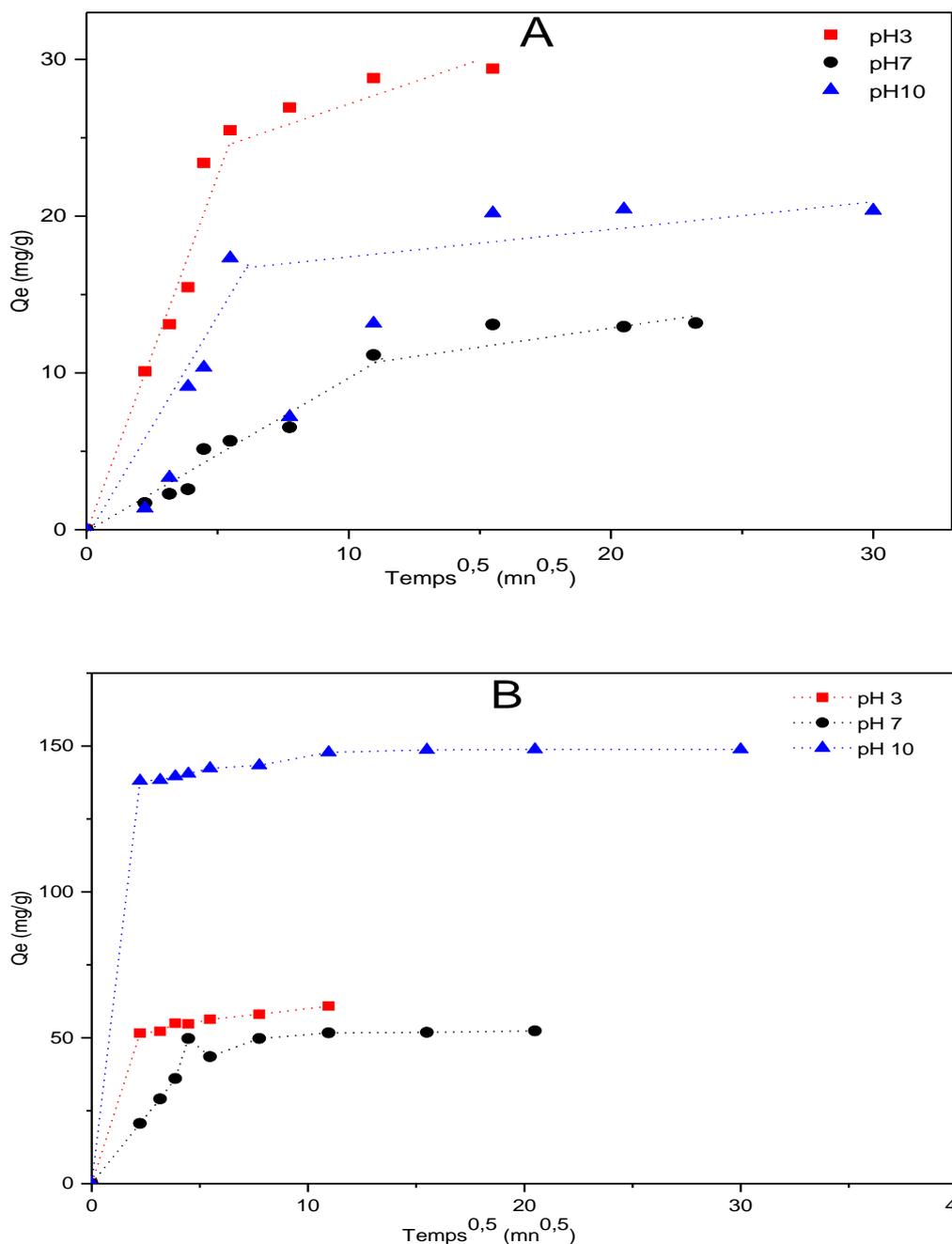


Figure V.12 : Modèle de diffusion intra-particulaire : adsorption du Rouge Congo (A) et du Vert Brillant (B) sur le Matériau à double mésoporosité P123/ R₈^F(EO)₉ à différents pH.

V.2.4. Effet de la modification de surface des silices :

Pour tenter d'améliorer le taux d'adsorption des colorants la surface de la silice mésoporeuse a été modifiée chimiquement. Cette modification a été faite sur la SBA-15 grâce à sa bonne stabilité en redonnant le nom de la molécule condition acide, ou basique. La surface a été fonctionnalisée avec APTES pour modifier la densité de charge de cet adsorbant. Selon le même protocole d'adsorption que pour les autres silices, la silice fonctionnalisée a été mise en

contact avec les deux colorants à différents pH. Toutefois, la concentration initiale de la solution de colorant a été augmentée en passant à 500 mg/g. Comme déjà mis en évidence avec le SBA-15, l'adsorption du Rouge Congo est meilleure lorsque le pH diminue et l'effet inverse est noté pour le Vert Brillant (Figure V.13). L'adsorption du Rouge Congo atteint l'équilibre après 240 min pour presque tous les pH étudiés. La cinétique d'adsorption du Rouge Congo sur la silice fonctionnalisée (figure V.13. A) a été comparé avec la silice non fonctionnalisé SBA-15 (figure V.5 A) et on remarque une plus forte absorption des molécules de colorant sur la silice fonctionnalisée pour tous les pH (3, 7 et 10) par rapport à la silice nus. La quantité de Rouge Congo adsorbé augmente de 27,2 à 234 mg/g à pH 3, de 8,9 à 222,2 mg/g à pH 7 et de 17,2 à 200,2 mg/g à pH 10. La surface de la SBA-15 fonctionnalisée est chargée positivement à pH 3 grâce à la présence des groupes amines qui sont protonés (NH_3^+), et une forte interaction de type ionique entre le support et le colorant anionique se produit. Cette affinité entraîne une meilleure adsorption du rouge Congo et on peut conclure que dans des conditions acides, l'amélioration de l'adsorption des colorants anionique est attribuée à la présence d'interactions favorables entre l'adsorbant et l'adsorbat. En revanche, l'adsorption du Vert Brillant colorant cationique est moins bonne la surface est chargée positivement (Figure V.13 B), les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant sont répulsive. D'après la figure V.5 B la quantité maximale adsorbé à pH 3 est de 57,7 mg/g pour SBA-15 tandis qu'au même pH pour le matériau fonctionnalisé aucune adsorption a été détectée. En augmentant le pH, de moins en moins de groupes NH_3^+ sont présents à la surface ; ils sont remplacés par des groupes NH_2 et ainsi la capacité d'adsorption du Vert Brillant augmente pour atteindre 201,6 mg/g à pH 10. L'augmentation du pH, la présence de liaisons hydrogène et l'existence d'interactions de type Van der Waals jouent un grand rôle dans le procédé d'adsorption [9]. Les figures V.14, 15 et 16 présentent les résultats obtenus avec les différents modèles de cinétique appliqués à l'adsorption des deux colorants sur le SBA-15 fonctionnalisé. Comme pour le matériau SBA-15 et le matériau à double mésoporosité, le modèle de pseudo second ordre est le meilleur pour décrire la cinétique d'adsorption des colorants.

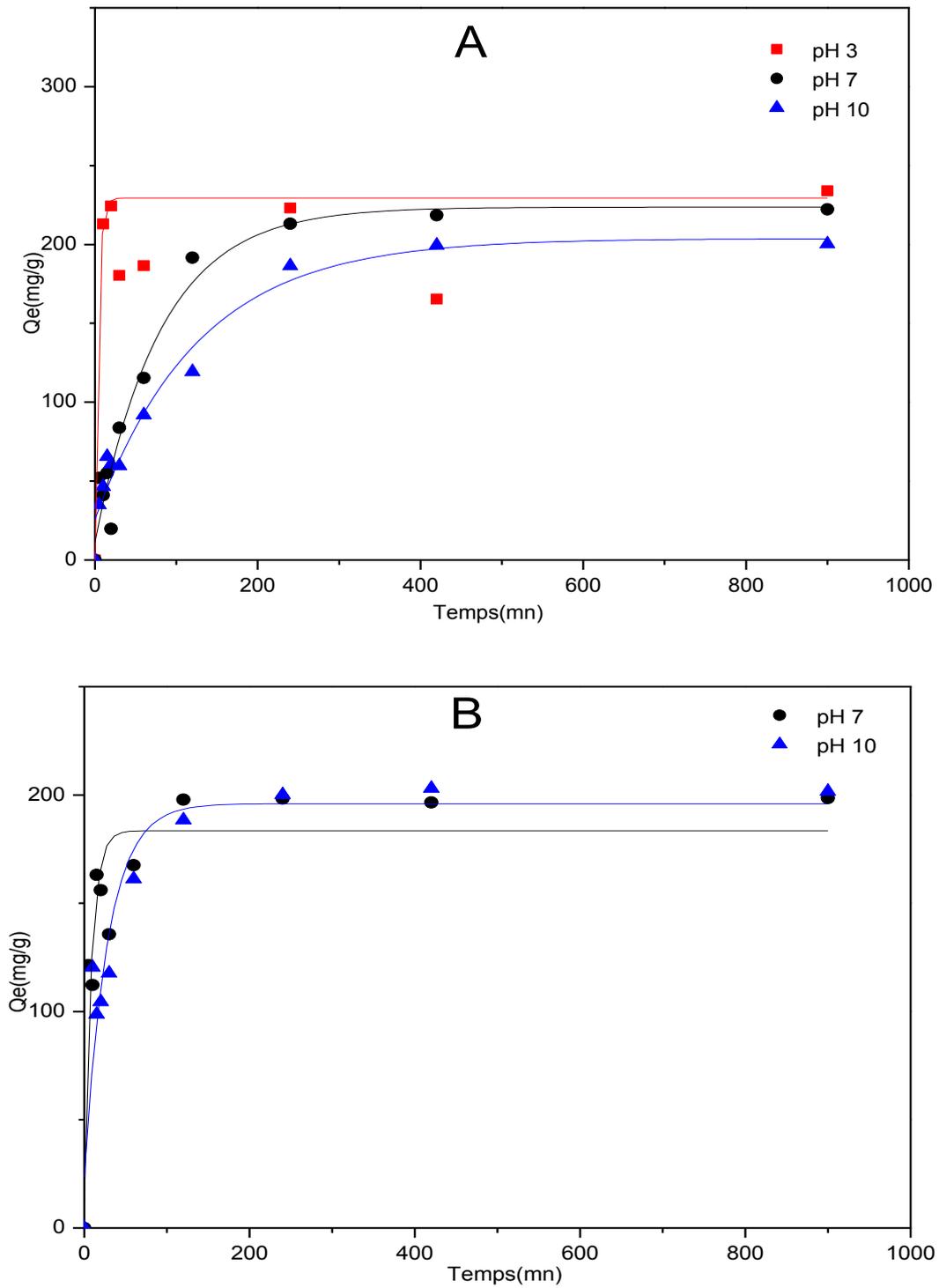


Figure V.13 : Cinétique d'adsorption du Rouge Congo (A) et du Vert Brillant (B) sur la SBA-15-APTES à différents PH.

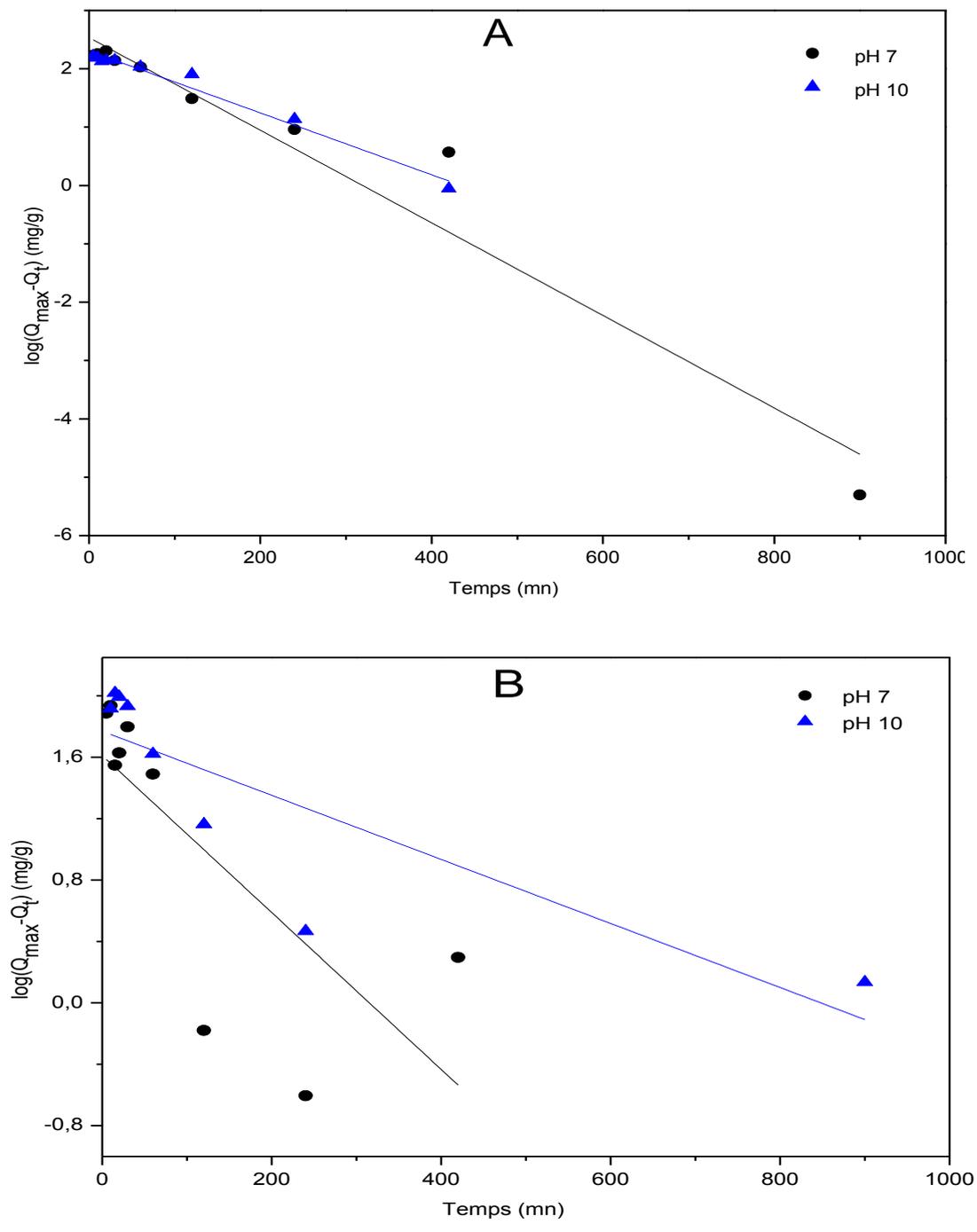


Figure V.14 : Modèle du pseudo-premier ordre : cinétique d'adsorption du Rouge Congo (A) et du Vert Brillant (B) sur la SBA-15-APTES à différents pH.

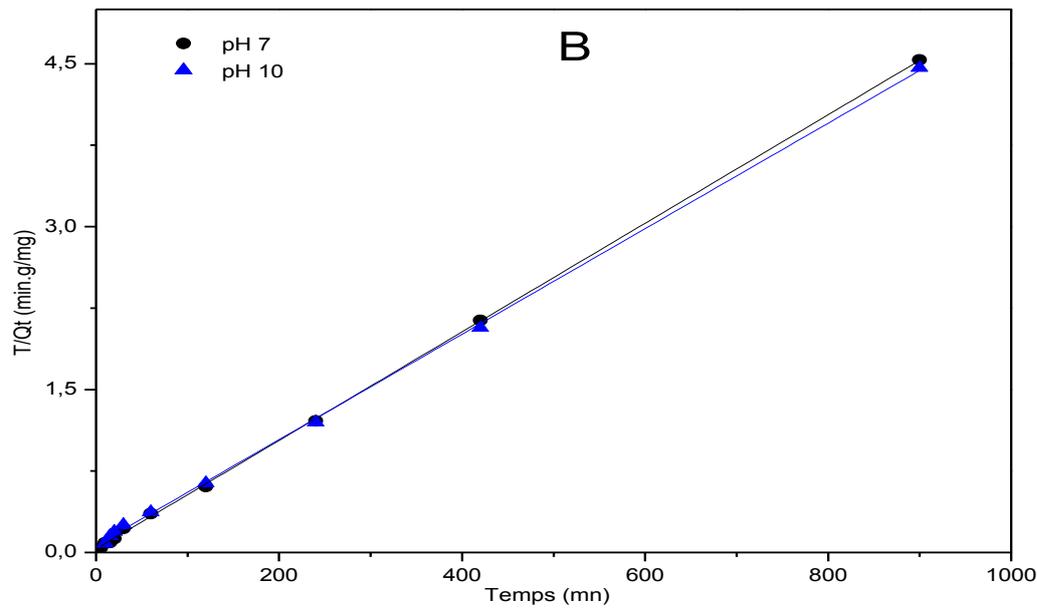
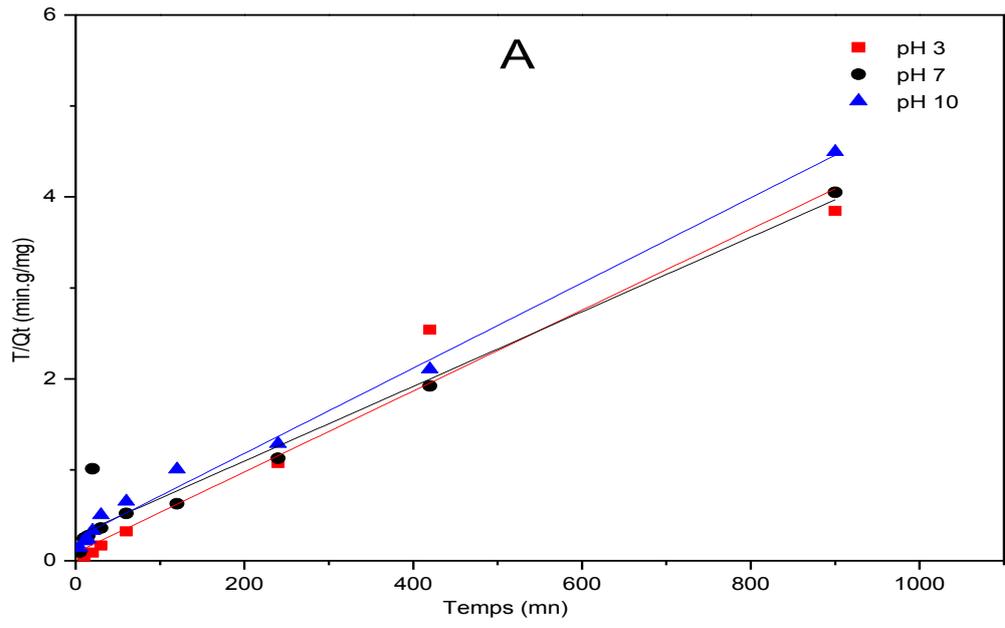


Figure V.15 : Modèle du pseudo-second ordre appliquée à la cinétique d'adsorption du Rouge Congo sur la SBA-15-APTES à différents pH.

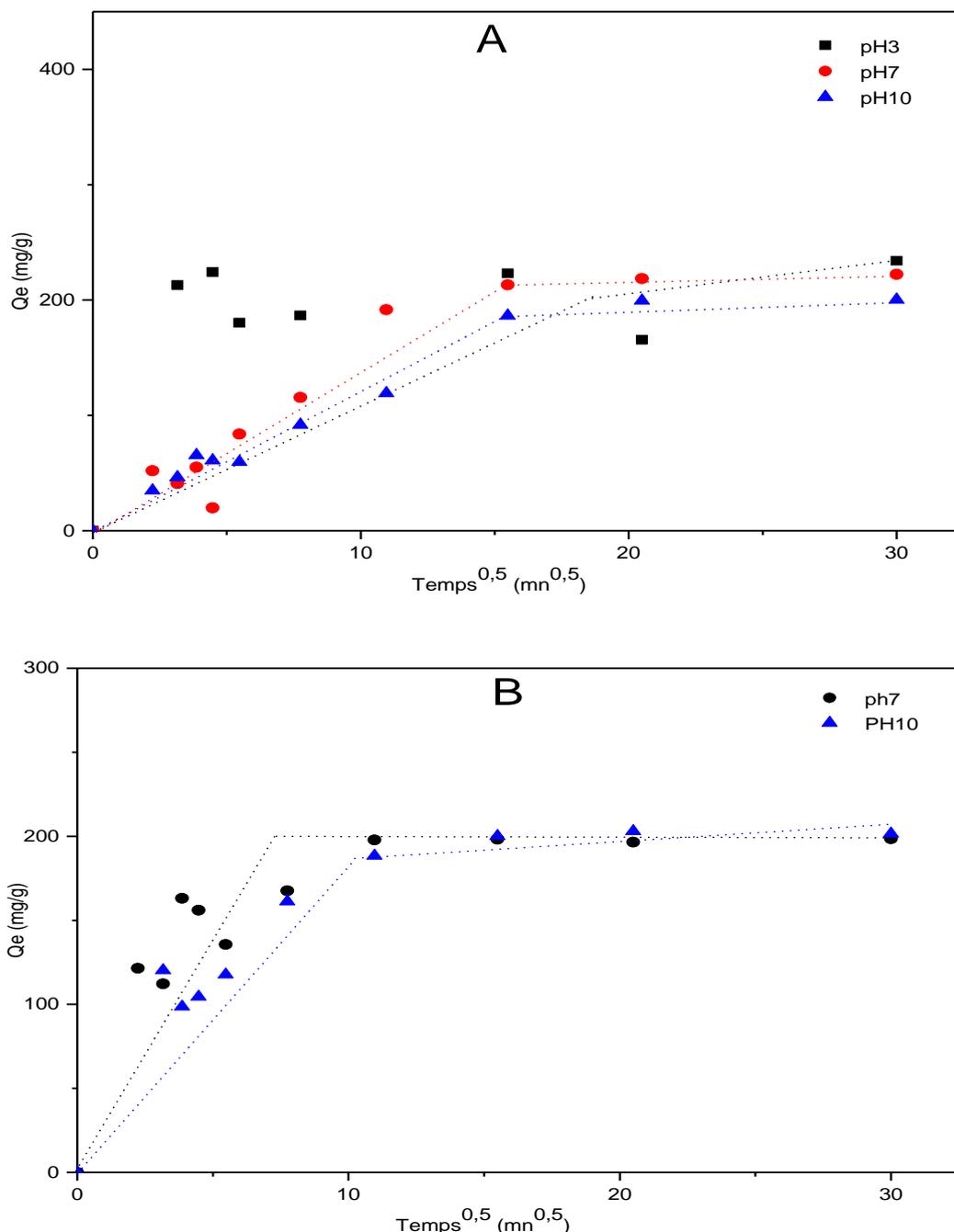


Figure V.16 : modèle de diffusion intra-particulaire : cinétique d'adsorption du Rouge Congo (A) et Vert Brillant (B) sur la SBA-15-APTES à différents pH.

Les tableaux **V.1** et **V.2** regroupent les paramètres de deux modèles cinétiques pseudo-premier ordre et pseudo second ordre sur l'adsorption du Rouge Congo et du Vert Brillant. A partir de ces calculs, on constate que, dans le cas de la cinétique du premier ordre, la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement est différente de celle calculée. Par contre en utilisant le modèle de pseudo second ordre la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement est proche de celle calculée. Ainsi nous déduisons que le

modèle de pseudo second ordre est le plus adapté pour d'écrite les cinétiques d'adsorption des 2 différents colorants sur les différents matériaux mésoporeux. [10].

Tableau V.1 : Paramètres du modèle pseudo premier ordre et pseudo second ordre appliqué à l'adsorption du Rouge Congo sur les différents matériaux à différents pH.

Matériaux		Pseudo - premier ordre			Pseudo - second ordre		
		K_1 (min^{-1})	Q_e (mg/g)	R^2	K_2 ($\text{g}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$)	Q_e (mg/g)	R^2
SBA-15	pH 3	0,0124	2,45	0,248	$3,08\cdot 10^{-5}$	28,08	0,982
	pH 7	0,0368	3,10	0,976	$1,33\cdot 10^{-5}$	10,00	0,992
	pH 10	0,00299	2,69	0,829	$1,13\cdot 10^{-5}$	20,53	0,977
PI23/R ₈ (EO) ₉	pH 3	0,0292	3,36	0,914	$2,66\cdot 10^{-5}$	30,76	0,998
	pH 7	0,0115	2,71	0,801	$1,39\cdot 10^{-5}$	14,55	0,994
	pH 10	0,00598	2,71	0,755	$9,47\cdot 10^{-4}$	21,73	0,984
SBA-15 ADTES	pH 3	*	*	*	$2,21\cdot 10^{-4}$	227,27	0,968
	pH 7	0,01819	12,60	0,946	$6,09\cdot 10^{-5}$	243,90	0,959
	pH 10	0,01220	10,01	0,976	$9,04\cdot 10^{-5}$	212,76	0,993

Tableau V.2 : Paramètres du modèle pseudo premier ordre et pseudo second ordre appliqué à l'adsorption du Vert Brillant sur les différents matériaux à différents pH.

Matériaux		Pseudo - premier ordre			Pseudo - second ordre		
		K_1 (min^{-1})	Q_e (mg/g)	R^2	K_2 ($\text{g}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$)	Q_e (mg/g)	R^2
SBA-15	pH 3	0,0177	3,10	0,867	$5,59\cdot 10^{-3}$	58,47	0,999
	pH 7	0,0223	1,83	0,517	0,0126	13,66	0,998
	pH 10	0,0110	2,33	0,897	$6,90\cdot 10^{-3}$	147,05	1
P123/R ₈ (EO) ₉	pH 3	0,0216	2,66	0,941	$7,93\cdot 10^{-3}$	61,34	0,999
	pH 7	0,0163	3,06	0,705	$3,29\cdot 10^{-3}$	53,19	0,999
	pH 10	0,0140	2,73	0,966	$6,14\cdot 10^{-3}$	149,25	1
SBA-15 APTES	pH 7	0,0117	5,01	0,547	$7,78\cdot 10^{-4}$	200	0,999
	pH 10	0,0048	5,87	0,726	$3,54\cdot 10^{-4}$	204,08	0,999

V.3. Etude Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont souvent exploitées pour déterminer les capacités maximales de fixation des polluants et pour l'identifier le type d'adsorption. Les résultats obtenus en utilisant les modèles mathématiques de Langmuir, Freundlich et Sips, ont permis de calculer la capacité maximale d'adsorption ainsi que les paramètres d'adsorption [11]. Pour déterminer les isothermes d'adsorption de différentes concentrations de colorants varient entre 20 et 250 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ont été préparés. Une quantité de 10 ml de chaque solution a été mise en contact avec 10 gr de chaque matériau mésoporeux à 25°C. Ce protocole d'expérience est identique à celui utilisé dans les expériences d'adsorption. Les expériences ont été pendant 240 min pour s'assurer que l'équilibre d'adsorption/désorption est bien atteint. Ce temps d'équilibre a été choisi sur la base des résultats obtenus avec les cinétiques d'adsorption.

La détermination des isothermes d'adsorption est importante pour décrire la façon dont les molécules d'adsorbat interagissent avec la surface de l'adsorbant. Trois modèles ont été sélectionnés pour interpréter les données expérimentales.

Les Figures V.17 et V.18 montre les résultats obtenus avec les modèles de Langmuir, Freundlich et Sips, pour décrire la capacité d'adsorption en fonction de la concentration d'équilibre de colorant pour le Congo rouge et le vert brillant sur les silices mésoporeuses SBA-15 et le matériau à double mésoporosité P123/R₈^F(EO)₉ à différents pH.

Le modèle de Langmuir est valable pour la sorption d'une monocouche sur une surface avec un nombre fini de sites identiques [12]. La relation décrivant le modèle est donnée dans le chapitre III.

L'équation est la suivante : $Q_{eq} = Q_{max} \frac{K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}}$

Le modèle de Freundlich est utilisé pour décrire un système hétérogène, caractérisé par un facteur d'hétérogénéité de $1/n$. Ce modèle décrit l'adsorption réversible et ne se limite pas à la formation d'une monocouche. L'équation est décrite dans le chapitre III. L'équation est la suivante : $Q_{eq} = K_F * C_{eq}^{1/n}$

L'isotherme Sips est une combinaison des isothermes de Langmuir et Freundlich qui est utilisé pour décrire des systèmes d'adsorption hétérogène. Sa forme générale est donnée dans le chapitre III.

L'équation est la suivante : $Q_{eq} = \frac{Q_{max} K_s C_e^{1/n}}{1 + K_s C_e^{1/n}}$

L'isotherme Sips a l'avantage de se réduire à l'isotherme de Freundlich à basse pression et à haute pression se rapproche de la capacité de la formation d'une monocouche similaire à l'isotherme de Langmuir. Lorsque n égal à 1, l'équation de Sips est réduit à l'équation de Langmuir et implique un procédé d'adsorption homogène. Les différents paramètres et les coefficients de corrélation (R^2) déterminés à partir de ces isothermes sont regroupés dans le tableau V.3.

Les constantes d'équilibre Freundlich ont été déterminées à partir de la présentation de ma courbe qui est linéaire. La valeur de n indique le degré de non-linéarité entre la concentration de la solution et l'adsorption. Les valeurs de la constante n sont supérieures à 1 (tableau V.3), alors l'adsorption du rouge Congo et du vert brillant est un processus physique à la fois sur le SBA-15 et sur la silice à double mésoporosité. En ce qui concerne le rouge Congo les valeurs de K_L et K_F sont 0,047 et 6,39 L/g respectivement pour la silice SBA-15 et 0,042 et 6,97 L/g respectivement pour le matériau P123/R₈^F(EO)₉ à pH 3. Les valeurs K_L et K_F étant de même

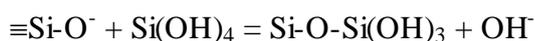
grandeur, les interactions adsorbats, adsorbants sont similaires. En effet la constante de Langmuir donne des informations sur l'affinité entre l'adsorbant et les colorants. En examinant le tableau V.3, la quantité maximale d'adsorption du rouge Congo est de 26,93 et 38,06 mg/g pour le SBA-15 et pour le matériau à double mésoporosité respectivement. La valeur plus forte pour le matériau P123/ R^F₈(EO)₉ peut être attribuée à la présence de deux réseaux de canaux mésopores, favorisant ainsi l'adsorption du colorant.

En ce qui concerne l'adsorption du colorant cationique Vert Brillant à pH du 10, la capacité d'adsorption est très élevée dans le domaine de concentrations étudié et la saturation n'a pas été atteinte (Figure. V.19), la majeure partie des molécules de colorant est adsorbée sur les matériaux.

D'une façon générale l'étude de l'effet du pH sur l'adsorption des deux colorants montre que l'adsorption du colorant anionique est meilleure lorsque le pH diminue, et l'effet inverse est noté pour l'adsorption du colorant cationique (figures V.17 et V.18). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus avec les expériences de cinétique. D'après le tableau V.3 la diminution de la quantité maximale d'adsorption du rouge Congo avec le pH est moins prononcée pour la silice SBA-15 que pour le matériau P123/ R^F₈(EO)₉. La capacité d'adsorption en monocouche passe de 38,06 à 22 mg/g en faisant varier le pH de 3 à 10 pour le matériau à double mésoporosité contre 26,93 à 19 mg/g pour le SBA-15. On peut déduire une meilleure stabilité du SBA-15 en condition alcaline. Effectivement, ce comportement a été expliqué par Brinker et al. [13]. Entre pH 5 et 10 la silice subit de nombreux réarrangements lorsque la vitesse de dissolution augmente fortement. La vitesse varie de trois ordres de grandeur quand le pH passe de 3 à 8. A des valeurs de pH plus élevées, avec l'augmentation de la concentration d'ions OH⁻ (ou de leur état hydraté, H₃O₂⁻), les attaques nucléophiles des atomes de silice sur les liaisons siloxane de surface sont de plus en plus efficaces, comme illustré :



Les groupes silanol formés seront ensuite attaqués par des anions H₃O₂⁻, conduisant à la formation de silanodiol [=Si(OH)₂] et d'anions polysilicate [≡Si-O⁻]. Le silanotriol [-Si(OH)₃] l'acide orthosilicique [Si(OH)₄] pourront par la suite être formés respectivement par l'attaque de [=Si(OH)₂] et de [-Si(OH)₃] par H₃O₂⁻. Enfin, la recondensation des molécules orthosilicique et polysilicate se produira:



J. Jacoby et al. ont mis au point des biocatalyseurs en utilisant des matériaux mésoporeux structurés sur lesquels une enzyme, la lipase *Mucor miehei* a été immobilisée pour faire des réactions de transestérification [14]. Ils ont montré que, pour le matériau préparé à partir du tensioactif fluoré $R^F_8(EO)_9$, la structure commence à se dégrader lorsque le pH de la solution d'enzyme est augmentée de 3 à 10. Par contre, grâce à un niveau plus élevé de la condensation de la silice, SBA-15 n'est pas affectée par une même variation de pH. Le matériau à double mésoporosité préparé à partir de $R^F_8(EO)_9$ et de pluoronic P123, nous ne pouvons pas exclure une détérioration partielle de la mésostructure lorsque le pH de la solution de colorant est augmentée.

Dans un autre article, un matériau à double mésoporosité dopé avec du carbone a été préparé pour étudier l'adsorption d'un colorant cationique et d'un colorant anionique et le système est très efficace [15]. Dans notre cas l'effet spatial du colorant ne doit pas jouer un rôle important dans l'adsorption. La comparaison de l'adsorption du rouge Congo et du vert brillant à pH 3 qui est de 26,93 à 60,53 mg/g, respectivement pour la silice SBA-15 et de 38,06 à 52,86 respectivement pour le matériau à double mésoporosité (tableau V.3), montre clairement que, les interactions entre le colorant et l'adsorbant sont responsables du mécanisme plutôt que la structure du colorant. L'hétérogénéité de l'adsorption a également été étudiée en considérant le modèle Sips (Figure V.13). On constate que les valeurs des coefficients de corrélation R^2 sont bonnes. Le modèle de Sips est le meilleur pour expliquer l'adsorption des deux colorants. Ce qui confirme l'hétérogénéité du processus d'adsorption. L'équation de Freundlich pour modéliser l'adsorption des colorants sur les deux matériaux mésoporeux, a d'ailleurs des coefficients de corrélation faibles.

Les isothermes d'adsorption des deux colorants sur la silice SBA-15 fonctionnalisée sont présentées sur la figure V.20. Les modèles d'adsorption Langmuir, Freundlich et Sips ont été choisis pour décrire les données d'adsorption, et les paramètres des isothermes sont rassemblés dans le tableau V.4. Conformément aux résultats obtenus avec l'étude cinétique, le matériau fonctionnalisé est meilleur adsorbant pour le rouge Congo et le vert brillant en comparaison avec le SBA-15 non fonctionnalisé. On constate à nouveau que la quantité maximale adsorbée pour le colorant anionique est à pH 3 grâce à la présence des groupes amines protonés (NH_3^+); elle est de 234,4 mg/g. Inversement pour le colorant cationique, c'est en milieu alcalin que on est maximale les groupes (NH_3^+). En effet, sont remplacés par NH_2 et la capacité maximale d'adsorption augmente avec le pH pour atteindre 201,4 mg/g à pH 10.

D'autre part, les valeurs des coefficients de corrélation R^2 correspondant au modèle de Langmuir sont meilleurs comparés au modèle de Freundlich et Sips (tableau V.4). Cela indique que la surface de SBA-15 fonctionnalisée couverte par une monocouche de molécule de colorant.

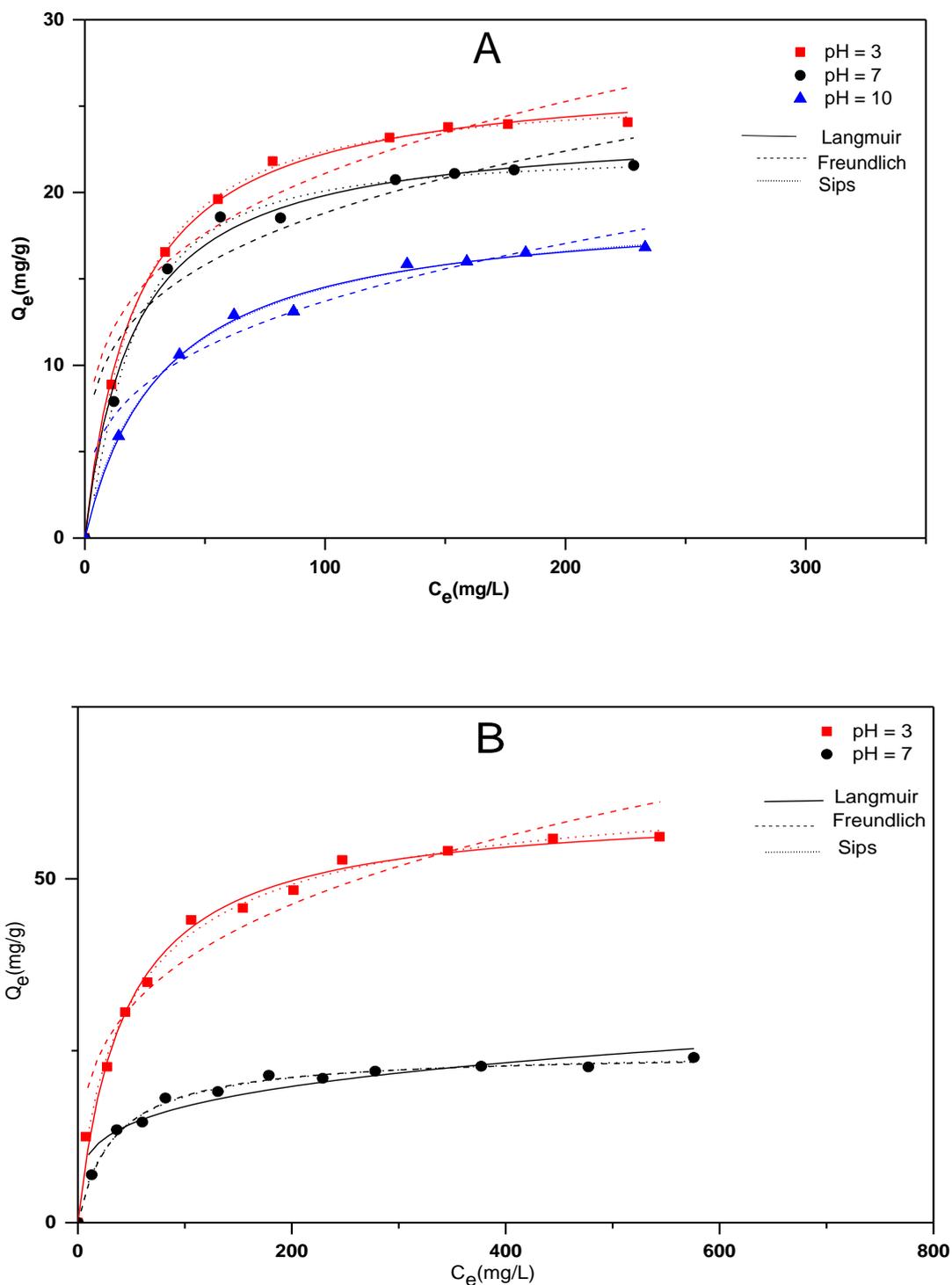


Figure V.17 : Modélisation des isothermes d'adsorption du Rouge Congo (A) et du Vert Brillant (B) sur SBA-15 à différents pH.

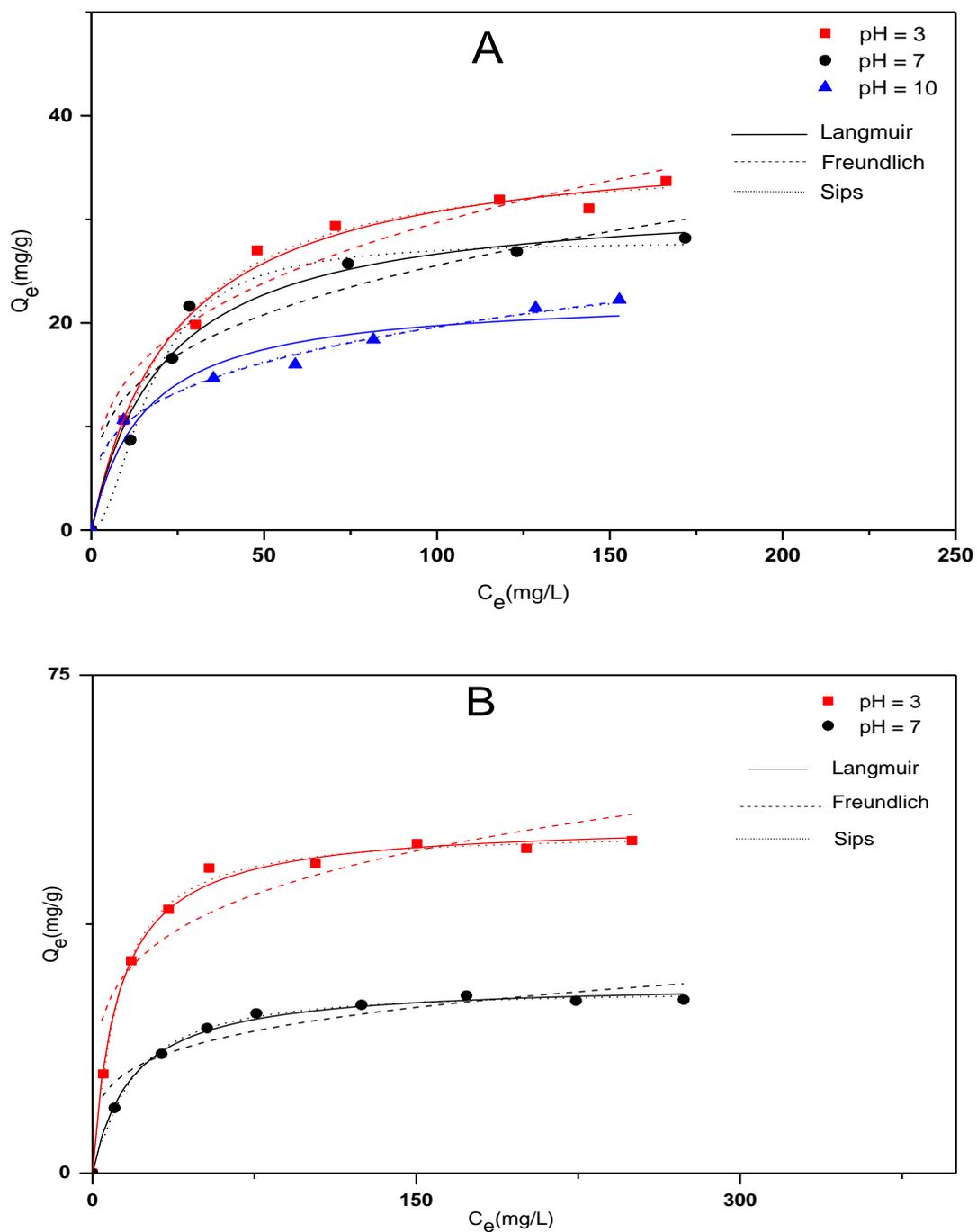


Figure V.18 : Modélisation des isothermes d'adsorption du Rouge Congo (A) et du Vert Brillant (B) sur le Matériau à double mésoporosité à différents pH.

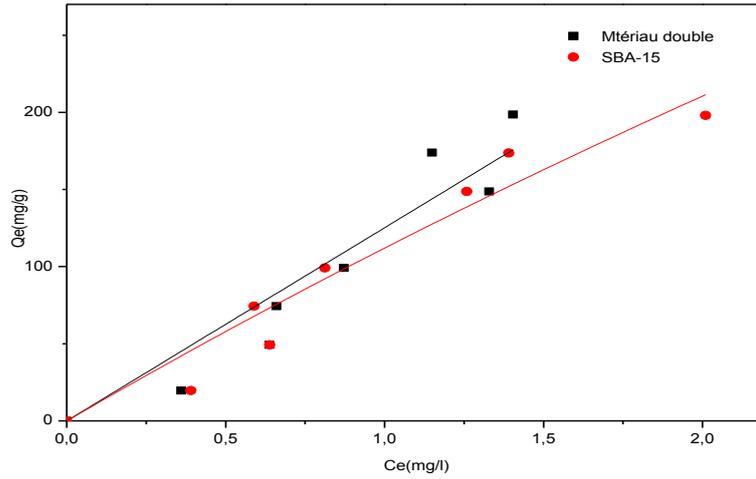


Figure V.19 : isotherme d'adsorption à pH 10 du vert brillant sur SBA-15 et sur le matériau à double mésoporosité.

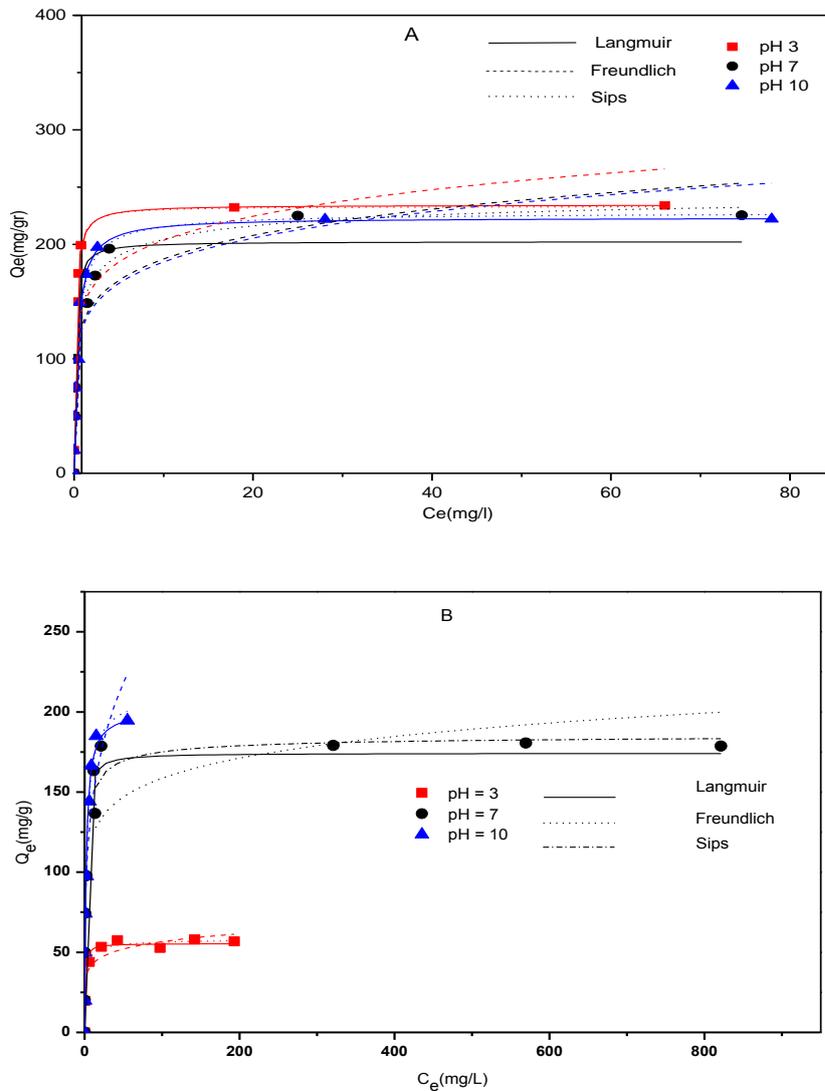


Figure V.20 : Modélisation des isothermes d'adsorption du Rouge Congo (A) et du Vert Brillant (B) sur la silice SBA-15 fonctionnalisée à différents pH.

Tableau V.3 : Valeurs des paramètres de Langmuir, Freundlich et Sips pour le rouge Congo et le vert brillant adsorbé sur le SBA-15 et sur le matériau à double mésoporosité à différents pH.

Congo rouge & SBA-15	Langmuir	Q_m (mg/g)	K_L (L.g ⁻¹)	R^2	pH	
		26,93	0,047	0,998	3	
		23,88	0,049	0,990	7	
	Freundlich	K_F (L.g ⁻¹)	$1/n$	R^2	pH	
		6,39	0,259	0,893	3	
		5,91	0,251	0,864	7	
		3,23	0,314	0,944	10	
	Sips	Q_m (mg/g)	K_{LF} (L.g ⁻¹)	β	R^2	pH
		25,86	0,032	1,152	0,998	3
		22,24	0,021	1,331	0,993	7
		19,82	0,036	0,938	0,996	10
	Vert brillant & SBA-15	Langmuir	Q_m (mg/g)	K_L (L.g ⁻¹)	R^2	pH
60,53			0,023	0,994	3	
24,71			0,029	0,985	7	
Freundlich		K_F (L.g ⁻¹)	$1/n$	R^2	pH	
		10,55	0,279	0,937	3	
		5,82	0,231	0,896	7	
		*	*	*	10	
Sips		Q_m (mg/g)	K_{LF} (L.g ⁻¹)	β	R^2	pH
		65,21	0,039	0,824	0,994	3
		25,17	0,036	0,937	0,993	7
		*	*	*	*	*
Congo rouge & matériau double		Langmuir	Q_m (mg/g)	K_L (L.g ⁻¹)	R^2	pH
	38,06		0,042	0,991	3	
	32,22		0,048	0,978	7	
	Freundlich	K_F (L.g ⁻¹)	$1/n$	R^2	pH	
		6,97	0,314	0,905	3	
		6,52	0,297	0,832	7	
		5,42	0,279	0,985	10	
	Sips	Q_m (mg/g)	K_{LF} (L.g ⁻¹)	β	R^2	pH
		36,44	0,031	1,125	0,981	3
		27,91	0,004	1,913	0,983	7
		20,37	0,012	1,671	0,983	10
	Vert brillant & matériau double	Langmuir	Q_m (mg/g)	K_L (L.g ⁻¹)	R^2	pH
52,86			0,085	0,993	3	
28,79			0,055	0,992	7	
Freundlich		K_F (L.g ⁻¹)	$1/n$	R^2	pH	
		16,92	0,211	0,884	3	
		8,19	0,222	0,844	7	
		*	*	*	10	
Sips		Q_m (mg/g)	K_{LF} (L.g ⁻¹)	β	R^2	pH
		51,43	0,062	1,145	0,996	3
		27,67	0,034	1,184	0,995	7
		*	*	*	*	10

Tableau V.4 : Valeurs des paramètres de Langmuir et Freundlich pour le rouge Congo et le vert brillant adsorbé sur la SBA-15 fonctionnalisée à différents pH.

Rouge Congo & SBA-15 APTES	Langmuir	Q_m (mg/g)		K_L (L.g ⁻¹)		R^2		pH		
		234.39		6.72		0.991		3		
		202.45		7.09		0.916		7		
	223.38		2.65		0.981		10			
	Freundlich	K_F (L.g ⁻¹)		$1/n$		R^2		pH		
		146.87		0.142		0.754		3		
		132.17		0.151		0.876		7		
	129.33		0.154		0.808		10			
	Sips	Q_m (mg/g)		K_{LF} (L.g ⁻¹)		β		R^2		pH
		233.12		7.37		1.003		0.987		3
		254.87		1.39		0.467		0.955		7
	228.28		2.25		0.862		0.977		10	
Vert brillant & SBA-15 APTES	Langmuir	Q_m (mg/g)		K_L (L.g ⁻¹)		R^2		pH		
		55.47		1.41		0.980		3		
		174.29		0.97		0.948		7		
	201.43		0.50		0.981		10			
	Freundlich	K_F (L.g ⁻¹)		$1/n$		R^2		pH		
		32.27		0.12		0.820		3		
		95.67		0.11		0.829		7		
	79.53		0.26		0.865		10			
	Sips	Q_m (mg/g)		K_{LF} (L.g ⁻¹)		β		R^2		pH
		58.97		1.03		0.656		0.976		3
		186.64		0.89		0.618		0.958		7
	215.53		0.48		0.821		0.980		10	

Les caractéristiques de l'isotherme d'adsorption peuvent être utilisées pour prédire l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbé. En effet, la constante sans dimension appelé facteur de séparation ou paramètre d'équilibre (R_L), permet d'avoir une idée sur la nature de l'adsorption est exprimée par la relation suivante [16, 17]:

$$R_L = [1 / (1 + K_L * C_0)]$$

où K_L est la constante de Langmuir et C_0 est la concentration initiale. Si la valeur de $R_L=0$ l'adsorption est irréversible, si $R_L = 1$, l'adsorption est défavorable et enfin si $0 < R_L < 1$ elle peut être favorable à défavorable selon la valeur [18].

Les valeurs de R_L sont toutes comprises entre 0 et 1 (Figures V.21, V.22 et V.23) et indiquent donc une adsorption plutôt favorable pour les deux colorants par les trois matériaux mésoporeux, mais qui dépend fortement de C_0 .

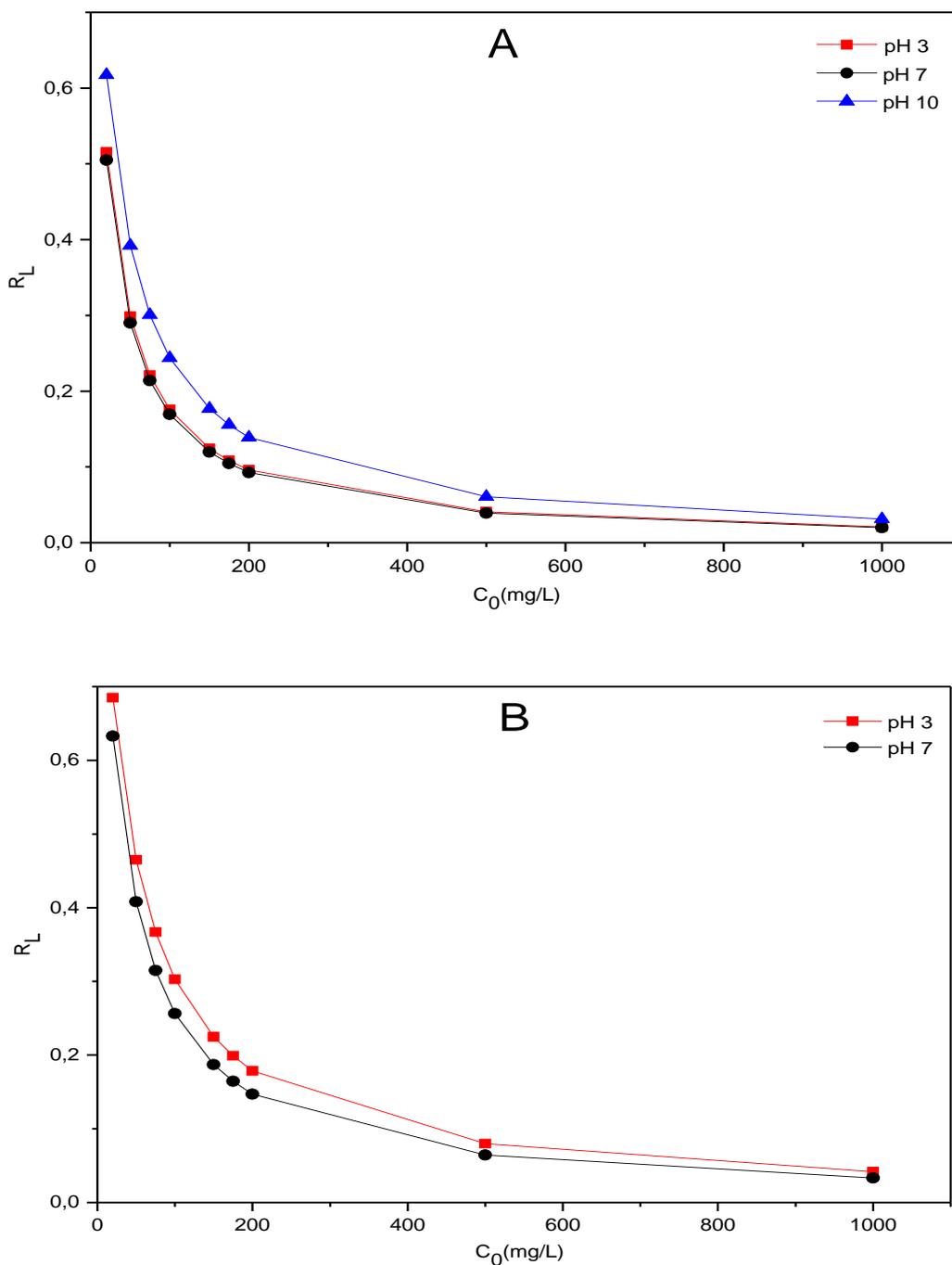


Figure V.21 : Evolution du paramètre d'équilibre en fonction de la concentration initiale du Rouge Congo (A) et du Vert Brillant (B) sur SBA-15 à différents pH.

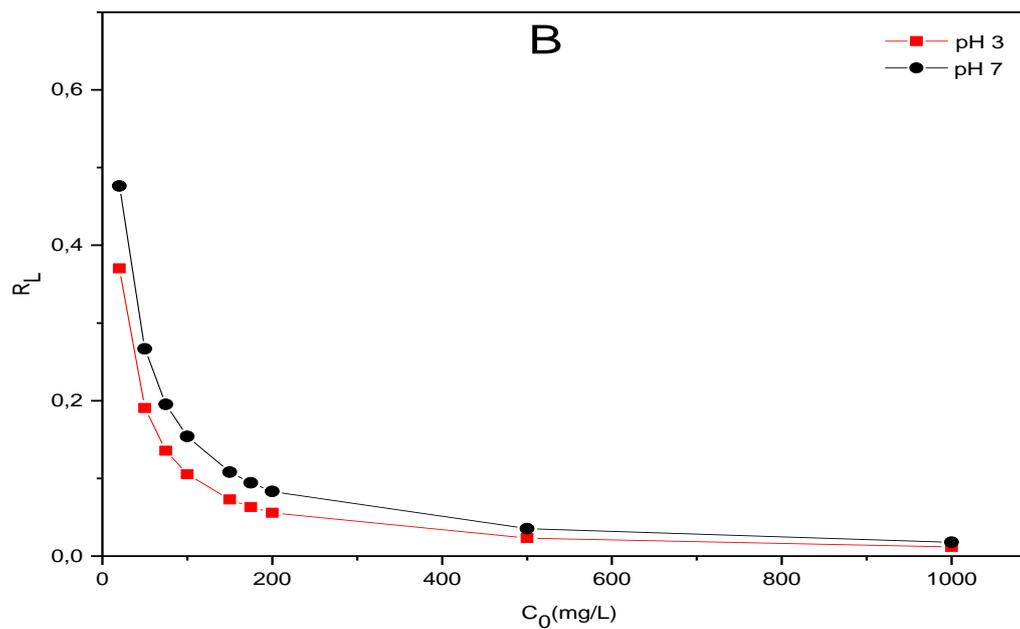
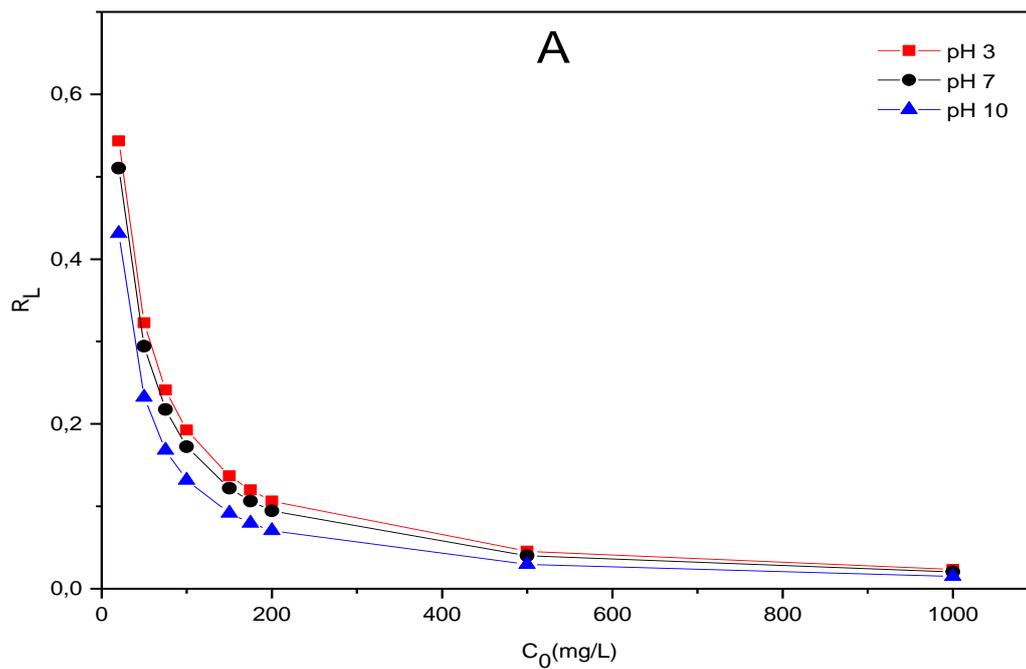


Figure V.22 : Evolution du paramètre d'équilibre en fonction de la concentration initiale du Rouge Congo (A) et du Vert Brillant (B) sur le Matériau à double mésoporosité à différents pH.

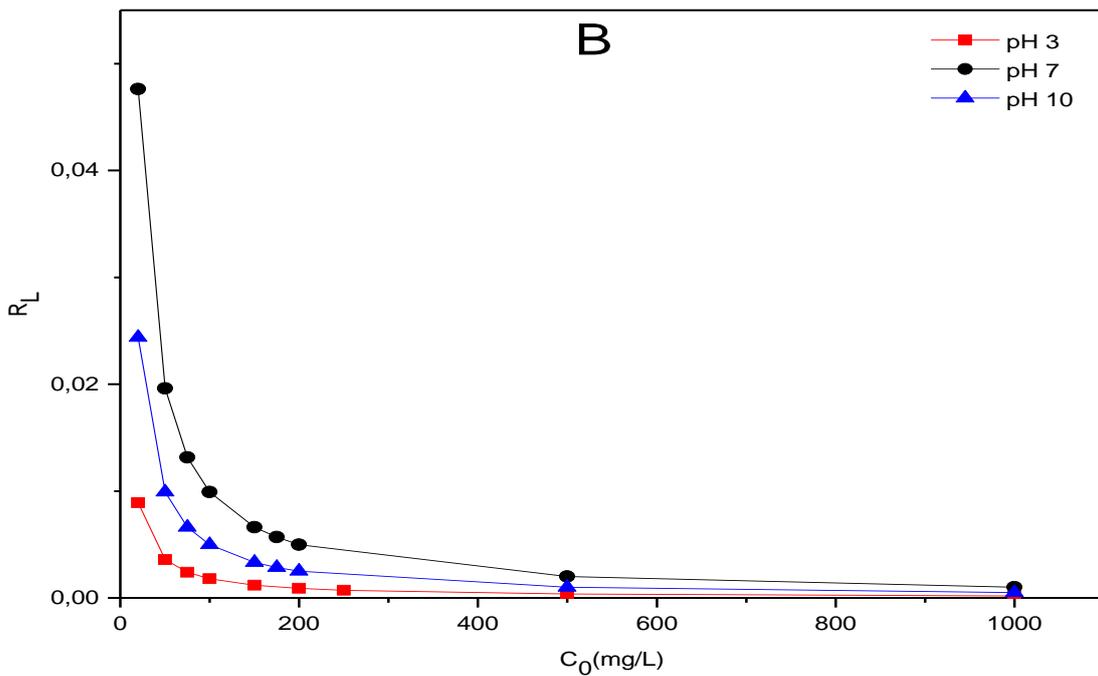
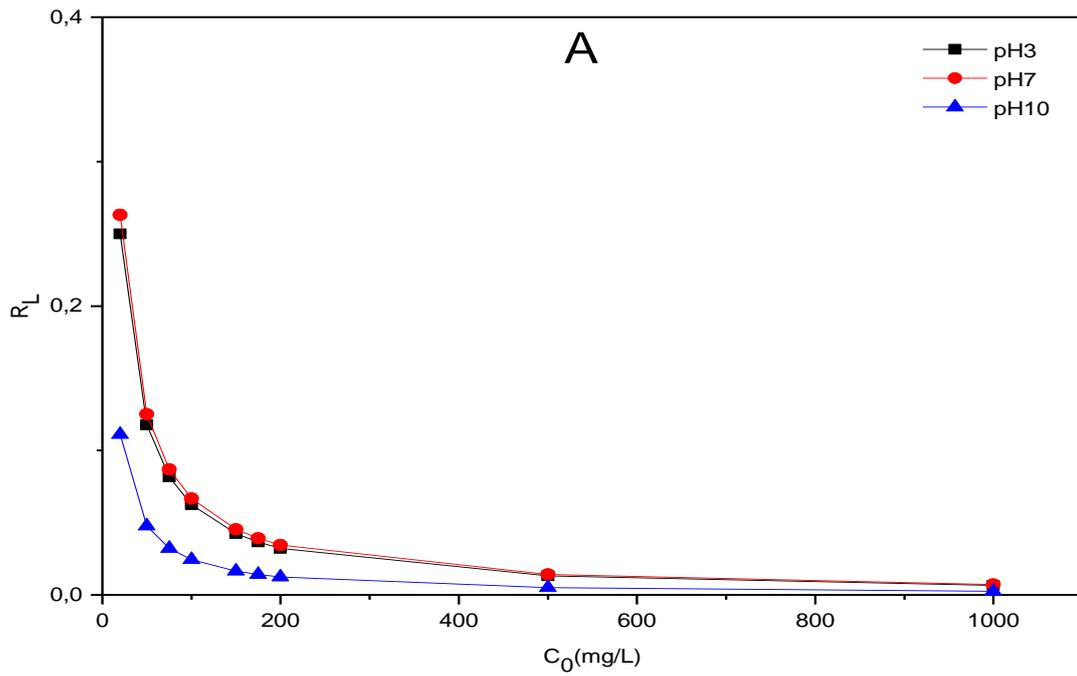


Figure V.23 : Evolution du paramètre d'équilibre en fonction de la concentration initiale du Rouge Congo (A) et du Vert Brillant (B) sur la silice SBA-15 fonctionnalisée à différents pH.

Tableau V.5 : capacité maximale d'adsorption du rouge Congo et du vert brillant sur divers adsorbants.

Polluants organiques modèles	Adsorbants	Q _{max} (mg/g)	Références
Rouge Congo	SBA-15	26,9	ce travail
	Matériau à double mésoporosiyé	38,06	ce travail
	SBA-15-APTES	234,4	ce travail
	Kaolin	5,5	[19, 20]
	Montmorillonites (CTAB-MMT)	351,0	[21]
	Mesoporous activated carbons	189.0	[22]
	Chitosan hydrobeads	92.6	[23]
	Ca-bentonite	107.4	[24]
	Mésoporeuse carbone CMK-3	333.3	[25]
	Nickel oxide (NiO)	151.7	[26]
	surfactant impregnated chitosan beads (CS/TX-100 beads)	333,3	[27]
	Activated carbon	52.2	[22]
Vert brillant	SBA-15	> 200	ce travail
	Matériau à double mésoporosité	> 200	ce travail
	SBA-15-APTES	201,4	ce travail
	Kaolin	65,4	[19, 20]
	Red clay	125.0	[28]
	RHS-MCM-41	232.6	[29]
	Rice husk ash	26.2	[30]
	Ni-SBA-16	322.5	[31]

Conclusion

Les cinétiques d'adsorption ainsi que les isothermes d'adsorption ont été étudiés avec deux modèles de polluant organique le rouge Congo et le vert brillant sur plusieurs matériaux mésoporeux silicatés.

Les résultats indiquent que de façon générale la capacité d'adsorption du rouge Congo augmente lorsque le pH diminue. La silice SBA-15 fonctionnalisée par l'APTES est le meilleur adsorbant du colorant anionique, en milieu acide grâce à la présence des groupes amines protonés (NH_3^+). Dans les mêmes conditions la capacité de sorption est un peu moins importante par le matériau à double mésoporosité et enfin la capacité d'adsorption est faible pour le SBA-15. L'effet inverse est observé pour le vert brillant, molécule cationique, à pH 10, la saturation n'a pas pu atteindre. L'adsorption est très rapide toutes les molécules sont adsorbées. La comparaison des trois silices étudiées montre que le matériau à double mésoporosité a une plus grande capacité d'adsorption, qui peut être expliquée par la présence de deux réseaux de canaux mésoporeux.

Les cinétiques d'adsorption obéissent plutôt au modèle de pseudo-second ordre qui donne meilleure corrélation avec les données expérimentales. En outre les résultats montrent que l'adsorption n'est pas contrôlée par le modèle de la diffusion intraparticulaire.

Les isothermes d'adsorption sont en accord avec le modèle de Sips pour les matériaux (SBA-15 et le matériau à double mésoporosité) et plutôt le modèle Langmuir pour la silice fonctionnalisée (SBA-15-APTES). Les valeurs de R_L qui caractérisent l'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant ont été calculés et donnent dans tous les cas des valeurs inférieurs à 1 ; ce qui signifie que les matériaux mésoporeux silicatés sont favorables à l'adsorption des polluants testés.

Références bibliographiques :

- [1] N. Sahai, Environ. Sci. Technol. 2002, 36, 445–452.
- [2] Z.L. Yaneva, N. Georgieva, A review, Int. Rev. Chem. Eng. 2012, 4, 127–146.
- [3] H.I. Chieng, N. Priyantha, L.B.L. Lim, RSC Adv. 2015, 5, 34603–34615.
- [4] R. Cavet, Le sol - Propriétés et fonction ; Tome 1 : Edition France Agricole, 2003.
- [5] S.J. Allen, G. McKay, K. Y. H. Khandar, J. Chemical Technology and Biotechnol. 1989, 45, 291.
- [6] Y.S. Ho, G. McKay, Process. Biochem. 1999, 34, 451-465.
- [7] E. Lorenc-Grabowska, G. Gryglewicz, Dyes Pigments 2007, 74, 34–40.
- [8] W.H. Cheung, Y.S. Szeto, G. McKay, Bioresour. Technol. 2007, 98, 2897–2904.
- [9] S. Chatterjee, S. Chatterjee, B.P. Chatterjee, A.K. Guha, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. 2007, Asp.299, 146–152.
- [10] C. K. Lim, H. H. Bay, C. H. Neoh, A Aris, Z. Abdul Majid & Z. Ibrahim, Environ Sci Pollut Res **2013**, 20, 7243–7255
- [11] Z. Meçabih, S. Kacimi, B. Bouchikhi, Revue des Sciences de l'Eau. 2006, 19, 23-31.
- [12] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 1917, 40, 1361–1403.
- [13] J.C. Brinker, J.Non-Cryst. Solids 1988, 100, 31–50.
- [14] J. Jacoby, A. Pasc, C. Carteret, F. Dupire, M.J. Stébé, V. Coupard, J.L. Blin, Process Biochem, 2013, 48, 831–837.
- [15] Y. Liu, G. Zeng, L. Tang, Y. Cai, Y. Pang, Y. Zhang, G. Yang, Y. Zhou, X. He, Y. He, J. Colloid Interface Sci. 2015, 448, 451–459.
- [16] K. R. Hall, L. C. Eagleton, A. Acrivos, and T. Vermeulen, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 1966, 5, 212–223,.
- [17] P. K. Malik, Journal of Hazardous Materials, 2004, 113, 81–88.
- [18] G. McKay, H. S. Blair, and J. R. Gardner, Journal of Applied Polymer Science, 1982, 27, 3043–3057.

-
- [19] V. Vimonsesa, S. Lei, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, *Chem. Eng. J.* 2009, 148, 354–364.
- [20] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait, *J. Hazard. Mater.* 2009, 161, 387–395.
- [21] L. Wang, A. Wang *Journal of Hazardous Materials* 2008, 160, 173–180
- [22] E. Lorenc-Grabowska, G. Gryglewicz, *Dyes Pigments* 2007, 74, 34–40.
- [23] S. Chatterjee, S. Chatterjee, B.P. Chatterjee, A.K. Guha, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng.* 2007, 299, 146–152.
- [24] L. Lian, L. Guo, C. Guo, *J. Hazard. Mater.* 2009, 161, 126–131.
- [25] L. Torkian, B. G. Ashtiani, E. Amereh & N. Mohammadi *Desalination and Water Treatment*, 2012, 44, 118-127
- [26] B. Cheng, Y. Le, W. Cai, J. Yu *Journal of Hazardous Materials* 2011, 185, 889–897
- [27] S. Chatterjee, D. S. Lee, M. W. Lee, S. H. Woo *Bioresource Technology* 2009, 100, 3862–3868
- [28] M.S. Ur Rehman, M. Munir, M. Ashfaq, N. Rashid, M.F. Nazar, M. Danish, J.I.Han, *clay, Chem. Eng. J.* 2013, 228, 54–62.
- [29] R. Dutta, T.V. Nagarjuna, S.A. Mandavgane, J.D. Ekhe, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014, 53, 18558–18567.
- [30] V.S. Mane, I.D. Mall, V.C. Srivastava, *J. Environ. Manag.* 2007, 84, 390–400.
- [31] A.T. Shah, M.I. Din, F.N. Kanwal, M.L. Mirza, *Arab. J. Chem.* 2015, 8, 579–586.

Conclusion Générale et Perspectives

Le but principal de ce travail de thèse était la synthèse et l'application des matériaux mésoporeux dans l'adsorption de deux colorants le (Rouge Congo) et le (Vert Brillant) en mode statique (Batch) susceptibles d'être présents dans les eaux.

La première partie de ce travail a été consacrée à la synthèse des différents matériaux mésoporeux de type SBA-15 et leur fonctionnalisation. La synthèse des SBA-15 de forme hexagonale a été réalisée par le mécanisme de « texturation par cristaux liquides » à partir d'une source de silice et d'un agent tensioactif (P123), l'élimination d'agent tensioactif a été faite par un lavage éthanol à l'aide d'un sohxlet, puis on a calciné ce matériau à 550°C. Par la suite, la silice SBA-15 et SBA-15 Calciné ont également été fonctionnalisées par l'incorporation des groupes amine par post-synthèse, puis la mise au point des matériaux fluorés $R^F_8(EO)_9$ et d'autres matériaux bimodaux silicatés préparés à partir de deux systèmes mixtes de tensioactifs P123/ $R^F_8(EO)_9$.

Les matériaux préparés ont été ensuite caractérisés par différentes méthodes d'analyses comme la diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS), physisorption d'azote (N₂) à 77 K (BET), spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie électronique à transmission (MET) et les analyses thermogravimétriques (ATG-ATD).

La structures des composés obtenus sont très bien ordonnées de type hexagonale comme en témoigne l'analyse de SAXS, MET et MEB, tandis que pour le $R^F_8(EO)_9$, l'allure du diffractogramme est caractéristique d'une structure non organisé. De plus les matériaux fonctionnalisés conservent la même structure que ceux des silices pures, ce qui indique que la fonctionnalisation n'affecte par la structure des matériaux mésoporeux. Une diminution importante de la surface spécifique des matériaux fonctionnalisés ainsi l'existence de deux commandé des réseaux de pores interconnectés pour le matériau double ont été déterminé par

l'analyse BET. Les spectres infrarouges mettent en évidence l'incorporation des groupes amine dans la silice SBA-15, quant à l'analyse thermogravimétrique, elle a montré la stabilité thermique des différents matériaux.

Enfin, une partie importante du travail, a consisté à caractériser les capacités maximales d'adsorption des deux polluants organiques choisis (le Congo Rouge et le Vert Brillant) par nos matériaux silicatés. Les tests d'adsorption des deux colorants sur les différents matériaux ont montré les grandes capacités d'adsorption des matériaux.

Les résultats expérimentaux montrent que le taux de décoloration est fonction de la quantité d'adsorbant, du pH et de la nature de l'adsorbant et l'adsorbant.

Nous avons pu constater que l'élimination de colorant anionique par les silices est meilleure aux pH acides ainsi que l'élimination de colorant cationique augmente lorsque le pH de la solution augmente. Les résultats obtenus nous ont permis de conclure que le SBA-15 et le matériau double sont particulièrement efficaces pour l'adsorption du colorant cationique, ce qui concerne l'adsorption de colorant anionique peut être amélioré avec succès par l'introduction des groupes amine sur la surface de la silice SBA-15.

La cinétique d'adsorption a été modélisée en appliquant deux modèles: Pseudo-premier ordre et Pseudo-second ordre. La cinétique du processus d'adsorption pourrait être mieux décrite par le modèle de Pseudo-second ordre, le temps d'équilibre est de 4h pour les deux colorants.

L'équilibre de l'adsorption a été modélisé en appliquant trois modèles : « Langmuir, Freundlich et Sips ». Les résultats des deux matériaux mésoporeux (SBA-15 et $R^F_8(EO)_9/P123$) montrent que le modèle de Sips est le mieux adapté aux résultats expérimentaux pour tous les pH testés, puis les résultats de SBA-15-APTES correspond au modèle de Langmuir.

Le facteur de séparation de Langmuir R_L (l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant) a montré que l'adsorption est favorable sur les matériaux synthétisés ; R_L calculé pour chaque colorant en mono adsorption à différentes concentrations est compris entre 0 et 1, ($0 < R_L < 1$).

Cette adsorption est encore plus favorable pour les faibles concentrations du fait que les valeurs du paramètre de Freundlich ($1/n < 1$).

Enfin les résultats montrent également que pour les colorants étudiés l'adsorption est régie par l'interaction entre le colorant et l'adsorbant, plutôt que par la structure du colorant.

Perspectives

Nous envisageons de travailler dans un futur proche dans le même axe de recherche, Ce travail de thèse représente le domaine d'application des matériaux mésoporeux pour le traitement des effluents riches en polluants organiques. Dans cette étude, trois matériaux mésoporeux ont été testés, mais il y a d'autres matériaux appartenant à la famille des mésoporeux qui n'ont pas été testés et qui pourraient avoir des performances d'adsorption très importantes. Citons à titre d'exemple les mésoporeux FSM, MMT, SBA-16, TEOS-Brij56 et TEOS-Brij76.

Pour la silice mésoporeuse la molécule utilisée pour la fonctionnalisation est une molécule monoaminée 3-AminopropyItriéthoxysilane (APTES). Il est souhaitable d'essayer d'autres molécules diamminées et triaminées comme par exemple triméthoxysilylpropyléthylène diamine et triméthoxysilylpropyl-diéthylène triamine. Il ne serait tout de même intéressant, non pas juste de changer le nombre d'amine, mais aussi de changer le type d'amine c.-à-d. d'essayer une amine secondaire ou une amine tertiaire puisque la différence de basicité entre ces différents types d'amine pourrait changer spectaculairement les performances d'adsorption. Ainsi la fonctionnalisation du matériau SBA-15 en greffant la molécule 3-(triéthoxysilyl)propyl isocyanate à sa surface pour favoriser l'adsorption du colorant cationique.

Il serait aussi intéressant de monter un montage réactionnel qui permet de contrôler l'étude de l'effet de pH, la température et les autres paramètres automatiquement. Il est préférentiellement de vérifier le degré de dégradation des colorants après adsorption, par les analyses complémentaires et plus poussées du surnageant par spectrométrie de masse. De plus, les tests d'adsorption ont été effectués sur des solutions synthétiques simulant des effluents réels. Aussi, il est très intéressant de travailler en mode dynamique.

Pour mieux comprendre ce qui se passe en réalité, il faut essayer des vrais effluents puisque la matrice (viscosité, force ionique, MES ...) n'est pas la même, ce qui pourrait affecter les

capacités d'adsorption. En outre, il faut compléter le travail par une étude de capacité de relargage le colorant par le matériau mésoporeux.

Finalement, il serait préférable de trouver des procédés hybrides incluant l'adsorption par les matériaux mésoporeux, permettant de s'atteler à la fois au problème décoloration mais aussi de réduction de la salinité des effluents, qui est un autre facteur limitant de la réutilisation des eaux traitées dans l'irrigation.

Résumé

Des grandes quantités des eaux usées très chargées en colorants synthétiques difficilement biodégradable sont rejetées par les industries textiles présentent un important risque de toxicité.

A cause de cela, un traitement préalable permettant une diminution de la charge polluante de ces eaux usées avant d'être déversés dans le milieu naturel. Il existe plusieurs traitements pour se débarrasser de ces polluants tels que l'adsorption sur des matériaux mésoporeux qui est ont un grand potentiel d'adsorption. L'objectif de notre travail de thèse est l'application des différents matériaux mésoporeux et fonctionnalisés à base de silice pour l'adsorption des deux colorants un est anionique (Congo Rouge) et l'autre cationique (Vert Brillant) dans des solutions aqueuses.

Trois matériaux mésoporeux ont été choisis pour cette études après leurs caractérisations et leurs tests d'adsorption sur les deux colorants : « le matériau bimodale, la silice SBA-15 et la silice SBA-15 fonctionnalisée avec des groupements amines 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) ». Nous avons étudié l'effet de pH et la présence d'une double mésoporosité sur la capacité des adsorbants. L'étude de la cinétique d'adsorption a montré qu'après 4 heures d'agitation l'équilibre d'adsorption est atteint. Les résultats montrent que, quelle que soit la porosité, les matériaux bimodaux et SBA-15 sont seulement efficaces pour l'adsorption du colorant cationique le vert brillant, ce qui concerne le colorant anionique rouge Congo a été adsorbé fortement par la silice SBA-15 fonctionnalisée. Les capacités d'adsorption maximale obtenue au milieu acide (pH 3) pour le Congo Rouge et l'effet inverse pour le Vert Brillant.

Le modèle pseudo-second ordre est le modèle qui décrit le mieux la cinétique.

Les isothermes d'adsorption des deux colorants sur les deux matériaux mésoporeux (SBA-15 et $R^F_8(EO)_9/P123$) sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Sips et par le modèle Langmuir pour la silice SBA-15-APTES. L'interaction électrostatique a été considérée comme le principal mécanisme pour l'adsorption du colorant.

Mots clés : Matériaux mésoporeux, Groupements amines, Colorants, Adsorption, Cinétique d'adsorption, Isotherme.