

THÈSE

En vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat

Présenté par : SEKKAL Kawter Nor El Houda

Intitulé

*Elaboration de nanoparticules mésoporeuses et application
environnementale et catalytique*

Soutenue le 21 Février 2024

Faculté : Chimie
Département : Génie des matériaux
Domaine : Sciences et Technologies
Filière : Génie des procédés
Intitulé de la Formation : Génie des matériaux

Devant le Jury Composé de :

<i>Membres de Jury</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Domiciliation</i>
Mr KACIMI Larbi	Professeur	Président	USTO-MB
Mme OUARGLI-SAKER Rachida	Professeure	Encadrant	USTO-MB
Mr HADJEL Mohamed	Professeur	Examineurs	USTO-MB
Mr BOUKOUSSA Bouhadjar	Professeur		USTO-MB
Mr HASNAOUI Mohammed Abdelkrim	Professeur		Oran 1
Mme HANTIT Hafidha	Professeure		Univ-Mosta

عَلَّمَ الْكَلِمَاتِ الْكُبْرَىٰ

Résumé

La chimie verte est un domaine de recherche de grande importance axé sur l'atténuation de l'impact environnemental des processus chimiques. Cette thèse ouvre la voie à des avancées significatives dans le domaine de la chimie des matériaux en démontrant l'efficacité de l'utilisation de produits d'origine biologique comme agents de réduction ou de stabilisation lors de la synthèse de nanoparticules métalliques tout en offrant des solutions pratiques pour des applications environnementales et catalytiques essentielles. Les étapes clés de ce travail englobent la synthèse de silices mésoporeuses de type SBA-15 et SBA-16, ainsi que l'élaboration des nanoparticules de cuivre, de fer et de rhodium en utilisant l'extrait de café ou de thé comme substituants à des réactifs potentiellement nuisibles ou difficilement accessibles. Diverses techniques de caractérisation, telles que la diffraction des rayons X (DRX), la diffusion aux petits angles aux rayons X (SAXS), la mesure de la surface spécifique (BET), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'analyse thermogravimétrique (ATG), la microscopie électronique à transmission (MET), la spectrométrie de dispersion d'énergie des rayons X (EDX) et l'analyse par spectrométrie de plasma à couplage inductif (ICP) ont été employées pour évaluer les propriétés et la qualité des matériaux résultants. De plus, les nanoparticules obtenues ont été utilisées avec succès pour démontrer leur efficacité dans la rétention réversible du dioxyde de carbone et la production d'hydrogène par décomposition du borazane, offrant ainsi des solutions respectueuses de l'environnement pour la capture du gaz à effet de serre et la production d'énergie propre.

Mots clés : Nanoparticules, SBA-15, SBA-16, Cuivre, Fer, Rhodium, Extrait de café, Extrait de thé, Adsorption/désorption du CO₂, Production d'hydrogène.

Abstract

Green chemistry is an important field of research that aims to reduce the negative impact of chemical processes on the environment. In this work, a novel approach is presented in which naturally occurring substances are used as both reducing and stabilizing agents in the synthesis of metal nanoparticles. The focus is on practical applications in the fields of environment and catalysis. The main phases of this study include the preparation of mesoporous silicas, in particular SBA-15 and SBA-16, and the preparation of copper, iron and rhodium nanoparticles using coffee and tea extracts as an alternative to potentially harmful or difficult to obtain reagents. Various characterization techniques such as X-ray diffraction (XRD), small-angle X-ray scattering (SAXS), Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface analysis, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), Transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and inductively coupled plasma analysis (ICP) were used to evaluate the properties and quality of the resulting materials. In addition, the synthesized nanoparticles showed efficacy in carbon dioxide adsorption/desorption and hydrogen production through borazane decomposition. This illustrates their potential for environmentally friendly solutions in the capture of greenhouse gasses and the production of clean energy.

Key words: Nanoparticles, SBA-15, SBA-16, Copper, Iron, Rhodium, Coffee extract, Tea extract, CO₂ adsorption/desorption, Hydrogen production.

ملخص

الكيمياء الخضراء هي مجال بحث هام يركز على التخفيف من التأثير البيئي للعمليات الكيميائية. تثبت هذه الأطروحة فعالية استخدام المواد المشتقة من الطبيعة كعوامل للتخفيف والاستقرار خلال عملية تخليق الجسيمات المعدنية، مقدمةً أيضاً حلاً عملياً لتطبيقات بيئية وكاتاليتية أساسية. تتضمن المراحل الرئيسية لهذا العمل تخليق السيليكات العالية المسامية، تحديداً SBA-15 و SBA-16 ، بالإضافة إلى تطوير جسيمات النحاس، الحديد والروديوم باستخدام مستخلصات القهوة والشاي كبداية للمواد الكيميائية الضارة أو صعب الحصول عليها. تم استخدام تقنيات متعددة لتوصيف الخصائص وجودة المواد الناتجة، بما في ذلك تقنيات الانبعاثات السينية للأشعة السينية (XRD) ، التفتت الزوايا الصغيرة للأشعة السينية (SAXS) ، تحليل السطح بوناور إيميت تيلر (BET) ، التحويل النفوسي للأشعة تحت الحمراء (FTIR) ، تحليل التسخين الوزني (TGA) ، المجهر الإلكتروني للإنتقال (TEM) ، الطيفية الإشعاعية بالطاقة المنتورة للأشعة السينية (EDX) و التحليل بواسطة قياس طيف البلازما المقترنة حثياً (ICP) وعلاوة على ذلك، تم استخدام الجسيمات المحصلة بنجاح لإظهار فعاليتها في احتجاز ثاني أكسيد الكربون بشكل قابل للعكس وإنتاج الهيدروجين عبر تحلل البورازين، مقدمةً بذلك حلاً صديقاً للبيئة لامتصاص الغازات الدفينة وإنتاج الطاقة النظيفة.

كلمات مفتاحية: جسيمات نانوية، SBA-15، SBA-16، نحاس، حديد، روديوم، مستخلص القهوة، مستخلص الشاي، امتزاز/انتزاز ثاني أكسيد الكربون، إنتاج الهيدروجين.

Remerciements

Je remercie en tout premier lieu **ALLAH**, créateur de toutes choses. C'est grâce à sa bienveillance que j'ai trouvé la force, le courage et la volonté nécessaires pour surmonter toutes les difficultés et accomplir ce travail avec succès.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers ma directrice de thèse, professeure **OUARGLI-SAKER Rachida** pour son soutien continu tout au long de la réalisation de cette thèse. C'est grâce à ses orientations professionnelles, ses remarques éclairées, et ses précieux conseils que j'ai pu mener à bien ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements au professeur **KACIMI Larbi** pour avoir accepté la présidence du jury malgré ses nombreuses responsabilités. Mes remerciements s'étendent également aux examinateurs, les professeurs **HADJEL Mohamed**, **BOUKOUSSA Bouhadjar**, **HASNAOUI Mohammed Abdelkrim** et **HENTIT Hafidha** de m'avoir fait l'honneur de participer à l'évaluation de ce travail.

Une gratitude particulière est destinée aux Professeurs **AZZOUZ Abdelkrim** et **LAUNAY Franck** pour leur générosité dans le partage de leurs connaissances, contribuant ainsi à l'enrichissement de mes compétences.

Au final, mes remerciements les plus chaleureuses à tous les membres de notre équipe de recherche, aux personnels du laboratoire, aux collègues, et à toute personne ayant contribué à l'aboutissement de cette étude, même si je n'ai pas pu les mentionner individuellement.

Dédicaces

Il est difficile d'ignorer l'importance que mes proches ont eu sur la réalisation de cette thèse. Leur soutien mérite d'être honoré, et je tiens à leur exprimer ma gratitude. C'est dans cet esprit de reconnaissance sincère que je souhaite dédier ce travail de thèse :

- À **mes parents**, dont l'amour inconditionnel, le soutien indéfectible et les valeurs inculquées m'ont guidé tout au long de ma vie. Merci **MAMAN** de m'avoir appris que l'amour est la plus grande puissance qui existe au monde. Merci **PAPA** de m'avoir appris que la confiance en soi et le courage face aux défis sont la raison de toute réussite. Vous êtes le parfait exemple d'efforts et de sacrifices, cette thèse est le fruit de votre dévouement. Je vous en serai éternellement reconnaissante.
- À **mon mari**, mon pilier, qui a été ma boussole tout au long de cette aventure. Ta patience, ton soutien inébranlable et ton amour ont illuminé ce chemin académique et ont fait de chaque obstacle une occasion pour moi d'acquérir plus d'expérience et de sagesse. Je ne saurais jamais te remercier assez.
- À **mon fils**, qui, malgré son jeune âge, a illuminé chaque jour de ma vie avec son sourire, sa curiosité et son innocence. Cette thèse est dédiée à toi, mon petit trésor, même si elle m'a parfois éloigné de toi, merci pour ta tolérance envers les moments de mon absence. Je suis impatiente de te voir grandir et t'épanouir. Je t'aime.
- À **ma sœur** adorée et **mon frère** bien-aimé, votre amour et fierté ont constitué une source inestimable d'encouragement pour moi, merci d'être présents dans toutes les étapes importantes de ma vie. Je vous adore.
- À **ma belle-mère** et ma belle-sœur **Amina**, votre bonté et compréhension ont été des pierres angulaires importantes de cette réalisation. Merci beaucoup.
- À mon amie et complice **Dounia**, ton écoute sans jugement a toujours été un soutien moral inestimable. Merci ma chérie.
- À **mes grand-mères, mes cousines, mes amies, mes collègues** et tous ceux qui ont été à mes côtés, m'apportant leur soutien et leur encouragement. Vos conversations stimulantes, vos conseils et votre présence ont rendu cette aventure plus enrichissante.

Cette thèse est dédiée à chacun de vous, en reconnaissance de votre contribution précieuse à ma vie et à mon cheminement académique. Votre soutien a été la clé de cette réalisation, et je vous en suis profondément reconnaissante.

Table des matières

Résumé en français	i
Résumé en anglais	ii
Résumé en arabe.....	iii
Remerciements	iv
Dédicaces	v
Table des matières	vi
Liste des figures	xi
Liste des tableaux	xvi
Liste des abréviations	xvii
Introduction Générale	1
CHAPITRE I : Étude Bibliographique	4
I.1. Introduction.....	4
I.2. Matériaux mésoporeux.....	5
I.2.1. Définition	5
I.2.2. Évolution des familles de SMO	6
I.2.3. Matériaux mésoporeux de type SBA-15 et SBA-16.....	8
I.2.3.1. Mécanisme de formation.....	9
I.2.3.2. Caractéristiques de SBA-15 et SBA-16.....	10
I.3. Nanoparticules	12
I.3.1. Définition des nanoparticules	13
I.3.2. Historique.....	14
I.3.3. Classification des nanoparticules	15

I.3.3.1. Classification selon la composition	15
I.3.3.2. Classification selon la morphologie.....	17
I.3.3.3. Classification selon la dimension spatiale	19
I.3.3.4. Classification selon l'utilisation.....	21
I.3.4. Approches pour la synthèse des nanoparticules.....	22
I.3.5. Méthodes de synthèse des nanoparticules.....	22
I.3.5.1. Méthode chimique	23
I.3.5.2. Méthode physique.....	23
I.3.5.3. Méthode biologique	24
I.3.6. Propriétés des nanoparticules.....	25
I.3.6.1. Propriétés physiques	25
I.3.6.2. Propriétés chimiques.....	25
I.4. Domaines d'applications des nanoparticules	25
I.4.1. Domaine médicale	26
I.4.2. Domaine environnemental	26
I.4.3. Domaine énergétique	27
I.4.4. Domaine agricole	28
I.4.5. Domaine de la catalyse	28
I.5. Techniques d'analyses.....	29
I.5.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	29
I.5.2. Diffusion des Rayons X aux Petits Angles (SAXS)	30
I.5.3. Adsorption/désorption d'Azote à l'État Solide (BET).....	30
I.5.4. Analyse Thermogravimétrique (ATG)	31
I.5.5. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	31

I.5.6. Microscopie Électronique à Transmission (MET).....	31
I.5.7. Spectrométrie de Dispersion d'Énergie des Rayons X (EDX).....	32
I.5.8. Spectrométrie de Plasma à Couplage Inductif (ICP).....	32
I.5.9. Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-Vis).....	32
I.6. Conclusion.....	33
I.7. Références bibliographiques.....	34
CHAPITRE II : Synthèses et Caractérisations des Nanoparticules de Cuivre et de Fer.....	47
II.1. Introduction.....	47
II.2. Synthèses des matériaux mésoporeux.....	48
II.2.1. Réactifs utilisés.....	48
II.2.2. Préparation de la silice de type SBA-15.....	48
II.2.3. Préparation de la silice de type SBA-16.....	49
II.3. Élaboration des nanoparticules de Cuivre / Fer.....	49
II.3.1. Réactifs utilisés.....	49
II.3.2. Dispersion du métal.....	50
II.4. Caractérisations effectuées.....	51
II.5. Résultats et discussions.....	52
II.5.1. Composition chimique des extraits.....	52
II.5.2. Propriétés structurales.....	53
II.5.3. La spectroscopie UV-vis à l'état solide.....	58
II.5.4. Propriétés texturales.....	59
II.5.5. La taille des particules.....	66
II.5.6. Propriétés thermiques.....	70
II.5.7. Analyse par IRTF.....	74

II.6. Conclusion	76
II.7. Références bibliographiques.....	77
CHAPITRE III : Synthèse et Caractérisations des Nanoparticules de Rhodium.....	80
III.1. Introduction	80
III.2. Synthèse de la silice mésoporeuse	80
III.2.1. Réactifs utilisés	81
III.2.2. Synthèse de SBA-15 et SBA-16.....	81
III.3. Elaboration des nanoparticules de Rhodium.....	82
III.3.1. Réactifs utilisés	83
III.3.2. Préparation de suspensions colloïdales	83
III.3.3. Méthodes d'imprégnation de métal dans la silice	86
III.4. Caractérisations effectuées	88
III.5. Résultats et discussions	88
III.5.1. Propriétés structurales	88
III.5.2. Propriétés texturales	90
III.5.3. Propriétés thermiques.....	93
III.5.4. Propriété chimique	95
III.6. Conclusion.....	97
III.7. Références bibliographiques	98
CHAPITRE IV : Application Environnementale et Catalytique.....	100
IV.1. Introduction	100
IV.2. Application environnementale.....	100
IV.2.1. Matériels et méthodes.....	101
IV.2.2. Résultats et discussions	101

IV.3. Applications catalytiques.....	106
IV.3.1. Production d'Hydrogène.....	106
IV.3.2. Matériels et méthodes.....	106
IV.3.3. Résultats et discussions	108
IV.3.4. Hydrogénation	122
IV.3.5. Matériels et méthodes.....	122
IV.3.6. Résultats et discussions	124
IV.4. Conclusion.....	127
IV.5. Références bibliographiques.....	128
Conclusion Générale	131

Liste des figures

Figure I. 1 : Classification des matériaux poreux	5
Figure I. 2 : Classification schématique de diverses morphologies de certains SMO	8
Figure I. 3 : Schéma du processus de formation de SMO de type SBA-15	10
Figure I. 4 : Échelle de taille en nanomètres comparant les nanostructures à des objets plus communs	14
Figure I. 5 : Nanoparticules organiques : dendrimère (a), liposome (b) et micelle (c)	16
Figure I. 6 : Schémas de quelques nanoparticules inorganiques	16
Figure I. 7 : Différents types de nanoparticules à base de carbone (nanocarbone)	17
Figure I. 8 : Une variété morphologique représentant différentes formes de NPs	18
Figure I.9 : Schéma de classification des nanoparticules selon la dimension spéciale (dimension zéro, une dimension, deux dimensions et trois dimensions) avec des exemples pour chaque dimension	20
Figure I. 10 : Schéma représentant les voies de synthèse des nanoparticules.....	22
Figure II. 1 : Illustration des différentes étapes du protocole de synthèse des nanoparticules de cuivre et de fer supportées par des SBA	50
Figure II. 2 : DRX petits et grands angles pour SBA-15 et Cu/SBA-15	53
Figure II. 3 : DRX petits et grands angles pour SBA-16 et Cu/SBA-16	54
Figure II. 4 : Courbes SAXS petits angles pour SBA-15 et Fe/SBA-15	55
Figure II. 5 : Courbes SAXS petits angles pour SBA-16 et Fe/SBA-16	56
Figure II. 6 : Courbes DRX grands angles des Fe/SBA-15	57
Figure II. 7 : Courbes DRX grands angles des Fe/SBA-16	57
Figure II. 8 : Spectres UV-vis à l'état solide de Fe/SBA-15	58
Figure II. 9 : Spectres UV-vis à l'état solide de Fe/SBA-16	59

Figure II. 10 : Isothermes d'adsorption/désorption de N ₂ du SBA-15 et Cu/SBA-15	60
Figure II. 11 : Isothermes d'adsorption/désorption de N ₂ du SBA-15 et Fe/SBA-15	60
Figure II. 12 : Isothermes d'adsorption/désorption de N ₂ du SBA-16 et Cu/SBA-16	61
Figure II. 13 : Isothermes d'adsorption/désorption de N ₂ du SBA-16 et Fe/SBA-16.....	61
Figure II. 14 : Distribution de la taille des pores du SBA-15 et Cu/SBA-15.....	62
Figure II. 15 : Distribution de la taille des pores du SBA-15 et Fe/SBA-15	63
Figure II. 16 : Distribution de la taille des pores du SBA-16 et Cu/SBA-16.....	64
Figure II. 17 : Distribution de la taille des pores du SBA-16 et Fe/SBA-16	64
Figure II. 18 : Images de MET de Cu/SBA-15-Café	66
Figure II. 19 : Images de MET de Cu/SBA-15-Thé.....	66
Figure II. 20 : Images de MET de Cu/SBA-16-Café	67
Figure II. 21 : Images de MET de Cu/SBA-16-Thé.....	67
Figure II. 22 : ED-XRF de Cu/SBA-15-Café	68
Figure II. 23 : ED-XRF de Cu/SBA-15-Thé.....	68
Figure II. 24 : ED-XRF de Cu/SBA-16-Café	69
Figure II. 25 : ED-XRF de Cu/SBA-16-Thé.....	69
Figure II. 26 : ATG de SBA-15 et Cu/SBA-15	72
Figure II. 27 : ATG de SBA-16 et Cu/SBA-16	72
Figure II. 28 : ATG de SBA-15 et Fe/SBA-15	73
Figure II. 29 : ATG de SBA-16 et Fe/SBA-16.....	74
Figure II. 30 : Courbes FTIR des échantillons de SBA traités au café	75
Figure II. 31 : Courbes FTIR des échantillons de SBA traités au thé.....	75
Figure III. 1 : Protocole de synthèse de SBA-15 et SBA-16	82
Figure III. 2 : Protocole de préparation de la suspension colloïdale de référence.....	83

Figure III. 3 : Courbes de diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) de SBA-15, Rh/SBA15-Coll _{café} -IMP à sec et Rh/SBA15-Café-IMP à chaud.....	89
Figure III. 4 : Diffractogramme des rayons X à grand angles (DRX) de Rh/SBA15-Coll _{café} -IMP à sec et Rh/SBA15-Café-IMP à chaud	90
Figure III. 5 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (N ₂) de SBA-15, Rh/SBA15-Coll _{ref} -IMP à froid, Rh/SBA15-Coll _{café} -IMP à froid et Rh/SBA15-Coll _{café} -IMP à sec	91
Figure III. 6 : Distribution de la taille des pores de SBA-15, Rh/SBA15-Coll _{ref} -IMP à froid, Rh/SBA15-Coll _{café} -IMP à froid et Rh/SBA15-Coll _{café} -IMP à sec.....	92
Figure III. 7 : Courbes ATG de SBA-15 et de Rh/SBA15 avec les 3 méthodes d'imprégnation (IMP à froid, à chaud et à sec), ainsi que l'échantillon de référence	94
Figure III. 8 : Courbes ATG des échantillons SBA-16, Rh/SBA-16-Coll _{café} -IMP à froid et Rh/SBA-16-Café-IMP à chaud	95
Figure III. 9 : Graphique représentant les rendements de quantité de Rh imprégnée.....	96
Figure IV. 1 : Courbes TPD de CO ₂ pour les échantillons SBA et Cu/SBA.....	102
Figure IV. 2 : Courbes TPD de l'eau pour les échantillons SBA et Cu/SBA.....	103
Figure IV. 3 : CRC contre WRC des matériaux Cu/SBA.....	103
Figure IV. 4 : Histogrammes répétitifs CO ₂ -TPD pour les échantillons Cu/SBA.....	104
Figure IV. 5 : Histogrammes répétitifs H ₂ O-TPD pour les échantillons Cu/SBA	105
Figure IV. 6 : Photo de dispositif volumétrique utilisé pour la décomposition du Borazane	107
Figure IV. 7 : Cinétique de la production d'hydrogène en utilisant les suspensions colloïdales (catalyse semi-homogène).....	110
Figure IV. 8 : Modélisation linéaire de la cinétique d'ordre 0 à T=20°C de la production d'hydrogène en utilisant les suspensions colloïdales (catalyse semi-homogène).....	111
Figure IV. 9 : Modélisation linéaire de la cinétique d'ordre 1 à T=20°C de la production d'hydrogène en utilisant les suspensions colloïdales (catalyse semi-homogène).....	111

Figure IV. 10 : Modélisation linéaire de la cinétique d'ordre 2 à T=20°C de la production d'hydrogène en utilisant les suspensions colloïdales (catalyse semi-homogène).....	112
Figure IV. 11 : Cinétique de la production d'hydrogène en utilisant des suspensions colloïdales à des quantités réduites (catalyse semi-homogène).....	113
Figure IV. 12 : Modélisation linéaire de la cinétique d'ordre 0 à T=20°C de la production d'hydrogène en utilisant des suspensions colloïdales à des quantités réduites (catalyse semi-homogène).....	114
Figure IV. 13 : Modélisation linéaire de la cinétique d'ordre 1 à T=20°C de la production d'hydrogène en utilisant des suspensions colloïdales à des quantités réduites (catalyse semi-homogène).....	114
Figure IV. 14 : Modélisation linéaire de la cinétique d'ordre 2 à T=20°C de la production d'hydrogène en utilisant des suspensions colloïdales à des quantités réduites (catalyse semi-homogène).....	115
Figure IV. 15 : Cinétique de la production d'hydrogène en présence d'un même type d'échantillon en utilisant différentes méthodes d'imprégnation (catalyse hétérogène)	116
Figure IV. 16 : Modélisation linéaire de la cinétique d'ordre 0 à T=20°C de la production d'hydrogène en présence d'un même type d'échantillon en utilisant différentes méthodes d'imprégnation (catalyse hétérogène).....	117
Figure IV. 17 : Modélisation linéaire de la cinétique d'ordre 1 à T=20°C de la production d'hydrogène en présence d'un même type d'échantillon en utilisant différentes méthodes d'imprégnation (catalyse hétérogène).....	117
Figure IV. 18 : Modélisation linéaire de la cinétique d'ordre 2 à T=20°C de la production d'hydrogène en présence d'un même type d'échantillon en utilisant différentes méthodes d'imprégnation (catalyse hétérogène).....	118
Figure IV. 19 : Cinétique de la production d'hydrogène en présence de différents types de catalyseurs imprégnés à sec (catalyse hétérogène)	120
Figure IV. 20 : Modélisation linéaire de la cinétique d'ordre 0 à T=20°C de la production d'hydrogène en présence de différents types de catalyseurs imprégnés à sec (catalyse hétérogène).....	121

Figure IV. 21 : Modélisation linéaire de la cinétique d'ordre 1 à T=20°C de la production d'hydrogène en présence de différents types de catalyseurs imprégnés à sec (catalyse hétérogène).....	121
Figure IV. 22 : Modélisation linéaire de la cinétique d'ordre 2 à T=20°C de la production d'hydrogène en présence de différents types de catalyseurs imprégnés à sec (catalyse hétérogène).....	122
Figure IV. 23 : Photo du montage utilisé pour l'hydrogénation	123
Figure IV. 24 : Schéma illustrant les résultats anticipés de l'hydrogénation du styrène.....	124
Figure IV. 25 : Spectre de masse d'identification du styrène.....	125
Figure IV. 26 : Chromatogramme de l'échantillon après hydrogénation du styrène en utilisant le catalyseur Rh/SBA15-Coll _{café} -IMP à sec	126
Figure IV. 27 : Chromatogramme de l'échantillon après hydrogénation du styrène en utilisant le catalyseur de référence Rh/SBA15-Coll _{ref} -IMP à froid	126

Liste des tableaux

Tableau I. 1 : Caractéristiques texturales comparatives de la SBA-15 et de la SBA-16	11
Tableau I. 2 : Une description de divers termes associés aux nanomatériaux	12
Tableau II. 1 : Les principaux réactifs utilisés dans la synthèse de SBA-15 et SBA-16	48
Tableau II. 2 : Les réactifs utilisés dans l'élaboration des nanoparticules.....	49
Tableau II. 3 : Propriétés texturales et structurales des échantillons SBA, Cu/SBA et Fe/SBA	65
Tableau III. 1 : Quantités de réactifs utilisés pour la préparation des suspensions colloïdales	84
Tableau III. 2 : Paramètres texturaux de SBA-15, Rh/SBA15-Coll _{ref} -IMP à froid, Rh/SBA15-Coll _{café} -IMP à froid et Rh/SBA15-Coll _{café} -IMP à sec	92
Tableau III. 3 : Résultats ICP pour les échantillons Rh/SBA-15 pour la quantification de l'élément de Rhodium	96
Tableau IV. 1 : Activité catalytique de différents catalyseurs hétérogènes à base de Rh utilisés pour la décomposition du Borazane à température ambiante et sous pression atmosphérique	119
Tableau IV. 2 : Résultats de la GC-MS de l'hydrogénation du styrène	125

Liste des abréviations

% : Pourcentage

° : Degré

°C : Degré Celsius

μL : Micro-litre

μm : Micro-mètre

μmol : Micro-mole

0D : Dimension zéro

1D : Une dimension

2D : Deux dimensions

3D : Trois dimensions

Å : Ångström

a_0 : Rayon de Bohr

ATG : Analyse thermogravimétrique

Au : Or

BET : Brunauer-Emmett-Teller

BJH : Barrett-Joyner-Halenda

BO : Oxyde de butylène

C : Catéchine

$C_8H_{10}N_4O_2$: Caféine

CGA : Acides chlorogéniques

cm : Centimètre

cm^3 : Centimètre cube

CMI : Chimie des Matériaux Inorganiques

CNT : Nanotubes de carbone

CO₂ : Dioxyde de carbone

Coll : Suspension colloïdale

Coll_{café} : Suspension colloïdale à base de café

Coll_{ref} : Suspension colloïdale de référence

Coll_{thé} : Suspension colloïdale à base de thé

COV : Composés Organiques Volatils

CRC : Capacité de rétention de CO₂

CTAB : Bromure de cetyltriméthylammonium

CTAC : Chlorure de cetyltriméthylammonium

Cu : Cuivre

Cu⁰ : Cuivre à charge nulle

CuN₂O₆.3H₂O : Nitrate de Cuivre Trihydraté

CuNP : Nanoparticule de Cuivre

CuNPs : Nanoparticules de Cuivre

D : Diamètre des pores

d_{hkl} : Distance inter-réticulaire

DRX : Diffraction des Rayons X

EB : Ethylbenzène

EC : Epicatéchine

EC : Ethylcyclohexane

ECG : Epigallocatechine

EDX : Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

EGC : Epicatechine 3-gallate

EGCG : Epigallocatechine gallate

EO : Oxyde d'éthylène

F127 : POE₁₀₆POP₇₀POE₁₀₆

FDU : Fudan University

Fe : Fer

FeN₃O₉.9H₂O : Nitrate de Fer Nonahydraté

FeNP : Nanoparticule de fer

FeNPs : Nanoparticules de fer

g : Gramme

GC-MS : chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectrométrie de masse

h : Heure

H : Hydrogène

H₂ : Dihydrogène

H₂O : Monoxyde de dihydrogène ou molécule d'eau

HCl : Acide chlorhydrique ou chlorure d'hydrogène

He : Hélium

HEA16Cl : Chlorure de N,N-diméthyl-N-cétyl-N-(2-hydroxyéthyl)ammonium

HMS : Hexagonal Mesoporous Silica

ICP : Spectrométrie de Plasma à Couplage Inductif

IMP : Imprégnation

IR : Infrarouge

IRTF : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

IUPAC : Union International de Chimie Pure et Appliquée

k : Constante de vitesse

K : Kelvin

keV : Kilo-électronvolt

kg : Kilogramme

KIT : Korean advanced Institute of science and Technology

kV : Kilovolt

L : Litre

LED : Light Emitting Diodes

m : Mètre

M : Molaire

m² : Mètre carré

mA : milliampère

MCM : Mobil Composition of Matter

MET : Microscopie Electronique à Transmission

Mg : Mili-gramme

min : Minute

mL : Mili-Litre

mm : Mili-mètre

mmol : Mili-mole

MNPs : Nanoparticules métalliques

MSU : Michigan State University

N : Azote

N₂ : Diazote

NaBH₄ : Tétrahydruroborate de sodium ou Borohydrure de sodium

NH_3BH_3 : Ammoniac borane ou borazane

NH_4 : Ammonium

nm : Nanomètre

NP : Nanoparticules

O : Oxygène

O_2 : Dioxygène

OH : Hydroxyle

P123 : $\text{POE}_{20}\text{POP}_{70}\text{POE}_{20}$

pH : Potentiel Hydrogène

pKa : Constante d'acidité

R^2 : Coefficient de détermination

Rh : Rhodium

Rh^0 : Rhodium à charge nulle

$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: Rhodium Chloride Tri hydraté

SAF : Facteur d'affinité de surface

SAXS : Diffusion des Rayons X aux Petits Angles

SBA : Santa-Barbara-Amorphous

SBET : Surface spécifique

Si : Silicium

SMO : Silices mésoporeuses organisées

SSA : Surface spécifique

T : Température

TEOS : Tetra Ethyl OrthoSilicate ou Orthosilicate de tétraéthyle

TPD : Désorption thermique programmée

UV : Ultra Violet

UV-vis : Ultraviolet-visible

WRC : Capacité de rétention de H₂O

θ : Thêta

λ : Lambda

INTRODUCTION
GENERALE

Introduction Générale

Dans le vaste champ de la chimie des matériaux, les matériaux mésoporeux ont suscité un intérêt considérable en tant que sujets de recherche, principalement en raison de leurs attributs distinctifs. Ces attributs comprennent une surface spécifique considérable, une distribution poreuse et ordonnée, ainsi qu'une stabilité thermique et hydrothermique. La structure poreuse de ces matériaux, offre une plateforme adaptable pour l'élaboration de matériaux novateurs. Cela leur confère une importance particulière dans divers domaines technologiques, y compris l'électronique, l'électrotechnique et la catalyse. De plus, la réactivité élevée de leur surface les rend particulièrement prometteurs pour des applications environnementales, notamment dans la photocatalyse et la dépollution des eaux, de l'air et des sols. En outre, ces matériaux mésoporeux sont également utilisés dans le domaine médical, particulièrement pour l'immobilisation de composés anticancéreux et le diagnostic des maladies. Ils sont également utilisés dans le domaine de l'énergie, surtout pour le stockage de l'hydrogène et la production de supercondensateurs.

Parallèlement, l'avènement récent des nanoparticules a captivé l'attention de la communauté scientifique en raison de leurs propriétés uniques qui découlent de leur taille réduite à l'échelle nanométrique. En raison de leur dimension, ces structures présentent des propriétés physiques, chimiques et optiques singulières, ouvrant ainsi de nouvelles avenues dans des domaines tels que l'électronique, la médecine, la catalyse et autres. En particulier, les nanoparticules métalliques ont démontré des performances remarquables dans des réactions catalytiques, en raison de leur grande surface spécifique et de la possibilité de moduler leurs propriétés chimiques. Cette évolution ouvre de nouvelles perspectives, mais elle introduit également un défi significatif. La synthèse conventionnelle des nanoparticules métalliques, impliquant des agents réducteurs de nature chimique, peut engendrer des effets environnementaux indésirables. Les méthodes traditionnelles recourent souvent à l'utilisation de produits chimiques nocifs, engendrant la production de déchets potentiellement dangereux. Ainsi, la recherche de méthodes plus respectueuses de l'environnement pour la synthèse des nanoparticules est devenue impérative.

C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse en mettant l'accent sur l'exploitation des propriétés des matériaux mésoporeux en tant que matrice pour la synthèse de nanoparticules métalliques. L'innovation majeure réside dans l'utilisation de produits de nature biologique, en l'occurrence, des extraits de café et de thé, agissant comme agents réducteurs. Cette approche

visé à réduire l'impact environnemental associé à l'utilisation de produits chimiques toxiques dans le processus de synthèse des nanoparticules. Cette recherche se positionne dans une démarche visant à exploiter le potentiel des nanoparticules dans le domaine de la catalyse par des réaction d'hydrogénation, la production de l'énergie propre (hydrogène) et dans la dépollution de l'air par la rétention réversible des gaz à effet de serre tels que le CO₂. Ce faisant, elle ouvre de nouvelles perspectives dans les domaines de la chimie des matériaux et de la chimie verte, tout en minimisant l'empreinte environnementale associée.

Ce présent manuscrit est structuré en quatre chapitres pour offrir une compréhension complète du sujet :

Le **Chapitre I** de cette thèse présente une revue exhaustive des fondements théoriques, explorant les concepts clés associés aux matériaux mésoporeux et aux nanoparticules. Il commence par définir les matériaux mésoporeux, mettant en lumière leur évolution, avec un accent particulier sur les types SBA-15 et SBA-16. Ensuite, il aborde le domaine des nanoparticules, les définissant, retraçant leur historique, explorant leur classification, les approches et méthodes de synthèse, ainsi que leurs propriétés. Plusieurs exemples de différents domaines d'application des nanoparticules, tels que la médecine, l'environnement, l'énergie, l'agriculture, et la catalyse, sont également présentés. Enfin, diverses techniques d'analyse, telles que la diffraction des rayons X, l'adsorption/désorption d'azote, l'analyse thermogravimétrique, la spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier, la microscopie électronique à transmission, l'analyse aux rayons X à dispersion d'énergie, la spectrométrie de plasma à couplage inductif et l'analyse par ultraviolet visible à l'état solide sont discutées.

Le **Chapitre II** se penche sur la synthèse des nanoparticules de cuivre et de fer au sein de matériaux mésoporeux de type SBA-15 et SBA-16. Ce chapitre détaille un protocole novateur qui repose sur l'utilisation de produits naturels, notamment des extraits de café et de thé, en tant qu'agents réducteurs afin de minimiser l'impact environnemental de la synthèse. Les caractérisations essentielles sont également abordées, confirmant l'obtention de nanoparticules de cuivre et de fer à charge nulle.

Le **Chapitre III** poursuit notre exploration de la synthèse de nanoparticules mésoporeuses en se concentrant sur l'élaboration de nanoparticules mésoporeuses du rhodium, un métal précieux aux propriétés catalytiques remarquables. L'originalité de cette partie de travail réside dans l'utilisation de ces mêmes extraits de café et de thé, mais cette fois-ci comme stabilisants pour la préparation de suspensions colloïdales, ouvrant ainsi la voie à des

catalyseurs respectueux de l'environnement. Les techniques de caractérisation sont employées pour approfondir notre compréhension des matériaux obtenus.

Enfin, le **Chapitre IV** valorisera les nanoparticules synthétisées dans les chapitres précédents, mettant en lumière leurs applications dans deux domaines cruciaux : l'environnement et la catalyse. Les nanoparticules de cuivre trouvent une application environnementale majeure dans la rétention réversible du CO₂, contribuant à la lutte contre le changement climatique et en même temps l'utilisation du gaz carbonique piégé. De plus, les nanoparticules de rhodium sont exploitées dans deux applications catalytiques : la production d'hydrogène par la décomposition du borazane et l'hydrogénation du styrène, offrant ainsi des solutions pour des processus chimiques plus efficaces et respectueux de l'environnement.

Ce manuscrit s'achève par une **conclusion générale**, récapitulant les principales avancées réalisées au cours de cette étude, soulignant l'importance des approches durables dans le domaine de la synthèse de nanoparticules et ouvrant la voie à des perspectives prometteuses pour des travaux futurs, encourageant la poursuite de recherches novatrices dans le domaine de la nanotechnologie respectueuse de l'environnement.

CHAPITRE I

Étude Bibliographique

I. Étude Bibliographique

I.1. Introduction

Les recherches sur les nanoparticules représentent un domaine passionnant dans le monde de la science. Les propriétés uniques découlant de leur petite taille ouvrent la voie à de nombreuses découvertes potentielles et à leur implication dans des applications technologiques innovantes. Cependant, cela présente également aux scientifiques de grands défis [1]. Les possibilités offertes par les nanoparticules sont vastes, allant de la médecine à l'électronique en passant par l'environnement, l'énergie et la catalyse. Cette diversité ouvre la voie à de nouvelles perspectives scientifiques, encourageant les chercheurs à explorer de nouvelles voies pour exploiter pleinement le potentiel des nanoparticules en matière de la conception de nouveaux catalyseurs [2]. Grâce à une compréhension approfondie de leurs propriétés et de leur comportement, les scientifiques sont en mesure de façonner un avenir plus prometteur en utilisant ces minuscules matériaux révolutionnaires.

Dans le vaste domaine de la recherche sur les nanoparticules, de nombreux matériaux suscitent un grand intérêt pour leur production sous forme nanométrique. Parmi ceux-ci, les matériaux poreux occupent une place privilégiée. Ces solides comportant des vides ou des pores qui permettent l'interaction avec les atomes, les ions ou les molécules suscitent un vif intérêt parmi les chercheurs [3]. Au sein de notre équipe de recherche, nous nous sommes particulièrement penchés sur les matériaux mésoporeux, qui se distinguent par leurs propriétés uniques et leurs applications prometteuses dans différents domaines. L'étude des nanoparticules mésoporeuses ouvre de nouvelles perspectives pour l'innovation et la conception de matériaux avancés aux propriétés remarquables.

Avant de plonger dans des expériences pratiques, il est essentiel de mener une recherche théorique afin d'acquérir une compréhension solide du sujet et s'assurer que le sujet de recherche s'inscrit dans le contexte actuel. Pour cela, nous présentons dans ce chapitre, une synthèse bibliographique approfondie qui aborde les matériaux mésoporeux, les nanoparticules ainsi que plusieurs exemples de leur domaine d'application. Nous discutons également les techniques d'analyse utilisées dans cette étude. Cette revue de littérature offre une vue d'ensemble des avancées significatives dans ces domaines, mettant en évidence leur importance croissante dans la recherche et les applications industrielles. Cette approche

exhaustive vise à fournir une base solide pour notre travail de recherche et à contextualiser nos résultats dans le contexte plus large de la science des matériaux.

I.2. Matériaux mésoporeux

Les matériaux mésoporeux ou autrement appelé silices mésoporeuses organisées (SMO) sont en effet une source d'innovation précieuse dans de nombreux domaines scientifiques et industriels. Leur structure poreuse offre des possibilités uniques pour le développement de nouveaux produits et de nouvelles applications [4].

I.2.1. Définition

Un matériau mésoporeux est un type de matériau dont la structure interne contient des pores avec des tailles situées habituellement dans la plage des mésopores, c'est-à-dire des pores dont le diamètre se situe généralement entre 2 et 50 nanomètres (nm). Comme illustrer dans la **Figure I. 1**, les mésoporeux sont plus grands que les microporeux (inférieurs à 2 nm) et plus petits que les macroporeux (au-delà de 50 nm), selon la classification de l'Union International de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) [5].

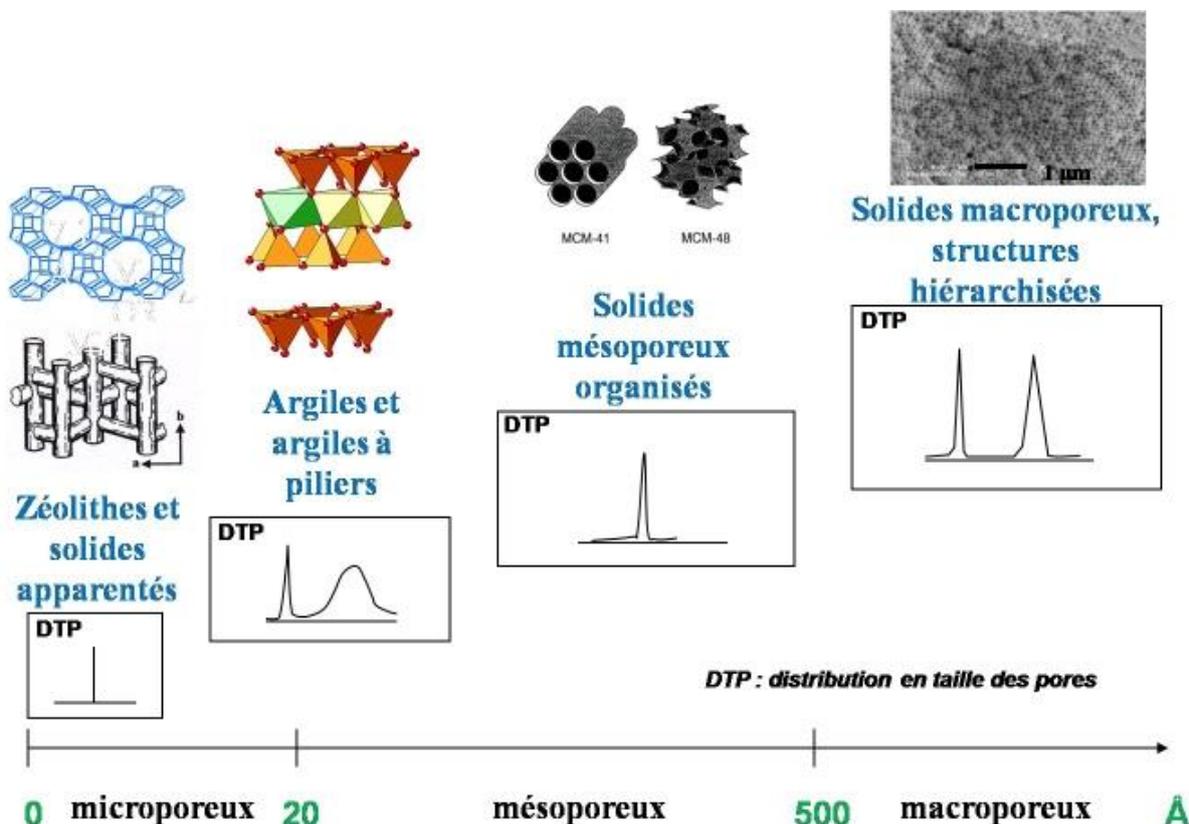


Figure I. 1 : Classification des matériaux poreux [6]

La caractéristique principale des matériaux mésoporeux est leur capacité à avoir une grande surface spécifique en raison de la présence de ces pores de taille régulière. Cette grande surface spécifique les rend très utiles dans diverses applications [7].

I.2.2. Évolution des familles de SMO

Les différentes familles de silices mésoporeuses partagent des caractéristiques intéressantes, telles qu'une surface spécifique remarquable, une structure poreuse organisée, et une aptitude à accueillir des atomes métalliques et des molécules organiques au sein du squelette inorganique de la silice [8]. Dans le domaine de la chimie des matériaux, de multiples familles de silices mésoporeuses organisées (SMO) ont été créées et étudiées au fil des années où chacune est caractérisée par des conditions de synthèse différentes et des réactifs spécifiques à chaque famille.

La toute première famille de silices mésoporeuses nommée MCM (Mobil Composition of Matter) a été élaborée en 1992 par la compagnie mobil Oil [9]. Cette famille de matériaux siliciques, élaborée à partir du tensioactif ionique bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB), regroupe diverses phases, notamment le matériau MCM-41 de structure hexagonale, le matériau MCM-48 caractérisée par une structure cubique, et le dernier de structure lamellaire MCM-50 (voir **Figure I. 2**). La découverte de la famille MCM a suscité un vif intérêt pour l'exploration de nouvelles silices mésoporeuses, suscitant un enthousiasme profond pour l'identification de matériaux similaires à l'aide d'une gamme variée d'agents structurants, parmi lesquels figurent en bonne place les tensioactifs et les copolymères à blocs amphiphiles.

Deux ans plus tard, l'équipe de recherche dirigée par Tanev a contribué à la famille des HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) [10], caractérisée par une structure hexagonale tel que la MCM-41 mais avec des parois plus épaisses et un domaine de diffraction des rayons X plus faible.

La famille MSU-n (Michigan State University), comprenant MSU-1, MSU-2, MSU-3, MSU-4, MSU-H, MSU-G, et MSU-F, ont été étudiés en profondeur en 1995 [11]. Ces SMO affichent une structure vermiculaire, obtenue grâce à des alcools gras polyéthoxylés dans un environnement neutre ou acide.

En 1995, une nouvelle méthode de synthèse des SMO a été introduite donnant naissance à la famille des SBA-n (Santa Barbara Amorphous) où Huo *et al.*[12] ont annoncé

la création des premiers types, à savoir, SBA-1 (structure cubique) ainsi que SBA-2 et SBA-3 (structure hexagonale).

A l'institut Coréen des sciences et de technologie en 1996, les KIT-n (Korean advanced Institute of science and Technology), tels que KIT-1 et KIT-6 avec des structures cubiques [13], ont été synthétisés en utilisant le tensioactif chlorure de cétyltriméthylammonium (CTAC) dans un environnement acide.

En 1998, des tensioactifs de type copolymère amphiphile à blocks non ioniques, sont utilisés dans un milieu de synthèse acide par l'équipe de recherche de Zhao [14] et donnent lieu à la phase SBA-11 de structure cubique, SBA-12 de structure hexagonale (voir **Figure I. 2**) et la phase SBA-14 de structure cubique, tandis que la phase SBA-15 de structure hexagonale est obtenue à partir de copolymère à blocs [15]. En l'an 2000, Sakamoto *et al.* ont aussi utilisé un copolymère à bloc comme tensioactif pour la création de la phase SBA-16 de structure cubique [16].

L'équipe de recherche dirigée par Yu [17] a exploré en 2000 la famille FDU (Fudan University), caractérisée par une structure cubique (voir **Figure I. 2**) et en utilisant un copolymère tribloc poly(oxyde d'éthylène)-poly(oxyde de butylène)-poly(oxyde d'éthylène) (EO₃₉BO₄₇EO₃₉) comme tensioactif dans un milieu acide.

Enfin, en 2001, la famille CMI (Chimie des Matériaux Inorganiques) dotée d'une structure hexagonale a été introduite par l'équipe de Blin *et al.* [18] en utilisant un tensioactif non-ioniqne de type polyoxyéthylène alkyl éther (Cm(EO)_n) dans un environnement acide.

La **Figure I. 2** [19] présente une classification schématique de diverses morphologies de certains matériaux mésoporeux. Cette classification met en évidence la diversité des structures et des architectures que peuvent adopter ces matériaux, en offrant ainsi un potentiel prometteur pour diverses applications en chimie des matériaux grâce aux caractéristiques uniques.

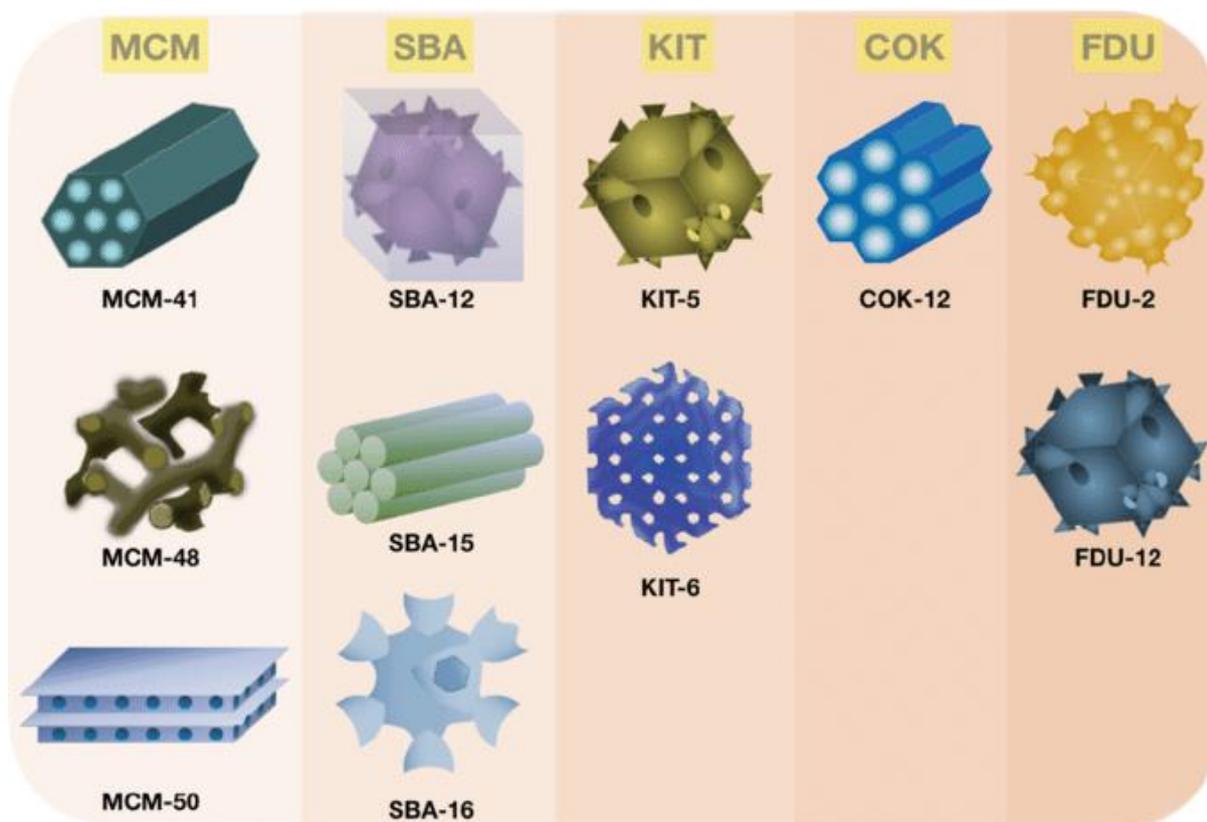


Figure I. 2 : Classification schématique de diverses morphologies de certains SMO [19]

I.2.3. Matériaux mésoporeux de type SBA-15 et SBA-16

La découverte des silices SBA-n à partir d'agents structurants non ioniques a marqué une avancée significative dans la conception de silices mésoporeuses, car elle a permis une modulation précise de la taille et de la forme des pores en utilisant diverses combinaisons de copolymères et différentes dimensions de blocs [20]. Dans ce contexte, SBA-15 et SBA-16 se distinguent en tant que membres éminents de cette famille des silices mésoporeuses SBA-n, attirant l'attention des chercheurs en raison de leurs propriétés structurales uniques et de leurs nombreuses applications polyvalentes dans divers domaines [21].

Depuis leur première synthèse, la SBA-15 [15] et la SBA-16 [16] ont été identifiés comme des matériaux mésoporeux présentant respectivement une symétrie bidimensionnelle hexagonale (P6mm) et cubique tridimensionnelle (Im3m). Ces deux types de matériaux (SBA-15 et SBA-16) offrent une surface spécifique considérable, un volume poreux substantiel caractérisé par une porosité organisée et régulière, ainsi que des pores spacieux. En outre, leur flexibilité en termes de fonctionnalisation organique et leurs performances

catalytiques variées ont suscité un intérêt accru pour ces matériaux au sein de la communauté scientifique [21].

1.2.3.1. Mécanisme de formation

La synthèse de la SBA-15 et de la SBA-16 est un processus complexe relevant du domaine de la chimie des matériaux. Ces matériaux mésoporeux sont obtenus par la méthode sol-gel, permettant la création de structures poreuses à l'échelle nanométrique avec une régularité remarquable [22]. Le mécanisme de formation de la SBA-15 et de la SBA-16 peut être décrit en plusieurs étapes clés (voir **Figure I. 3**).

Tout d'abord, une solution liquide est préparée, contenant des précurseurs de silice tels que le tétraéthylorthosilicate (TEOS) et un tensioactif structurant, généralement un copolymère à blocs amphiphiles tel que le Pluronic. Ensuite, le copolymère s'auto-assemble pour former des micelles inverses, caractérisées par un noyau hydrophobe et une coque hydrophile. Les précurseurs de silice subissent une hydrolyse en présence de ces micelles, créant ainsi des liaisons silice-silice et amorçant la formation d'une structure tridimensionnelle de silice autour des micelles, qui agissent comme des modèles pour la structure poreuse finale. Ensuite, le matériau subit un traitement thermique pour renforcer la structure mésoporeuse, assurant son ordre et sa stabilité. Des étapes de rinçage sont effectuées pour éliminer les impuretés, suivies d'un séchage pour obtenir le matériau sous forme de poudre. Pour obtenir la structure mésoporeuse définitive avec une certaine porosité libre, les micelles structurantes sont éliminées par calcination à haute température, laissant derrière elles une matrice de silice poreuse [23]. En résumé, ce mécanisme permet la création de matériaux présentant une régularité exceptionnelle à l'échelle nanométrique, ce qui les rend précieux pour de nombreuses applications dans divers domaines.

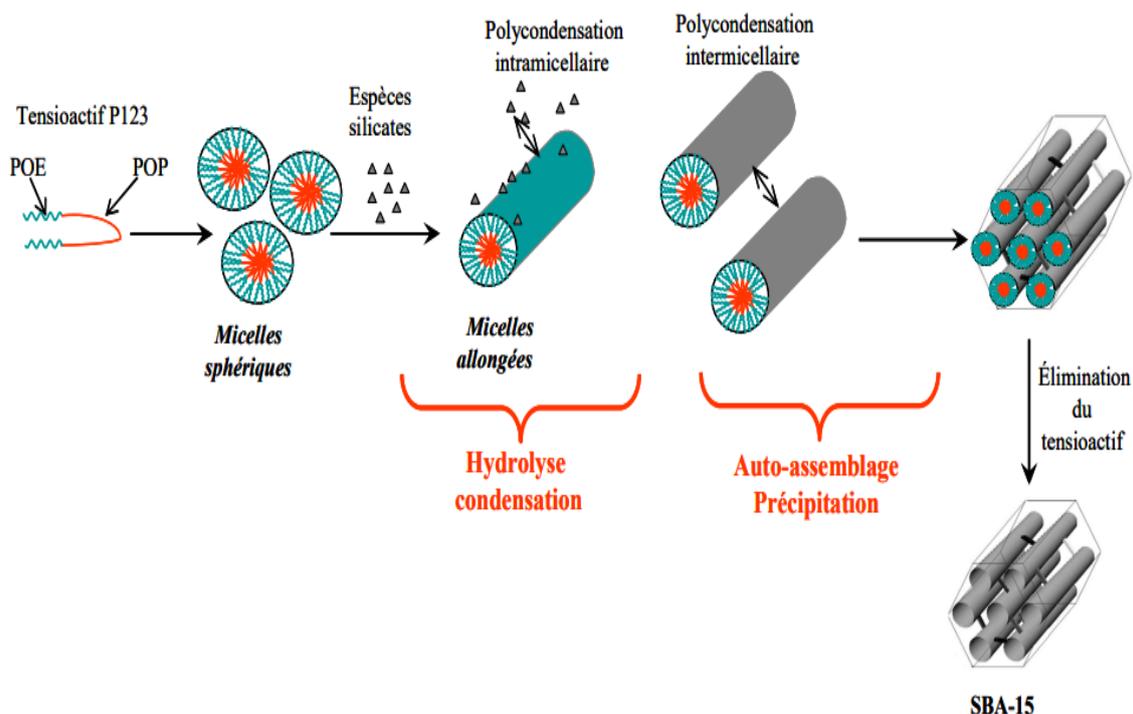


Figure I. 3 : Schéma du processus de formation de SMO de type SBA-15 [24]

I.2.3.2. Caractéristiques de SBA-15 et SBA-16

Ces deux matériaux de la famille des silices mésoporeuses SBA-n, ont attiré une grande attention de la part de la communauté scientifique en raison de leurs propriétés structurales et texturales distinctives et de leurs remarquables propriétés de surface [21], comme en témoigne le **Tableau I. 1** présentant quelques exemples des propriétés de ces deux matériaux, tels qu'ils sont cités dans la littérature.

La SBA-15 se caractérise par une structure mésoporeuse bidimensionnelle hexagonale, offrant des pores de grande taille avec des parois relativement épaisses. Cette particularité confère à la SBA-15 une stabilité thermique et hydrothermique appréciable, en plus de la flexibilité de moduler la taille des pores et la régularité de la structure [25].

D'un autre côté, la SBA-16 présente une structure mésoporeuse tridimensionnelle cubique, caractérisée par des pores disposés en une sorte de réseau de cages. Ce matériau se démarque par son volume poreux substantiel et une surface spécifique considérable, ainsi que par une méso-structure tridimensionnelle offrant une faible résistance à la diffusion [26].

Tableau I. 1 : Caractéristiques texturales comparatives de la SBA-15 et de la SBA-16

Type de SBA	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Diamètre des pores (nm)	Épaisseur des parois (nm)	Référence
SBA-15	626	1,001	6,9	3,1	[27]
	577	0,219	8	/	[28]
	898	0,41	7,48	6,19	[29]
	845	/	7,633	/	[30]
	897	0,69	6,6	/	[23]
	576	0,62	4	/	[31]
	581,5	1,06	7,01	/	[32]
	679	/	10	/	[33]
	885	1,09	8,5	2,5	[34]
	679	0,92	4,03	2,28	[35]
SBA-16	656	0,581	4,0	8,0	[27]
	/	/	9,987	/	[36]
	721	0,62	10,42	6,51	[29]
	708	0,79	3,63	/	[23]
	838	0,74	6,4	8,8	[37]
	525	0,575	/	/	[38]
	717	0,43	5,6	/	[39]
	1081	1,08	9,1	/	[40]
	996	0,77	3,4	6,6	[41]
	785	0,68	9,4	/	[42]

Ces caractéristiques font de la SBA-15 et la SBA-16 des candidats prometteurs pour une gamme étendue d'applications dans le domaine des nanomatériaux et de la science des matériaux avancés [43].

I.3. Nanoparticules

La communauté scientifique s'intéresse activement au monde nano, où les nanoparticules sont un élément clé. Les matériaux sont considérés comme des nanomatériaux lorsque leur taille ou l'une de leurs dimensions se situe dans la plage de 1 à 100 nanomètres sachant que $1 \text{ nm} = 1/1000 \text{ } \mu\text{m} = 10^{-9} \text{ m}$ [44-47]. Malgré cela, il reste difficile d'établir une définition du domaine nanométrique qui soit à la fois universelle et internationalement acceptée [48]. Dans ce contexte, la précision des termes joue un rôle essentiel où un tableau de définitions précises tel que celui fourni par Baig *et al.* [49] s'avère précieux pour éclaircir les notions fondamentales de ce domaine (voir **Tableau I. 2**).

Tableau I. 2 : Une description de divers termes associés aux nanomatériaux [49]

Terme	Description
Nanotechnologie	La nanotechnologie fait référence à la technologie à l'échelle nanométrique dans laquelle des matériaux, des dispositifs ou des systèmes sont développés en contrôlant la matière à l'échelle nanométrique afin de stimuler les propriétés uniques du matériau au niveau nanométrique.
Nanofabrication	La nanofabrication fait référence à la fabrication à l'échelle nanométrique et réalisée via des méthodes ascendantes ou descendantes.
À l'échelle nanométrique	Une échelle couvrant 1 à 100 nm.
Nanomatériau	Un matériau est appelé nanomatériau s'il possède au moins une dimension comprise entre 1 et 100 nm.
Nano-objet	Un nano-objet est un morceau de matériau discret comportant une, deux ou trois dimensions externes à l'échelle nanométrique.
Nanoparticule	Un objet ou une particule est appelé nanoparticule lorsque toutes ses dimensions se situent à l'échelle nanométrique.
Ratio d'aspect	Le rapport hauteur/largeur d'un nano-objet est défini comme le rapport entre la longueur du grand axe et la largeur du petit axe.
Nanosphère	Une nanosphère est une nanoparticule qui a un rapport d'aspect de 1, ce qui implique que ses dimensions sont presque uniformes dans les trois directions de l'espace.

Nanobâtonnet	Le terme nanobâtonnet est utilisé lorsque les axes les plus courts et les plus longs ont des longueurs différentes. Les nanobâtonnets ont une largeur comprise entre 1 et 100 nm et un rapport d'aspect supérieur à 1.
Nanofibre	Un nano-objet avec deux dimensions à l'échelle nanométrique et une troisième dimension nettement plus grande.
Nanofil	Les nanofils sont analogues aux nanotiges, mais avec un rapport d'aspect plus élevé.
Nanotube	C'est des nanofibres creuses.
Matériau nanostructuré	Il s'agit d'un terme utilisé pour désigner les matériaux comportant des éléments structuraux, des molécules, des cristallites ou des amas dont les dimensions sont comprises entre 1 et 100 nm.
Nanomatériau	Un matériau est appelé nanomatériau s'il possède au moins une dimension comprise entre 1 et 100 nm.
Nanomatériaux manufacturés	Les matériaux produits intentionnellement qui ont une ou plusieurs dimensions de l'ordre de 100 nm ou moins.
Nanocomposite	Les nanocomposites sont définis comme des matériaux à plusieurs composants avec plusieurs domaines de phases différents, dans lesquels au moins une des phases a au moins une dimension de l'ordre du nanomètre.

I.3.1. Définition des nanoparticules

Les nanoparticules sont définies par leur taille mesurées en nanomètres (nm) et le préfixe "nano-" représente une mesure équivalente au milliardième de millimètre soit environ 100 000 fois plus petit que le diamètre d'un cheveu (**Figure I. 4**) [50].

Ces nanoparticules (NPs) sont des entités extrêmement minuscules dont toutes leurs dimensions se situent entre 1 et 100 nm [51-55]. À cette échelle, les propriétés de ces particules peuvent différer considérablement de celles du matériau dont elles sont issues [56].

La dimension nanométrique confère aux nanoparticules des propriétés uniques qui ouvrent un large éventail de possibilités d'application dans divers domaines scientifiques et technologiques. Leur petite taille leur permet d'interagir avec la matière à une échelle atomique, offrant un large éventail de perspectives dans la conception de nouveaux matériaux aux propriétés améliorées. La recherche sur les nanoparticules joue donc un rôle clé dans le développement de technologies de pointe et de solutions innovantes pour répondre aux défis actuels et futurs.

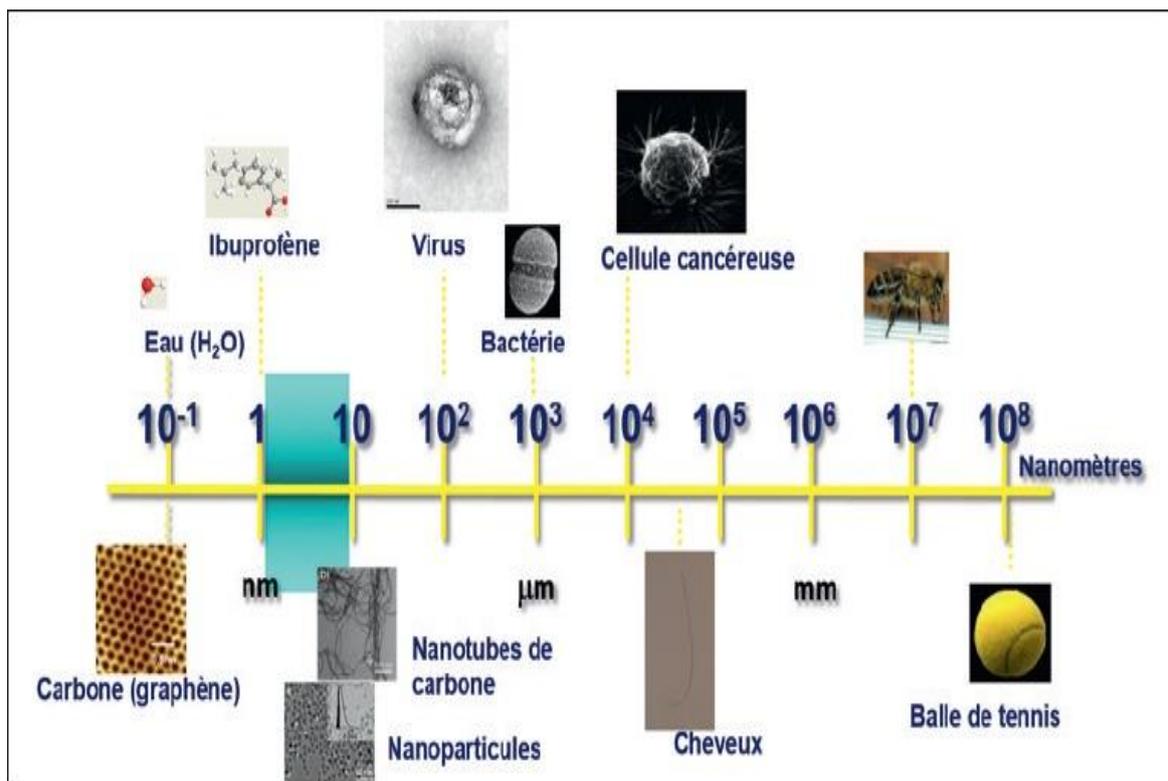


Figure I. 4 : Échelle de taille en nanomètres comparant les nanostructures à des objets plus communs [57]

I.3.2. Historique

Bien que les nanoparticules soient souvent perçues comme une découverte de la science moderne, leur histoire remonte en réalité à l'Antiquité. Elles ont toujours existé dans la nature, que ce soit sous forme de composés organiques ou inorganiques résultant des intempéries, des éruptions volcaniques, des incendies de forêts ou des processus microbiens [58]. De ce fait, la création de nanoparticules ne se limite pas à la recherche moderne et ne résulte pas exclusivement de la fabrication humaine, puisqu'elles se forment également dans des processus naturels et leurs propriétés ont été exploitées depuis des millénaires par la nature elle-même [55], bien avant que l'homme ne comprenne leur existence à une échelle nanométrique. Par exemple, les effets colorés observés dans certaines pierres précieuses sont dus aux propriétés des nanoparticules présentes dans leurs minéraux [59]. De même, les processus naturels de vulcanisation impliquent des nanoparticules de soufre, qui ont été utilisées bien avant que la science moderne ne découvre leur structure et leurs propriétés [60].

Ainsi, la recherche sur les nanoparticules s'appuie en partie sur l'observation de phénomènes naturels et sur la compréhension des mécanismes qui ont existé depuis des temps immémoriaux. En reconnaissant le rôle préexistant des nanoparticules dans la nature, la

science moderne peut s'inspirer de ces phénomènes pour créer de nouvelles technologies durables et respectueuses de l'environnement [61].

I.3.3. Classification des nanoparticules

Les nanoparticules peuvent être classées de différentes manières selon leurs propriétés physiques, leurs compositions chimiques et leurs applications. Dans la littérature scientifique, plusieurs approches de classification des nanoparticules ont été proposées. Parmi elles, on retrouve une classification basée sur la composition [51]. Une autre approche consiste à les classer en fonction de la morphologie [48], tandis qu'une approche supplémentaire les classe selon la dimension spatiale [62]. En outre, certains chercheurs optent pour une classification basée sur la spécificité des applications. Cette diversité de classifications reflète la grande variété de nanoparticules existantes et souligne l'importance d'une approche multidimensionnelle pour mieux comprendre et exploiter leurs potentiels exceptionnels dans de nombreux domaines de la science et de la technologie.

I.3.3.1. Classification selon la composition

La classification des nanoparticules selon leur composition est une façon de les organiser en fonction de leur type de matière. Elles peuvent être composées de différents types de matériaux, notamment : organiques, inorganiques et à base de carbone ou autres [51].

a. Nanoparticules organiques

Les nanoparticules organiques tels que les dendrimères, les liposomes et les micelles (voir **Figure I. 5**) sont principalement composées de molécules organiques comme les lipides, les polymères et les protéines. Elles sont largement utilisés dans le domaine biomédical car elles sont biodégradables, non toxiques, sensibles aux rayonnements thermiques et électromagnétiques, et certaines d'entre eux possèdent un noyau creux, ce qui les rend également appelées nanocapsules [51].

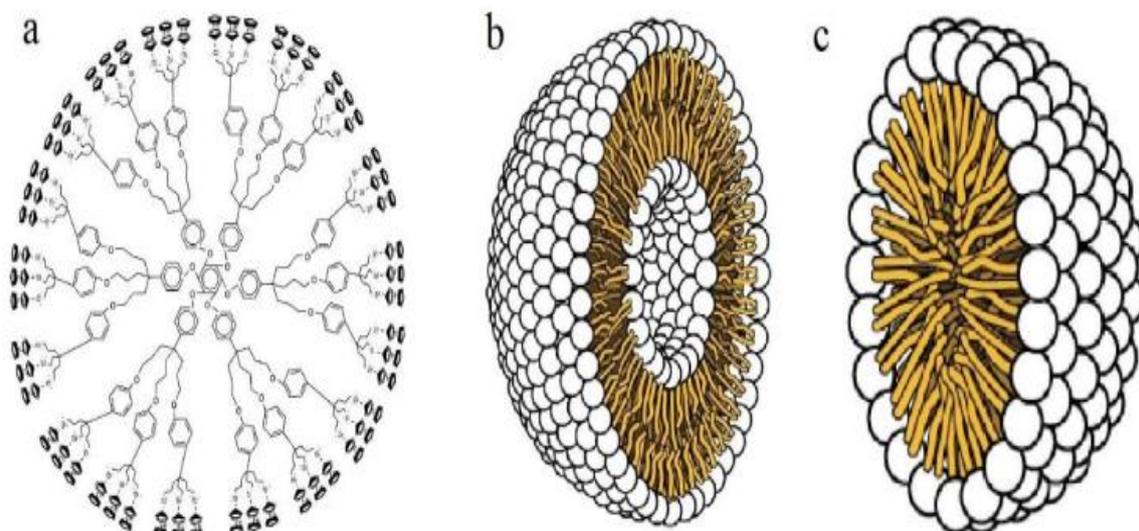


Figure I. 5 : Nanoparticules organiques : dendrimère (a), liposome (b) et micelle (c) [51]

b. Nanoparticules inorganiques

Les nanoparticules inorganiques comprennent les nanoparticules métalliques et les nanoparticules d'oxydes métalliques, voir quelque exemple sur **Figure I. 6**. Les nanoparticules métalliques sont synthétisées à partir de divers métaux tels que l'or, le fer, l'argent, le cuivre, le platine, le rhodium etc. Les nanoparticules d'oxydes métalliques sont créées en modifiant les nanoparticules métalliques. Ces nanoparticules présentent des caractéristiques uniques telles que de petites tailles et une grande réactivité aux facteurs environnementaux [51].

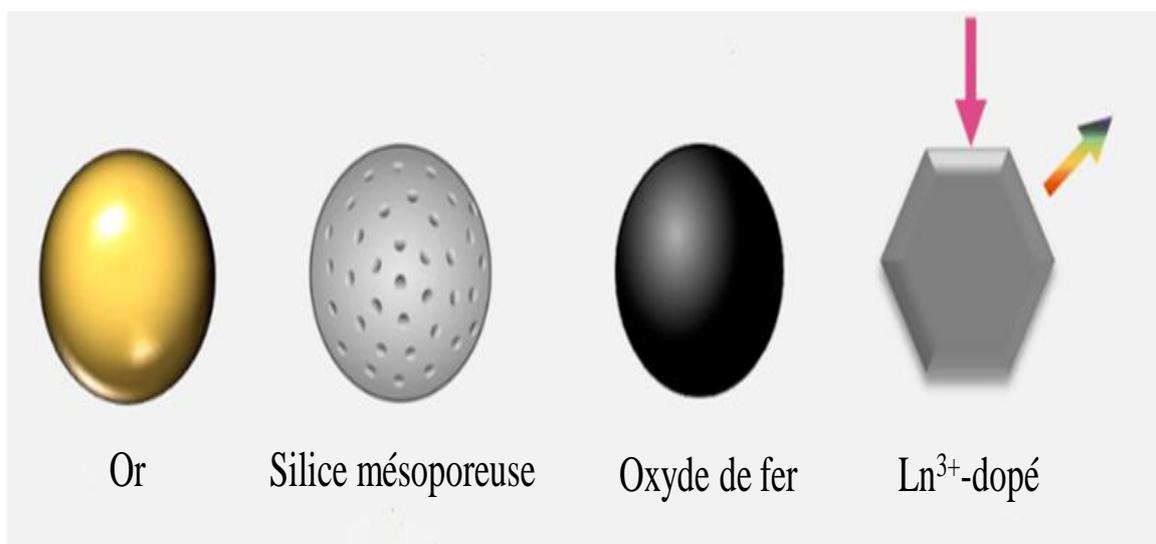


Figure I. 6 : Schémas de quelques nanoparticules inorganiques [63]

c. Nanoparticules à base de carbone

Les nanoparticules à base de carbone dites nanocarbone se déclinent en plusieurs catégories, notamment les fullerènes, le graphène, les nanotubes de carbone (CNT), les points de carbone et les nanodiamants (voir **Figure I. 7**) [51, 64]. Les fullerènes sont des molécules sphériques composées d'atomes de carbone. Le graphène, lui, forme un réseau bidimensionnel hexagonal de carbone. Les CNT sont des nanotubes creux composés de feuilles de graphène enroulées [51]. Les points de carbone sont des nano-amas de carbone amorphe (ou composés de petites structures cristallines) de tailles inférieures à 10 nm [64]. Enfin, les nanodiamants sont des nanoparticules de carbone à architecture octaédrique tronquée d'environ 2 à 8 nm de diamètre et peuvent fournir une large gamme de produits thérapeutiques, notamment de petites molécules, des protéines et des acides nucléiques [65].

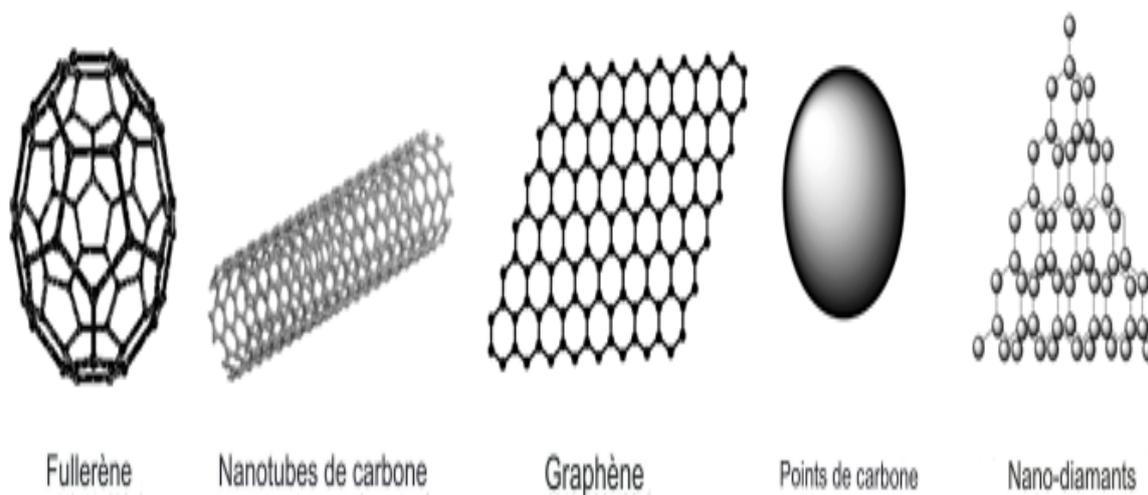


Figure I. 7 : Différents types de nanoparticules à base de carbone (nanocarbone) [64]

1.3.3.2. Classification selon la morphologie

La classification des nanoparticules selon leur morphologie est un outil important pour comprendre et exploiter les caractéristiques de ces matériaux car la morphologie d'une nanoparticule peut avoir un impact significatif sur ses propriétés tel que la surface spécifique. La **Figure I. 8** met en évidence la diversité morphologique qui peut être observée au sein des nanoparticules, offrant ainsi un aperçu de la multitude de formes que les nanoparticules peuvent prendre telles que l'hexagone, le nanobâtonnet, la nanocoque, la nanosphère, le nanocube et autres [48].

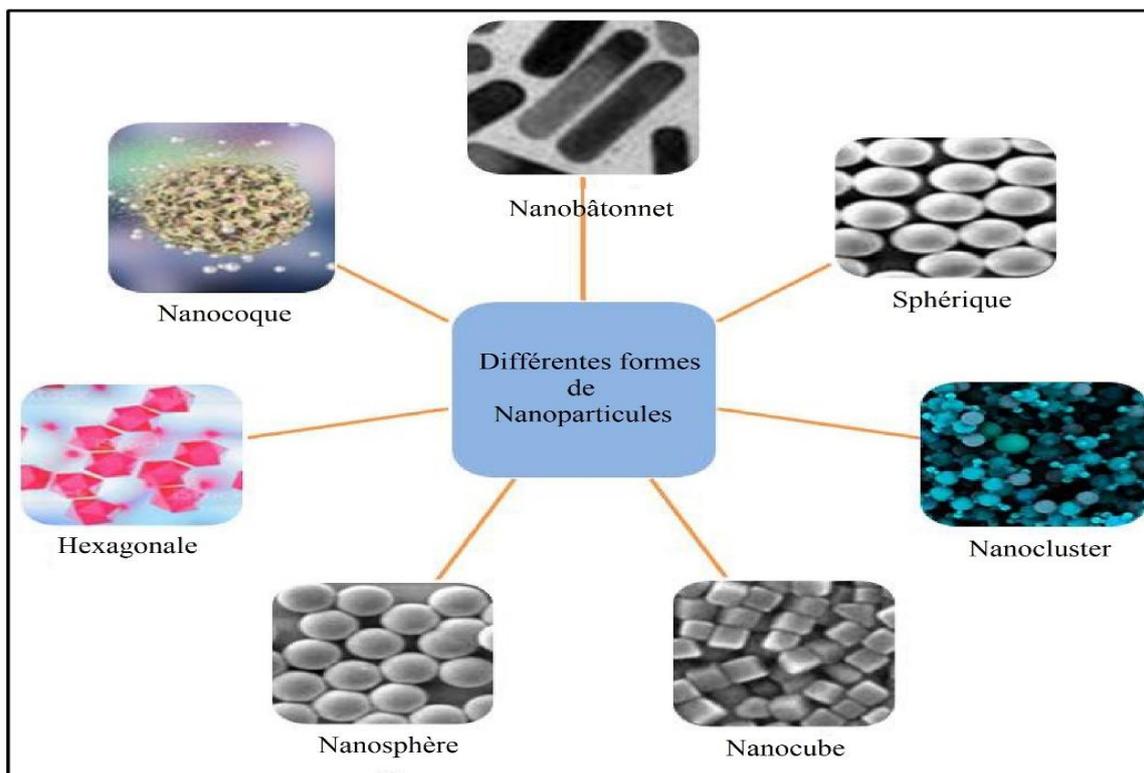


Figure I. 8 : Une variété morphologique représentant différentes formes de NPs [48]

a. Nanosphères

Ces nanoparticules se caractérisent par leur morphologie sphérique ou quasi-sphérique. Elles sont courantes dans divers matériaux, tels que les nanoparticules d'argent, d'or et de silice. Leur structure compacte et symétrique les rend stables et facilite leur synthèse, ce qui en fait des choix populaires pour de nombreuses applications [66].

b. Nanotubes

Les nanotubes sont des structures creuses sous forme de cylindres avec des diamètres nanométriques. Ils peuvent être composés de carbone (nanotubes de carbone) ou d'autres matériaux comme le dioxyde de titane. Les nanotubes de carbone sont particulièrement remarquables pour leur résistance mécanique exceptionnelle [67].

c. Nanobâtonnets

Les nanobâtonnets (ou nanotiges), sont des nanoparticules allongées qui présentent une morphologie semblable à un petit bâtonnet ou un cylindre. Ces structures nanoscopiques sont généralement composées de métaux nobles comme l'or [68].

d. Nanocubes

Les nanocubes sont des nanoparticules présentant une morphologie cubique. Leur structure cristalline distinctive avec des coins et des arêtes bien définis en fait des matériaux très prisés dans le domaine de la nanotechnologie. En raison de leur géométrie précise, les nanocubes sont d'une grande importance pour la fabrication de dispositifs électroniques, photoniques ou de capteurs efficaces [69].

e. Nanofils et nanofeuilles

Les nanofils sont des structures allongées, tandis que les nanofeuilles sont des structures plates et minces. Ces deux morphologies permettent d'obtenir des matériaux à très haute surface spécifique, utiles pour les applications de capteurs, de catalyseurs et de dispositifs électroniques miniaturisés [70].

1.3.3.3. Classification selon la dimension spatiale

La classification des nanoparticules selon leur dimension spatiale est un moyen de catégoriser ces structures en fonction de leur étendue dans l'espace. Elle permet de mieux comprendre les nanoparticules et les adaptés à des applications spécifiques, car chaque dimension offre des propriétés et des avantages uniques [71].

La **Figure I. 9** présente une classification schématique des nanoparticules selon la dimension spatiale : dimension zéro (0D), une dimension (1D), deux dimensions (2D) et trois dimensions (3D). Des exemples pour chaque dimension sont mentionnés aussi [62].

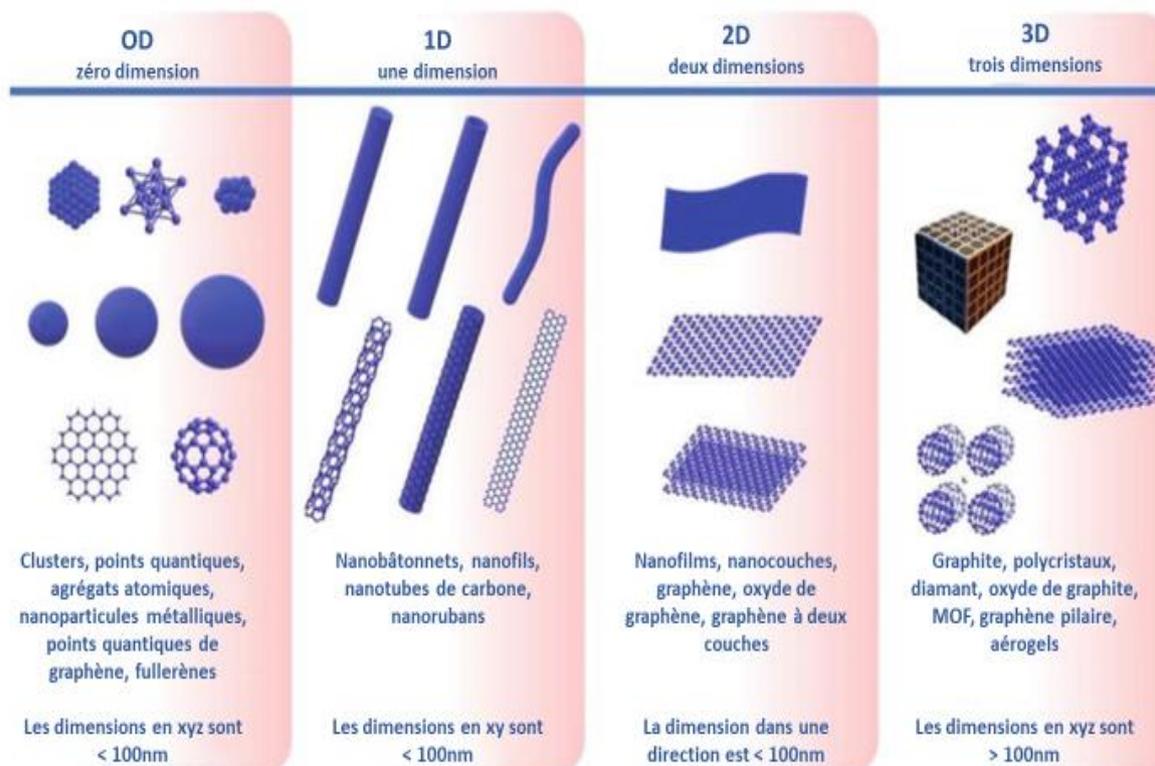


Figure I. 9 : Schéma de classification des nanoparticules selon la dimension spéciale (dimension zéro, une dimension, deux dimensions et trois dimensions) avec des exemples pour chaque dimension [62]

a. Nanoparticules de dimension zéro (0D)

Les nanoparticules (0D) sont des nanoparticules de dimension zéro, leurs dimensions sont toutes à l'échelle nanométrique, ce qui signifie qu'ils sont minuscules dans toutes les directions. Ces particules sont généralement de forme sphérique et utilisées dans des applications telles que l'administration de médicaments et la catalyse [72].

b. Nanoparticules unidimensionnelles (1D)

Les nanoparticules unidimensionnelles (1D) ont une taille macroscopique dans une dimension et une taille nanométrique dans les deux autres dimensions. Les exemples incluent les nanofils et les nanotiges. Ils sont utilisés dans l'électronique, les capteurs et comme éléments de base pour des structures plus complexes [73].

c. Nanoparticules bidimensionnelles (2D)

Les nanoparticules bidimensionnelles (2D) sont des nanomatériaux dont une dimension est à l'échelle nanométrique et les deux autres dimensions s'étendent sur une plus grande surface, formant une structure plate en forme de feuille. Le graphène est un exemple

bien connu. Ces matériaux trouvent des applications dans l'électronique, le stockage d'énergie et les revêtements [74].

d. Nanoparticules tridimensionnelles (3D)

Les nanoparticules tridimensionnelles (3D) sont des particules de forme cubique, octaédrique, ou autre où aucune dimension n'est à l'échelle nanométrique mais sont incluses quand même dans cette classification car leur construction est une architecture hiérarchique qui se développe dans toutes les directions à l'aide de nanostructures [75].

I.3.3.4. Classification selon l'utilisation

La classification des nanoparticules selon leur utilisation permet de regrouper ces nanostructures en fonction de leurs domaines d'applications à savoir, médical, environnemental, catalytique, électronique, stockage d'énergie ou autre [76]. Énumérons quelques exemples d'utilisations dans divers secteurs :

a. Nanoparticules en médecine

Les nanoparticules en médecine sont classées par exemple en fonction de leur capacité à délivrer des médicaments de manière ciblée vers des cellules ou des tissus spécifiques, le cas des cellules tumorales ou cancéreuses, minimisant ainsi les effets secondaires des traitements tout en améliorant leur efficacité [77].

b. Nanoparticules en électronique

Les nanoparticules semi-conductrices, telles que les nanofils, sont essentielles dans l'industrie électronique pour fabriquer des composants miniaturisés et améliorer les performances des dispositifs électroniques [78].

c. Nanoparticules en environnement

Les nanoparticules en environnement sont classées selon leur capacité à adsorber/absorber et ou à dégrader des polluants. Elles sont utilisées par exemple dans la purification de l'eau pour éliminer des contaminants tels que les métaux lourds, les composés organiques dangereux et les perturbateurs endocriniens [79-82].

d. Nanoparticules en catalyse

Dans le domaine de la catalyse, les nanoparticules métalliques sont classées en fonction de leurs propriétés catalytiques, leur forme et leur taille pouvant influencer considérablement leur activité [83].

I.3.4. Approches pour la synthèse des nanoparticules

La synthèse des nanoparticules repose sur deux approches distinctes : l'approche descendante, appelée "top-down" et l'approche ascendante, également connue sous le nom "bottom-up" (voir **Figure I. 10**).

L'approche descendante consiste à produire des nanoparticules à partir d'un matériau massif, en utilisant des procédés mécaniques tels que le broyage et le concassage. Bien que cette méthode soit facile à mettre en œuvre et économique, elle présente l'inconvénient de générer des imperfections structurelles, et les particules obtenues sont souvent poly-dispersés. Cela a conduit au développement d'autres techniques physico-chimiques, telles que l'électroérosion, pour pallier ces limitations. D'un autre côté, l'approche ascendante repose sur des procédés physico-chimiques de nucléation et de croissance, tels que les procédés par micro-ondes ou le dépôt chimique en phase vapeur à partir de petites molécules. Cette méthode offre un meilleur contrôle sur la distribution de taille des nanoparticules obtenues par rapport au broyage, ce qui la rend plus attrayante pour de nombreuses applications [49, 84].

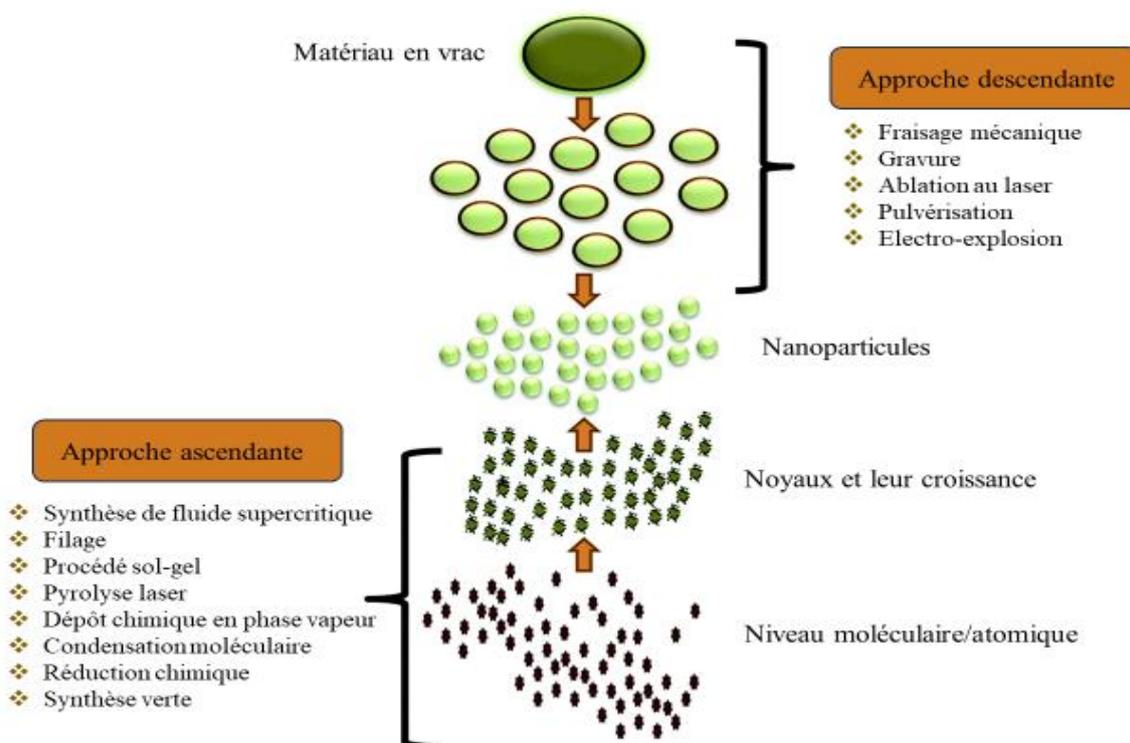


Figure I. 10 : Schéma représentant les voies de synthèse des nanoparticules [49]

I.3.5. Méthodes de synthèse des nanoparticules

La synthèse des nanoparticules est un domaine de recherche très important qui s'appuie sur une gamme diversifiée et complémentaire de méthodes de synthèse, à savoir

méthode chimique, méthode physique et méthode biologique [85]. Chacune de ces méthodes présente des avantages distincts ainsi que des limites en termes de contrôle de la taille, de la forme, de la distribution et de la stabilité des nanoparticules. De plus, il est essentiel de prendre en compte les aspects de sécurité et de réglementation lors de la synthèse et de l'utilisation de nanoparticules, car leur petite taille peut avoir des conséquences inattendues sur la santé et l'environnement.

1.3.5.1. Méthode chimique

La méthode chimique de synthèse des nanoparticules repose sur la maîtrise des réactions entre des précurseurs chimiques, généralement des sels métalliques, et d'autres réactifs, en ajustant des paramètres tels que la température, la concentration, le pH, et la pression [86]. Cette méthode permet un contrôle précis de la taille, de la forme, et de la composition des nanoparticules. Parmi les techniques utilisées, on trouve la méthode de précipitation chimique, dont on dissout les précurseurs chimiques dans un solvant approprié ce qui induit à une réaction chimique pour former des nanoparticules, tout en ajustant les conditions de synthèse pour avoir une taille et une forme bien appropriées [87]. La méthode sol-gel est aussi une technique qui repose sur la préparation de solutions colloïdales contenant des précurseurs chimiques, transformées en gels pour former des nanoparticules [88]. La méthode de réduction chimique consiste à réduire des précurseurs métalliques ou des sels à l'aide d'agents réducteurs tels que le borohydrure de sodium ou l'acide ascorbique, favorisant ainsi la création de nanoparticules métalliques de charge nulle [89]. La méthode de coprécipitation permet la précipitation simultanée de deux ou plusieurs précurseurs chimiques, ce qui offre la possibilité de créer des nanoparticules complexes sur le plan de la composition chimique ou de former des nanoparticules dites "cœur-coquille" [90]. Enfin, la méthode d'émulsion consiste en une dispersion de liquides non miscibles pour faciliter la formation de nanoparticules, en introduisant les précurseurs chimiques dans l'émulsion et en ajustant les conditions de réaction pour obtenir des nanoparticules aux caractéristiques spécifiques [91].

1.3.5.2. Méthode physique

La méthode physique de synthèse de nanoparticules exploite des processus physiques tels que la condensation de vapeurs, l'évaporation de matériaux cibles ou la réduction thermique de précurseurs solides [92]. Elle est couramment utilisée pour produire des

nanoparticules métalliques en contrôlant les conditions de déposition ou de condensation. Un exemple de cette méthode est l'ablation laser, où un laser pulsé arrache des atomes ou des molécules d'un matériau cible, générant ainsi des nanoparticules. De plus, la méthode de dépôt en phase vapeur implique la vaporisation des précurseurs chimiques qui réagissent pour former des nanoparticules à la surface d'un substrat [55].

1.3.5.3. Méthode biologique

La méthode biologique de synthèse de nanoparticules est une approche novatrice qui utilise des micro-organismes ou des biomolécules de diverses sources animales et végétales pour la production des nanoparticules à l'échelle nanométrique [27, 53, 93-106]. Cette approche, souvent désignée sous le terme de "biosynthèse" ou "synthèse verte", présentent plusieurs avantages, notamment leur respect de l'environnement.

Pour ce qui est de la source animale, plusieurs matériaux ont été utilisés avec succès dans la synthèse des nanoparticules [93-98]. Le chitosane, par exemple, est un polymère dérivé de la chitine présent dans les coquilles de crustacés, il a été employé pour stabiliser et encapsuler des nanoparticules métalliques [94]. Les os d'animaux, quant à eux, contiennent des protéines et des minéraux qui peuvent servir de précurseurs ou de stabilisateurs dans la formation de nanoparticules [95]. Les virus ont également été utilisés comme matrices pour synthétiser des nanoparticules de divers matériaux en modifiant génétiquement les virus pour qu'ils expriment des protéines de surface adaptées à cette fin [107]. De plus, une protéine dérivée du collagène animal, a été employée pour la synthèse de nanoparticules, en particulier pour des applications en médecine régénérative [108]. Enfin, certaines bactéries sont capables de réduire et de stabiliser des ions métalliques, ce qui permet la production de nanoparticules métalliques de manière écologique et contrôlée [96].

En ce qui concerne la source végétale, une variété impressionnante de matériaux a été explorée et déployée ces dernières années. Différents types de plantes, tels que le café, le thé, le citron, les olives et autres [27, 99-104] ont été utilisés sous forme de grains, feuilles et même racines pour extraire des composés bioactifs, tels que les polyphénols et les flavonoïdes, qui peuvent servir de réactifs pour la synthèse des nanoparticules. Ces extraits végétaux peuvent non seulement agir comme réducteurs, mais aussi comme stabilisateurs, permettant ainsi un contrôle précis de la taille et la forme des nanoparticules obtenues [109].

Cette diversité de sources animales et végétales confère à la méthode biologique une grande polyvalence et ouvre la voie à une multitude d'applications dans différents domaines.

I.3.6. Propriétés des nanoparticules

Les nanoparticules présentent un ensemble de caractéristiques et de propriétés uniques en raison de leur petite taille. Parmi ces propriétés, certaines sont d'ordre physique, tandis que d'autres sont d'ordre chimique [110].

I.3.6.1. Propriétés physiques

Les nanoparticules sur le plan des propriétés physiques offrent une grande surface spécifique permettant une interaction accrue avec d'autres matériaux [111], ainsi qu'une taille et une forme contrôlables grâce à des méthodes de synthèse adaptées à des applications spécifiques. Les nanoparticules peuvent également présenter des propriétés optiques telles que la plasmonique [112], des propriétés magnétiques utiles dans le stockage de données et l'imagerie médicale [113], ainsi qu'un comportement quantique exposant des propriétés électroniques [114], tandis que leur incorporation dans des matrices renforce les propriétés mécaniques [115], ce qui relève également de l'aspect physique.

I.3.6.2. Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques des nanoparticules sont marquées par leur grande réactivité de surface, résultant en une utilisation prépondérante dans des applications catalytiques, où elles agissent comme des catalyseurs efficaces pour accélérer diverses réactions chimiques [116]. De plus, ces nanoparticules sont essentielles en médecine, où elles sont employées pour le ciblage de médicaments et l'amélioration de l'imagerie diagnostique, tout en offrant un potentiel considérable en thérapie photothermique [117]. Enfin, elles permettent aussi une libération contrôlée de médicaments, garantissant des concentrations thérapeutiques stables et réduisant les doses requises, offrant ainsi un éventail de possibilités dans des domaines allant de la médecine à la catalyse, tout en contribuant aux avancées scientifiques et technologiques.

I.4. Domaines d'applications des nanoparticules

Les nanoparticules représentent une classe fascinante de matériaux à l'intersection de la chimie, de la nanotechnologie et de la science des matériaux. Au cours des dernières décennies, ces matériaux ont suscité un intérêt croissant au sein de la communauté scientifique et industrielle. Que ce soit dans le domaine médical, la catalyse, l'énergie ou l'environnement, leur polyvalence exceptionnelle et leur potentiel pour relever des défis

technologiques majeurs ont attiré l'attention [118]. Citons quelques exemples d'applications dans certains domaines.

I.4.1. Domaine médicale

- Les nanoparticules jouent un rôle significatif en médecine moderne, servant de vecteurs de médicaments, de véhicules pour la délivrance de gènes aux tumeurs et d'agents de contraste en imagerie médicale [77, 119].
- Les nanoparticules sont particulièrement efficaces en thérapie contre le cancer, notamment dans les systèmes de délivrance de médicaments pour le traitement de cette maladie [120, 121].
- Les nanoparticules ouvrent de nouvelles voies pour améliorer le traitement des maladies rénales, en particulier grâce à leur utilisation pour l'imagerie et la thérapie au fer, des progrès en laboratoire permettant d'explorer ces possibilités prometteuses [122].
- Les nanoparticules ont apporté une contribution à la résolution du problème mondial du COVID-19 en permettant une détection rapide et précise du virus SARS-CoV-2 afin de freiner sa propagation [123].
- Les nanoparticules intégrées dans des matériaux de support favorisent la régénération des tissus et des organes en libérant de manière contrôlée des facteurs de croissance et en servant de guides pour la croissance cellulaire [124, 125].
- Les nanoparticules peuvent être employées dans le traitement des maladies cardiovasculaires en ciblant les plaques d'athérosclérose, contribuant ainsi à leur réduction ou à leur élimination. De plus, elles peuvent être utilisées pour stimuler la cicatrisation après une intervention chirurgicale cardiovasculaire [126, 127].

I.4.2. Domaine environnemental

- Les nanoparticules offrent une solution prometteuse dans le domaine de la dépollution de l'eau, où elles sont intégrées dans des systèmes de filtration de pointe. Grâce à leur taille minuscule et à leur grande surface spécifique, ces nanoparticules peuvent être utilisées pour cibler et éliminer efficacement divers polluants présents dans l'eau tels que les métaux lourds et les contaminants organiques [79-82].

- Les nanoparticules sont intégrées dans des catalyseurs spécialement conçus pour éliminer les polluants gazeux tel que les composés organiques volatils (COV) provenant de sources variées. Plusieurs méthodes sont explorées offrant des solutions variées pour lutter contre la pollution atmosphérique et améliorer la qualité de l'air [128, 129].
- Les nanoparticules participent également à la lutte contre le réchauffement climatique en réduisant les émissions de gaz à effet de serre, notamment en étant utilisées pour la capture et le stockage du dioxyde de carbone (CO₂) émis par les centrales électriques, les usines et autres [130-132].
- Les nanoparticules jouent un rôle novateur dans la gestion des déchets. Elles sont intégrées dans les processus de traitement des déchets pour réduire leur toxicité et leur impact environnemental. De plus, en tant que sondes de détection, les nanoparticules fonctionnalisées permettent d'identifier avec précision la présence de contaminants dans les déchets, assurant ainsi un suivi minutieux de la qualité des déchets et des étapes de traitement [133, 134].

I.4.3. Domaine énergétique

- Les nanoparticules sont utilisées dans les systèmes de stockage de l'énergie pour augmenter la capacité et la durée de vie des batteries et des supercondensateurs. Leur petite taille et leur grande surface spécifique permettent d'améliorer la densité d'énergie et l'efficacité de stockage, ce qui est essentiel pour les technologies de stockage d'énergie [135, 136].
- Les nanoparticules sont utilisées pour améliorer l'efficacité énergétique en augmentant la capacité de matériaux et de dispositifs à convertir et à utiliser l'énergie de manière plus efficace. Par exemple, elles peuvent être intégrées dans des cellules solaires pour maximiser la capture de la lumière du soleil, augmentant ainsi la production d'électricité à partir de sources renouvelables [137, 138].
- Les nanoparticules sont utilisées dans l'éclairage LED (Light-emitting diodes) pour produire une lumière blanche brillante et économe en énergie. Leur taille permet de créer des sources lumineuses plus efficaces et durables, ce qui contribue à réduire la consommation d'énergie pour l'éclairage [139].

- Les nanoparticules métalliques sont utilisées dans le développement de sources d'énergie propre en servant de catalyseurs dans la production d'hydrogène à partir d'énergies renouvelables [140].

I.4.4. Domaine agricole

- Les nanoparticules peuvent être utilisées pour élaborer des formulations d'insecticides plus efficaces et sélectives pour lutter contre les vecteurs d'insectes nuisibles en permettant une libération contrôlée d'insecticide, augmentant ainsi son efficacité tout en réduisant leur impact sur l'environnement [141, 142].
- Les nanoparticules peuvent être appliquées pour améliorer la croissance saine des plantes. Elles peuvent favoriser la germination des graines, augmenter l'absorption des nutriments et améliorer la résistance aux stress environnementaux [104, 143, 144].
- Les nanoparticules peuvent être utilisées pour lutter contre les infections bactériennes dans les cultures agricoles. Elles sont conçues pour libérer des agents antibactériens de manière contrôlée, ciblant spécifiquement les agents pathogènes responsables de maladie végétale tout en préservant la santé des plantes [96, 145].
- Les nanoparticules peuvent être incorporées dans des emballages alimentaires pour prolonger la durée de conservation des produits agricoles, réduire les pertes post-récolte, et garantir que les consommateurs bénéficient de produits frais et de qualité. Cette technologie offre un potentiel considérable pour améliorer l'efficacité de la chaîne d'approvisionnement alimentaire tout en réduisant le gaspillage alimentaire [146-148].

I.4.5. Domaine de la catalyse

- Les nanoparticules sont employées en photocatalyse pour initier des réactions chimiques lorsqu'elles sont exposées à une source de lumière appropriée. Cette technologie est largement utilisée dans la décomposition des polluants organiques dans l'eau et l'air, la purification de l'eau potable, et même la production d'hydrogène en utilisant la lumière solaire comme source d'énergie [101, 149, 150].
- Les nanoparticules sont utilisées comme catalyseurs pour accélérer les réactions d'oxydation et de réduction impliquées dans la production d'électricité. L'efficacité

de ces processus dépend souvent de la conception des nanoparticules, de leur composition et de leur structure [151-154].

- Les nanoparticules métalliques sont couramment utilisées comme catalyseurs dans des réactions chimiques hétérogènes. Leur grande surface spécifique facilite la fixation des réactifs et la diffusion des produits, ce qui améliore l'efficacité de la catalyse. Cette approche est largement utilisée dans l'hydrogénation et la déshydrogénation, entre autres [155-157].
- Les nanoparticules agissent en tant que supports catalytiques pour favoriser l'adsorption des réactifs sur leur surface. Leur grande surface spécifique offre une multitude de sites actifs permettant l'attachement des réactifs, créant ainsi des conditions idéales pour les réactions chimiques [35, 80, 100, 158].
- Les nanoparticules sont utilisées dans des réactions de dégradation catalytique pour décomposer des substances organiques indésirables. Elles agissent en tant que catalyseurs pour accélérer la rupture des liaisons chimiques dans les molécules cibles, transformant ainsi ces composés en produits moins toxiques ou inoffensifs [159, 160].

I.5. Techniques d'analyses

Il existe de nombreuses méthodes de caractérisation qui peuvent être utilisés pour définir avec précision structure, forme, dimensions, composition, surface, fonctionnalité de surface, charge de surface, cristallinité des nanoparticules [161]. Toutefois, une caractérisation aussi exhaustive est souvent difficile à réaliser au sein d'un seul laboratoire, principalement en raison du coût élevé lié à l'utilisation de techniques très avancées. Par conséquent, dans la plupart des cas, seule la nature, la dimension, la répartition en dimension et la concentration des nanoparticules sont mesurées [162]. Il existe diverses méthodes permettant d'obtenir ces informations, aucune n'étant universelle, mais plutôt complémentaire, citons parmi eux celles utilisées dans ce travail.

I.5.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique essentielle pour la caractérisation des matériaux et des nanoparticules en raison de son potentiel à fournir des informations détaillées sur la structure cristalline, la taille de cristallite et l'orientation [163, 164]. La détermination de la structure cristalline permet de comprendre comment les atomes sont

arrangés dans la matrice, ce qui est fondamental pour avoir une prédiction sur les propriétés physiques et chimiques. La taille de cristallite, quant à elle, donne un aperçu précis de la taille moyenne des domaines cristallins à l'intérieur de la matrice, ce qui peut avoir un impact significatif sur la réactivité, la stabilité et les performances dans diverses applications. Enfin, l'analyse de l'orientation cristallographique permet de mieux appréhender la façon dont les nanoparticules s'agencent et interagissent au sein d'un matériau [164], ce qui est crucial pour la conception de matériaux nanostructurés personnalisés pour des applications spécifiques.

I.5.2. Diffusion des Rayons X aux Petits Angles (SAXS)

La technique de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) est une méthode puissante pour caractériser la morphologie de certains matériaux nanostructurés [165]. Elle se distingue par son caractère non destructif, ce qui signifie qu'elle ne perturbe pas l'intégrité des échantillons pendant l'analyse [84]. Cependant, l'efficacité de la SAXS dépend de plusieurs facteurs. Tout d'abord, son utilisation requiert parfois une source de rayons X synchrotron, une infrastructure coûteuse et complexe à mettre en place [165]. De plus, pour obtenir des résultats fiables, il est généralement nécessaire d'avoir une concentration particulière relativement élevée dans l'échantillon [84], ce qui peut être une contrainte dans certaines situations. Son potentiel pour caractériser des échantillons sans les altérer en fait toutefois une méthode très prisée dans le domaine de la nanotechnologie et de la recherche des matériaux avancés.

I.5.3. Adsorption/désorption d'Azote à l'État Solide (BET)

L'adsorption/désorption d'azote à 77 K, également connue sous le nom de méthode BET (de Brunauer, Emmett, et Teller), est une technique fondamentale pour caractériser les matériaux et les nanoparticules. Elle permet de mesurer la surface spécifique en enregistrant l'adsorption d'azote à différentes pressions [166]. Cette surface spécifique joue un rôle crucial dans l'évaluation de l'efficacité de ces matériaux dans diverses applications, de la catalyse à l'adsorption et à la libération de molécules [167]. Par conséquent, la méthode BET est essentielle pour comprendre et optimiser les propriétés de surface, favorisant ainsi une compréhension approfondie de leur réactivité chimique [168].

I.5.4. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique essentielle pour caractériser les matériaux synthétisés. Elle repose sur la mesure de la variation de poids d'un échantillon en fonction de la température, ce qui permet de déterminer la stabilité thermique [169]. Cette méthode joue un rôle crucial dans la détection d'impuretés volatiles, d'où la compréhension des transitions de phase, et dans la garantie de la qualité des matériaux synthétisés. De plus, l'ATG révèle des informations sur la composition chimique du matériau en détectant des étapes de décomposition thermique spécifiques de manière quantitative, ce qui peut confirmer la présence de certains composants ou évaluer la pureté des échantillons [170]. Elle est donc indispensable pour la manipulation, le stockage et l'utilisation des nanomatériaux, notamment dans des applications à haute température [169].

I.5.5. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est un outil polyvalent pour la caractérisation des matériaux synthétisés. Elle permet d'étudier la composition chimique et les liaisons chimiques présentes. En mesurant l'interaction des molécules avec les rayonnements infrarouges, l'IRTF identifie les groupements fonctionnels à la surface du matériau, facilitant ainsi la compréhension de leur réactivité chimique [171, 172]. Elle révèle également les liaisons chimiques présentes, permettant de déterminer la structure moléculaire et la cristallinité des nanoparticules. De plus, l'IRTF offre des informations sur la présence d'éléments spécifiques. En outre, cette technique est non destructive, ce qui signifie qu'elle peut être utilisée pour analyser les matériaux sans altérer leur intégrité [173].

I.5.6. Microscopie Électronique à Transmission (MET)

Pendant de nombreuses années, les scientifiques ont eu recours aux techniques de microscopie électronique en particulier la microscopie électronique à transmission (MET) pour évaluer les dimensions des nanoparticules. La MET permet une observation détaillée de la structure interne des échantillons [163]. C'est une méthode précieuse car elle fournit des images visuelles des nanoparticules, reflétant essentiellement le diamètre projeté des particules. Les dimensions sont déterminées à partir des images, et une analyse statistique assistée par un logiciel de traitement d'image permet d'accéder à la distribution des tailles de particules [162]. En fin de compte, la MET est une technique essentielle car elle offre des

informations précises sur la morphologie des nanoparticules et demeure une méthode de référence.

I.5.7. Spectrométrie de Dispersion d'Énergie des Rayons X (EDX)

L'analyse aux rayons X à dispersion d'énergie (EDX) est une technique fréquemment utilisée dans la caractérisation des nanoparticules par le biais du microscope électronique permettant la détermination de la composition chimique des nanoparticules [162], confirmant ainsi la présence d'éléments spécifiques. Cette méthode repose sur l'activation des nanoparticules à l'aide d'un spectrophotomètre à rayons X EDS, un composant courant des microscopes électroniques modernes. L'EDX offre plusieurs avantages majeurs, tels que la détection des éléments chimiques dans les nanoparticules et la mesure de leur concentration. Il est possible de réaliser une analyse élémentaire précise après avoir calibré le système avec des conditions instrumentales optimales, fournissant ainsi des informations détaillées sur la composition élémentaire des nanoparticules [163], ce qui revêt une importance cruciale dans la caractérisation de ces matériaux à l'échelle nanométrique.

I.5.8. Spectrométrie de Plasma à Couplage Inductif (ICP)

L'analyse par ICP (spectrométrie de masse à plasma induit par haute fréquence) permet de mesurer la concentration des particules en solution. Cette approche consiste à détecter et quantifier les particules individuellement, les distinguant ainsi clairement du bruit de fond. Pour ce faire, il est impératif de diluer l'échantillon de manière appropriée [162], afin d'éviter que plusieurs particules ne soient analysées simultanément, ce qui fausserait les résultats. Il convient de noter que cette méthode repose sur une hypothèse importante : elle suppose que toutes les particules ont une forme sphérique [162]. Cette supposition peut influencer les résultats, car les nanoparticules peuvent avoir des formes et des géométries différentes, ce qui peut entraîner une certaine marge d'erreur dans l'analyse. Néanmoins, l'ICP reste une approche puissante pour l'analyse des nanoparticules, offrant une sensibilité et une précision considérables dans la caractérisation de leur composition.

I.5.9. Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-Vis)

La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis) à l'état solide est une technique polyvalente qui fournit des informations cruciales sur les nanoparticules. Elle permet, dans un premier temps, de caractériser la composition chimique des échantillons en identifiant les

éléments présents et en fournissant des données sur leur orientation spatiale. De plus, elle permet d'évaluer les dimensions des nanoparticules en mesurant les propriétés optiques liées à leur taille, notamment le décalage de longueur d'onde [174]. Cependant, il convient de noter que la spectroscopie UV-Vis peut être sensible à la contamination des miroirs de l'appareil, ce qui peut introduire des erreurs dans les mesures. De plus, pour obtenir des données précises, il est souvent nécessaire d'établir des courbes d'étalonnage spécifiques pour chaque matériau à analyser. Cette étape requiert du temps et des efforts supplémentaires, ce qui peut prolonger la durée de l'acquisition des données [84].

I.6. Conclusion

Avant de débiter les travaux expérimentaux de cette thèse, une revue bibliographique a été menée afin d'acquérir une compréhension brève et solide des matériaux mésoporeux et des nanoparticules de manière générale. Ce domaine de recherche en plein essor présente un potentiel considérable pour révolutionner de nombreux domaines d'applications. De nouveaux développements sont en cours pour améliorer ses propriétés et ses polyvalences.

Ce chapitre nous a permis de plonger profondément dans le monde fascinant des matériaux mésoporeux et des nanoparticules, révélant leur potentiel transformateur dans de multiples domaines. La compréhension approfondie des concepts et des caractéristiques présentés dans ce chapitre servira de fondation solide pour la réalisation des objectifs expérimentaux de cette thèse de doctorat.

Dans les chapitres à venir, nous aborderons la synthèse de nouvelles nanoparticules en utilisant des réactifs biologiques, leur caractérisation approfondie et leurs applications environnementale et catalytique seront exposées.

I.7. Références bibliographiques

- [1] K. Miyazaki and N. Islam, "Nanotechnology systems of innovation—An analysis of industry and academia research activities," *Technovation*, vol. 27, pp. 661-675, 2007/11/01/ 2007.
- [2] M. Nasrollahzadeh, S. M. Sajadi, M. Sajjadi, and Z. Issaabadi, "Chapter 1 - An Introduction to Nanotechnology," in *Interface Science and Technology*. vol. 28, M. Nasrollahzadeh, S. M. Sajadi, M. Sajjadi, Z. Issaabadi, and M. Atarod, Eds., ed: Elsevier, 2019, pp. 1-27.
- [3] K. Ariga, A. Vinu, Y. Yamauchi, Q. Ji, and J. P. Hill, "Nanoarchitectonics for Mesoporous Materials," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 85, pp. 1-32, 2012/01/15 2011.
- [4] R. K. Kankala, Y.-H. Han, J. Na, C.-H. Lee, Z. Sun, S.-B. Wang, *et al.*, "Nanoarchitected Structure and Surface Biofunctionality of Mesoporous Silica Nanoparticles," *Advanced Materials*, vol. 32, p. 1907035, 2020/06/01 2020.
- [5] K. S. W. Sing, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional)," vol. 54, pp. 2201-2218, 1982.
- [6] R. Ouargli-Saker, "Synthèse et fonctionnalisation de matériaux mésoporeux de type SBA. Application dans l'adsorption de métaux lourds et l'ozonolyse de polluants organiques," Doctorat, Génie des matériaux, Université des Sciences et de la Technologie D'Oran Mohamed BOUDIAF 2015.
- [7] M. Faraji and Y. Yamini, "5 - Application of magnetic nanomaterials in food analysis," in *Magnetic Nanomaterials in Analytical Chemistry*, M. Ahmadi, A. Afkhami, and T. Madrakian, Eds., ed: Elsevier, 2021, pp. 87-120.
- [8] M. Ulfa, C. N. Anggreani, and N. A. Sholeha, "Fine-tuning mesoporous silica properties by a dual-template ratio as TiO₂ support for dye photodegradation booster," *Heliyon*, vol. 9, p. e16275, 2023/06/01/ 2023.
- [9] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism," *Nature*, vol. 359, pp. 710-712, 1992/10/01 1992.
- [10] P. T. Tanev, M. Chibwe, and T. J. Pinnavaia, "Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds," *Nature*, vol. 368, pp. 321-323, 1994/03/01 1994.
- [11] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, and T. J. Pinnavaia, "Templating of Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants," *Science*, vol. 269, pp. 1242-1244, 1995/09/01 1995.
- [12] Q. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, and G. D. Stucky, "Mesostructure Design with Gemini Surfactants: Supercage Formation in a Three-Dimensional Hexagonal Array," *Science*, vol. 268, pp. 1324-1327, 1995/06/02 1995.
- [13] R. Kishor and A. K. Ghoshal, "Understanding the hydrothermal, thermal, mechanical and hydrolytic stability of mesoporous KIT-6: A comprehensive study," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 242, pp. 127-135, 2017/04/01/ 2017.

- [14] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, "Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 120, pp. 6024-6036, 1998.
- [15] D. Zhao, "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores," *Science*, vol. 279, pp. 548-552, 1998.
- [16] Y. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D. Y. Zhao, J. M. Kim, G. Stucky, *et al.*, "Direct imaging of the pores and cages of three-dimensional mesoporous materials," *Nature*, vol. 408, pp. 449-453, 2000/11/01 2000.
- [17] C. Yu, Y. Yu, and D. Zhao, "Highly ordered large caged cubic mesoporous silica structures templated by triblock PEO-PBO-PEO copolymer," *Chemical Communications*, pp. 575-576, 2000.
- [18] J. L. Blin, A. Léonard, and B. L. Su, "Well-Ordered Spherical Mesoporous Materials CMI-1 Synthesized via an Assembly of Decaoxyethylene Cetyl Ether and TMOS," *Chemistry of Materials*, vol. 13, pp. 3542-3553, 2001/10/01 2001.
- [19] E. Rastegari, Y.-J. Hsiao, W.-Y. Lai, Y.-H. Lai, T.-C. Yang, S.-J. Chen, *et al.* (2021, An Update on Mesoporous Silica Nanoparticle Applications in Nanomedicine. *Pharmaceutics* 13(7).
- [20] F. Kleitz, T.-W. Kim, and R. Ryoo, "Design of mesoporous silica at low acid concentrations in triblock copolymer-butanol-water systems," *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 26, pp. 1653-1668, 2005.
- [21] J. A. S. Costa, R. A. de Jesus, D. O. Santos, J. B. Neris, R. T. Figueiredo, and C. M. Paranhos, "Synthesis, functionalization, and environmental application of silica-based mesoporous materials of the M41S and SBA-n families: A review," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, p. 105259, 2021/06/01/ 2021.
- [22] P. Verma, Y. Kuwahara, K. Mori, R. Raja, and H. Yamashita, "Functionalized mesoporous SBA-15 silica: recent trends and catalytic applications," *Nanoscale*, vol. 12, pp. 11333-11363, 2020.
- [23] R. Ouargli, R. Hamacha, N. Benharrats, A. Boos, and A. Bengueddach, " β -diketone functionalized SBA-15 and SBA-16 for rapid liquid-solid extraction of copper," *Journal of Porous Materials*, vol. 22, pp. 511-520, 2015.
- [24] T. Benamor, "Synthèse et caractérisation de silices mésoporeuses hydrophobes à porosité contrôlée," Université de Haute Alsace-Mulhouse, 2011.
- [25] V. K. Tomer, P. V. Adhyapak, S. Duhan, and I. S. Mulla, "Humidity sensing properties of Ag-loaded mesoporous silica SBA-15 nanocomposites prepared via hydrothermal process," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 197, pp. 140-147, 2014/10/01/ 2014.
- [26] M. A. Ballem, J. M. Córdoba, and M. Odén, "Influence of synthesis temperature on morphology of SBA-16 mesoporous materials with a three-dimensional pore system," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 129, pp. 106-111, 2010/04/01/ 2010.
- [27] K. N. E. H. Sekkal, R. Ouargli-Saker, A. K. Lachachi, M. Zekkari, A.-P. Beltrao-Nunes, L. Michelin, *et al.*, "Effect of copper dispersion on SBA-15 and SBA-16 affinity towards carbon dioxide—an approach through thermal programmed desorption," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 23, p. 154, 2021/07/31 2021.

- [28] R. Ouargli, N. Bouazizi, M. Khelil, S. Nousir, R. Benslama, S. Ammar, *et al.*, "SBA-15-supported iron nanoparticles with improved optical properties, conductance and capacitance," *Chemical Physics Letters*, vol. 673, pp. 30-37, 2017.
- [29] R. Ouargli, S. Larouk, I. Terrab, R. Hamacha, N. Benharrats, A. Bengheddach, *et al.*, "Intrinsic Activity of SBA-like Silica in the Catalytic Ozonation of Organic Pollutants," *Ozone: Science & Engineering*, vol. 38, pp. 48-61, 2015.
- [30] N. Bouazizi, S. Louhichi, R. Ouargli, R. Bargougui, J. Vieillard, F. L. Derf, *et al.*, "CuO-loaded SBA-15@ZnO with improved electrical properties and affinity towards hydrogen," *Applied Surface Science*, vol. 404, pp. 146-153, 2017/05/15/ 2017.
- [31] J. A. Medina Cervantes, J. N. Díaz de León, S. Fuentes Moyado, and G. Alonso-Núñez, "Influence of precursor compounds on the structural and catalytic properties of CoNiMo/SBA-15 catalysts used in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene," *Molecular Catalysis*, vol. 547, p. 113399, 2023/08/01/ 2023.
- [32] H. A. Khan, M. Abou-Daher, A.-L. S. de Freitas, J. Subburaj, O. E. I. Tall, and A. Farooq, "Performance studies of Pt, Pd and PtPd supported on SBA-15 for wet CO and hydrocarbon oxidation," *Catalysis Today*, vol. 426, p. 114370, 2024/01/15/ 2024.
- [33] Y. Qu, Y. Chen, Y. Ye, P. Xu, and J. Sun, "Supercritical CO₂ assisted synthesis of SBA-15 supported amino acid ionic liquid for CO₂ cycloaddition under cocatalyst/metal/solvent-free conditions," *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 66, p. 102294, 2022/12/01/ 2022.
- [34] N. S. Ali, Z. T. Alismaeel, H. S. Majdi, H. G. Salih, M. A. Abdulrahman, N. M. Cata Saady, *et al.*, "Modification of SBA-15 mesoporous silica as an active heterogeneous catalyst for the hydroisomerization and hydrocracking of n-heptane," *Heliyon*, vol. 8, p. e09737, 2022/06/01/ 2022.
- [35] S. Maryam Hafezian, P. Biparva, A. Bekhradnia, and S. Naser Azizi, "Amine and thiol functionalization of SBA-15 nanoparticles for highly efficient adsorption of sulfuraphane," *Advanced Powder Technology*, vol. 32, pp. 779-790, 2021/03/01/ 2021.
- [36] R. Ouargli-Saker, N. Bouazizi, B. Boukoussa, D. Barrimo, A. Paola-Nunes-Beltrao, and A. Azzouz, "Metal-loaded SBA-16-like silica - Correlation between basicity and affinity towards hydrogen," *Applied Surface Science*, vol. 411, pp. 476-486, 2017.
- [37] S. Pichaikaran, S. Kotteswaran, M. K. Francis, P. B. Bhargav, W. Bo, N. Ahmed, *et al.*, "IrO₂/Co₃O₄ supported mesoporous SBA-16: An efficient electro-catalyst for oxygen evolution reaction," *Molecular Catalysis*, vol. 547, p. 113383, 2023/08/01/ 2023.
- [38] H. Torabi, H. Eshghi, S. S. E. Ghodsinia, and P. Sanati-Tirgan, "Design and synthesis of ZnGlu MOF/SBA-16 nanocomposite, and its performance as an environmentally friendly nanocomposite for solvent-free chemical fixation of CO₂ to epoxides for high-yield synthesis of cyclic carbonates," *Molecular Catalysis*, vol. 550, p. 113552, 2023/11/01/ 2023.
- [39] B. Yu, R. Shi, X. Chen, Y. Zhang, J. Hu, and S. Khan, "Gelatin-coated indomethacin drug-loaded SBA-16 silica-based composites: pH-responsive slow-release performance," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 150, p. 110469, 2023/04/01/ 2023.
- [40] Z. A. AlDhawi, N. A. Alomair, H. Kochkar, and C. G. Revathy, "One pot synthesis of chromium incorporated SBA-16 under acid medium-Application in the selective

- oxidation of benzyl alcohol derivatives," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 15, p. 103861, 2022/07/01/ 2022.
- [41] C. Sun, K. Świrk Da Costa, Y. Wang, L. Li, M. Fabbiani, V. Hulea, *et al.*, "Unraveling catalytic properties by yttrium promotion on mesoporous SBA-16 supported nickel catalysts towards CO₂ methanation," *Fuel*, vol. 317, p. 122829, 2022/06/01/ 2022.
- [42] S. Umasankar, P. Tamizhdurai, P. Santhana krishnan, S. Narayanan, V. L. Mangesh, and K. Shanthi, "Effect of copper on NiCu bimetallic catalyst supported on SBA-16 for the catalytic hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-dimethylfuran," *Biomass and Bioenergy*, vol. 143, p. 105868, 2020/12/01/ 2020.
- [43] M. Esperanza Adrover, M. Pedrera, M. Bonne, B. Lebeau, V. Bucalá, and L. Gallo, "Synthesis and characterization of mesoporous SBA-15 and SBA-16 as carriers to improve albendazole dissolution rate," *Saudi Pharmaceutical Journal*, vol. 28, pp. 15-24, 2020/01/01/ 2020.
- [44] M. Ghosal, A. K. Ch, and A. K. Chakraborty, "Studying the effects of Polymeric nanomaterial additions in Cement composites " *Advanced Materials & Applications*, vol. App 1 (2018), pp. 0-35, 2018.
- [45] J. Pelleg, "What Are Nanomaterials and Why the Interest in It," in *Mechanical Properties of Nanomaterials*, ed: Springer, 2021, pp. 1-5.
- [46] A. Azzouz, K. Y. Goud, N. Raza, E. Ballesteros, S.-E. Lee, J. Hong, *et al.*, "Nanomaterial-based electrochemical sensors for the detection of neurochemicals in biological matrices," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 110, pp. 15-34, 2019.
- [47] S. Sasidharan, S. Raj, S. Sonawane, S. Sonawane, D. Pinjari, A. Pandit, *et al.*, "Nanomaterial synthesis: chemical and biological route and applications," in *Nanomaterials synthesis*, ed: Elsevier, 2019, pp. 27-51.
- [48] P. B. Chouke, T. Shrirame, A. K. Potbhare, A. Mondal, A. R. Chaudhary, S. Mondal, *et al.*, "Bioinspired metal/metal oxide nanoparticles: A road map to potential applications," *Materials Today Advances*, vol. 16, p. 100314, 2022/12/01/ 2022.
- [49] N. Baig, I. Kammakakam, and W. Falath, "Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges," *Materials Advances*, vol. 2, pp. 1821-1871, 2021.
- [50] J.-L. Pautrat, *Demain le nanomonde : Voyage au coeur du minuscule*: Fayard, 2002.
- [51] S. Anu Mary Ealia and M. P. Saravanakumar, "A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 263, p. 032019, 2017/11/01 2017.
- [52] I. Khan, K. Saeed, and I. Khan, "Nanoparticles: Properties, applications and toxicities," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 12, pp. 908-931, 2019/11/01/ 2019.
- [53] S. L. Rasmiya Begum and N. U. Jayawardana, "Green synthesized metal nanoparticles as an ecofriendly measure for plant growth stimulation and disease resistance," *Plant Nano Biology*, vol. 3, p. 100028, 2023/02/01/ 2023.
- [54] K. Walbrück, F. Kuellmer, S. Witzleben, and K. Guenther, "Synthesis and Characterization of PVP-Stabilized Palladium Nanoparticles by XRD, SAXS, SP-ICP-MS, and SEM," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2019, p. 4758108, 2019/04/17 2019.

- [55] D. Sannino, "Types and Classification of Nanomaterials," in *Nanotechnology: Trends and Future Applications*, M. B. Tahir, M. Rafique, and M. Sagir, Eds., ed Singapore: Springer Singapore, 2021, pp. 15-38.
- [56] N. Strambeanu, L. Demetrovici, D. Dragos, and M. Lungu, "Nanoparticles: Definition, Classification and General Physical Properties," in *Nanoparticles' Promises and Risks: Characterization, Manipulation, and Potential Hazards to Humanity and the Environment*, M. Lungu, A. Neculae, M. Bunoiu, and C. Biris, Eds., ed Cham: Springer International Publishing, 2015, pp. 3-8.
- [57] F. J. Heiligtag and M. Niederberger, "The fascinating world of nanoparticle research," *Materials Today*, vol. 16, pp. 262-271, 2013/07/01/ 2013.
- [58] C. Buzea and I. Pacheco, "Nanomaterial and Nanoparticle: Origin and Activity," in *Nanoscience and Plant–Soil Systems*, M. Ghorbanpour, K. Manika, and A. Varma, Eds., ed Cham: Springer International Publishing, 2017, pp. 71-112.
- [59] R. Kapoor, "Some observations on the metal-based preparations in Indian systems of medicine," 2010.
- [60] Y. Zhang, R. S. Glass, K. Char, and J. Pyun, "Recent advances in the polymerization of elemental sulphur, inverse vulcanization and methods to obtain functional Chalcogenide Hybrid Inorganic/Organic Polymers (CHIPs)," *Polymer Chemistry*, vol. 10, pp. 4078-4105, 2019.
- [61] S. Griffin, M. I. Masood, M. J. Nasim, M. Sarfraz, A. P. Ebokaiwe, K.-H. Schäfer, *et al.* (2018, Natural Nanoparticles: A Particular Matter Inspired by Nature. *Antioxidants* 7(1).
- [62] G.-B. María Luisa, I. R. J. Sandra, G.-H. Apsahara, E. N. S. Zandra, E.-G. Ismailia Leilani, and A. Jeannete Ramírez, "Low Dimensional Nanostructures: Measurement and Remediation Technologies Applied to Trace Heavy Metals in Water," in *Trace Metals in the Environment*, M.-T. Mario Alfonso, S.-N. Hugo, and S. Agnieszka, Eds., ed Rijeka: IntechOpen, 2020, p. Ch. 9.
- [63] A. M. Díez-Pascual. (2022, Inorganic-Nanoparticle Modified Polymers. *Polymers* 14(10).
- [64] Z. Liu and X.-J. Liang, "Nano-Carbons as Theranostics," *Theranostics*, vol. 2, pp. 235-237, 2012.
- [65] M. Gaur, C. Misra, A. B. Yadav, S. Swaroop, F. Ó. Maolmhuaidh, M. Bechelany, *et al.* (2021, Biomedical Applications of Carbon Nanomaterials: Fullerenes, Quantum Dots, Nanotubes, Nanofibers, and Graphene. *Materials* 14(20).
- [66] N. Li, P. Zhao, and D. Astruc, "Anisotropic Gold Nanoparticles: Synthesis, Properties, Applications, and Toxicity," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 53, pp. 1756-1789, 2014/02/10 2014.
- [67] N. Anzar, R. Hasan, M. Tyagi, N. Yadav, and J. Narang, "Carbon nanotube - A review on Synthesis, Properties and plethora of applications in the field of biomedical science," *Sensors International*, vol. 1, p. 100003, 2020/01/01/ 2020.
- [68] M. Kim, J.-H. Lee, and J.-M. Nam, "Plasmonic Photothermal Nanoparticles for Biomedical Applications," *Advanced Science*, vol. 6, p. 1900471, 2019/09/01 2019.

- [69] T. K. Sau, A. L. Rogach, F. Jäckel, T. A. Klar, and J. Feldmann, "Properties and Applications of Colloidal Nonspherical Noble Metal Nanoparticles," *Advanced Materials*, vol. 22, pp. 1805-1825, 2010/04/22 2010.
- [70] K. Yu, X. Pan, G. Zhang, X. Liao, X. Zhou, M. Yan, *et al.*, "Nanowires in Energy Storage Devices: Structures, Synthesis, and Applications," *Advanced Energy Materials*, vol. 8, p. 1802369, 2018/11/01 2018.
- [71] K. Angrej and K. Vipin. Review on the Structure and Optical Properties of Nanoparticles [Online].
- [72] Z. Wang, T. Hu, R. Liang, and M. Wei, "Application of Zero-Dimensional Nanomaterials in Biosensing," *Frontiers in Chemistry*, vol. 8, 2020-April-17 2020.
- [73] B. Weintraub, Z. Zhou, Y. Li, and Y. Deng, "Solution synthesis of one-dimensional ZnO nanomaterials and their applications," *Nanoscale*, vol. 2, pp. 1573-1587, 2010.
- [74] T. Govindaraju and M. B. Avinash, "Two-dimensional nanoarchitectonics: organic and hybrid materials," *Nanoscale*, vol. 4, pp. 6102-6117, 2012.
- [75] Y. Tian, J. R. Lhermitte, L. Bai, T. Vo, H. L. Xin, H. Li, *et al.*, "Ordered three-dimensional nanomaterials using DNA-prescribed and valence-controlled material voxels," *Nature Materials*, vol. 19, pp. 789-796, 2020/07/01 2020.
- [76] P. I. Dolez, "Chapter 1.1 - Nanomaterials Definitions, Classifications, and Applications," in *Nanoengineering*, P. I. Dolez, Ed., ed Amsterdam: Elsevier, 2015, pp. 3-40.
- [77] B. S. Sekhon and S. R. Kamboj, "Inorganic nanomedicine—Part 2," *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, vol. 6, pp. 612-618, 2010/10/01/ 2010.
- [78] N. Hossain, M. H. Mobarak, M. A. Mimona, M. A. Islam, A. Hossain, F. T. Zohura, *et al.*, "Advances and significances of nanoparticles in semiconductor applications – A review," *Results in Engineering*, vol. 19, p. 101347, 2023/09/01/ 2023.
- [79] F. Albertini, T. Ribeiro, S. Alves, C. Baleizão, and J. P. S. Farinha, "Boron-chelating membranes based in hybrid mesoporous silica nanoparticles for water purification," *Materials & Design*, vol. 141, pp. 407-413, 2018/03/05/ 2018.
- [80] L. Lv, H. Liu, Q. Li, Y. Wang, Y. Zhang, and J. Liu, "Effective adsorption of Pb(II) from wastewater using facile enclosed pyrolysis strategy for defect-rich lignite-based carbon-coated zero-valent iron," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 169, p. 105823, 2023/01/01/ 2023.
- [81] A. Ganta, G. Divyapriya, and I. M. Nambi, "In situ growing of zero-valent aluminium nanoparticles for the concurrent hydrogen production and chromium removal from artificial wastewater," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 11, p. 110096, 2023/06/01/ 2023.
- [82] S. Guo, M. Chen, L. You, Y. Wei, C. Cai, Q. Wei, *et al.*, "3D printed hierarchically porous zero-valent copper for efficient pollutant degradation through peroxymonosulfate activation," *Separation and Purification Technology*, vol. 305, p. 122437, 2023/01/15/ 2023.
- [83] L. M. Rossi, J. L. Fiorio, M. A. S. Garcia, and C. P. Ferraz, "The role and fate of capping ligands in colloiddally prepared metal nanoparticle catalysts," *Dalton Transactions*, vol. 47, pp. 5889-5915, 2018.

- [84] A. Arnould, "Characterization of nanoparticles in sensitive media : Application to organic and metallic nanoparticles
Caractérisation de nanoparticules en milieux complexes : Applications à des nanoparticules organiques et métalliques," Université Grenoble Alpes, 2018.
- [85] S. Iravani, H. Korbekandi, S. V. Mirmohammadi, and B. Zolfaghari, "Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods," 2014.
- [86] S. Kaabipour and S. Hemmati, "A review on the green and sustainable synthesis of silver nanoparticles and one-dimensional silver nanostructures," *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 12, pp. 102-136, // 2021.
- [87] J. Pecher and S. Mecking, "Nanoparticles of Conjugated Polymers," *Chemical Reviews*, vol. 110, pp. 6260-6279, 2010/10/13 2010.
- [88] D. Bokov, A. Turki Jalil, S. Chupradit, W. Suksatan, M. Javed Ansari, I. H. Shewael, *et al.*, "Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2021, p. 5102014, 2021/12/24 2021.
- [89] N. R. Jana, L. Gearheart, and C. J. Murphy, "Evidence for Seed-Mediated Nucleation in the Chemical Reduction of Gold Salts to Gold Nanoparticles," *Chemistry of Materials*, vol. 13, pp. 2313-2322, 2001/07/01 2001.
- [90] A. López-Ortega, M. Estrader, G. Salazar-Alvarez, A. G. Roca, and J. Nogués, "Applications of exchange coupled bi-magnetic hard/soft and soft/hard magnetic core/shell nanoparticles," *Physics Reports*, vol. 553, pp. 1-32, 2015/02/01/ 2015.
- [91] C.-X. Zhao, L. He, S. Z. Qiao, and A. P. J. Middelberg, "Nanoparticle synthesis in microreactors," *Chemical Engineering Science*, vol. 66, pp. 1463-1479, 2011/04/01/ 2011.
- [92] K. Mohanapandian, S. S. P. Kamala, P. Periasamy, N. S. Priya, B. Selvakumar, and K. Senthilkannan, "Cu²⁺ substituted Cr₂O₃ nanostructures prepared by microwave-assisted method: an investigation of its structural, morphological, optical, and dielectric properties," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 99, pp. 546-556, 2021/09/01 2021.
- [93] J.-J. Zhang, M.-M. Gu, T.-T. Zheng, and J.-J. Zhu, "Synthesis of Gelatin-Stabilized Gold Nanoparticles and Assembly of Carboxylic Single-Walled Carbon Nanotubes/Au Composites for Cytosensing and Drug Uptake," *Analytical Chemistry*, vol. 81, pp. 6641-6648, 2009/08/15 2009.
- [94] S. Hajji, R. B. S.-B. Salem, M. Hamdi, K. Jellouli, W. Ayadi, M. Nasri, *et al.*, "Nanocomposite films based on chitosan–poly(vinyl alcohol) and silver nanoparticles with high antibacterial and antioxidant activities," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 111, pp. 112-121, 2017/10/01/ 2017.
- [95] R. M. J. A. S. B. Ahmad, "Ecofriendly Synthesis of Biscoumarin Derivatives Catalyzed by Thiourea Dioxide -Modified Magnetic Animal Bone Meal Nanoparticles as Catalyst in Water," *Jordan Journal of Chemistry (JJC)*, vol. 13, pp. 123-131, 06/01 2018.
- [96] A. Hossain, X. Hong, E. Ibrahim, B. Li, G. Sun, Y. Meng, *et al.*, "Green Synthesis of Silver Nanoparticles with Culture Supernatant of a Bacterium *Pseudomonas rhodesiae* and Their Antibacterial Activity against Soft Rot Pathogen *Dickeya dadantii*. LID - 10.3390/molecules24122303 [doi] LID - 2303," 2019.

- [97] S. Safat, F. Buazar, S. Albukhaty, and S. Matroodi, "Enhanced sunlight photocatalytic activity and biosafety of marine-driven synthesized cerium oxide nanoparticles," *Scientific Reports*, vol. 11, p. 14734, 2021/07/19 2021.
- [98] N. H. Rezazadeh, F. Buazar, and S. Matroodi, "Synergistic effects of combinatorial chitosan and polyphenol biomolecules on enhanced antibacterial activity of biofunctionalized silver nanoparticles," *Scientific Reports*, vol. 10, p. 19615, 2020/11/12 2020.
- [99] S. Abel, J. L. Tesfaye, R. Shanmugam, L. P. Dwarampudi, G. Lamessa, N. Nagaprasad, *et al.*, "Green Synthesis and Characterizations of Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticles Using Aqueous Leaf Extracts of Coffee (*Coffea arabica*) and Its Application in Environmental Toxicity Reduction," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2021, p. 3413350, 2021/08/18 2021.
- [100] E. A. Essien, D. Kavaz, and M. M. Solomon, "Olive leaves extract mediated zero-valent iron nanoparticles: synthesis, characterization, and assessment as adsorbent for nickel (II) ions in aqueous medium," *Chemical Engineering Communications*, vol. 205, pp. 1568-1582, 2018/11/02 2018.
- [101] N. Nazar, I. Bibi, S. Kamal, M. Iqbal, S. Nouren, K. Jilani, *et al.*, "Cu nanoparticles synthesis using biological molecule of P. granatum seeds extract as reducing and capping agent: Growth mechanism and photo-catalytic activity," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 106, pp. 1203-1210, 2018/01/01/ 2018.
- [102] H.-W. Chien, C.-J. Kuo, L.-H. Kao, G.-Y. Lin, and P.-Y. Chen, "Polysaccharidic spent coffee grounds for silver nanoparticle immobilization as a green and highly efficient biocide," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 140, pp. 168-176, 2019/11/01/ 2019.
- [103] A. Hossain, Y. Abdallah, M. A. Ali, M. M. Masum, B. Li, G. Sun, *et al.* (2019, Lemon-Fruit-Based Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles and Titanium Dioxide Nanoparticles against Soft Rot Bacterial Pathogen *Dickeya dadantii*. *Biomolecules* 9(12).
- [104] H. Kausar, A. A.-O. Mehmood, R. T. Khan, K. S. Ahmad, S. Hussain, F. Nawaz, *et al.*, "Green synthesis and characterization of copper nanoparticles for investigating their effect on germination and growth of wheat," 2022.
- [105] K. Vijayaraghavan and T. Ashokkumar, "Plant-mediated biosynthesis of metallic nanoparticles: A review of literature, factors affecting synthesis, characterization techniques and applications," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 5, pp. 4866-4883, 2017/10/01/ 2017.
- [106] Y. Baspinar, M. Üstündas, O. Bayraktar, and C. Sezgin, "Curcumin and piperine loaded zein-chitosan nanoparticles: Development and in-vitro characterisation," *Saudi Pharmaceutical Journal*, vol. 26, pp. 323-334, 2018/03/01/ 2018.
- [107] X. Dang, H. Yi, M.-H. Ham, J. Qi, D. S. Yun, R. Ladewski, *et al.*, "Virus-templated self-assembled single-walled carbon nanotubes for highly efficient electron collection in photovoltaic devices," *Nature Nanotechnology*, vol. 6, pp. 377-384, 2011/06/01 2011.
- [108] A. V. Samrot, T. C. Sean, T. Kudaiyappan, U. Bisyarah, A. Mirarmandi, E. Faradjeva, *et al.*, "Production, characterization and application of nanocarriers made of polysaccharides, proteins, bio-polyesters and other biopolymers: A review,"

- International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 165, pp. 3088-3105, 2020/12/15/ 2020.
- [109] S. Ying, Z. Guan, P. C. Ofoegbu, P. Clubb, C. Rico, F. He, *et al.*, "Green synthesis of nanoparticles: Current developments and limitations," *Environmental Technology & Innovation*, vol. 26, p. 102336, 2022/05/01/ 2022.
- [110] A. Sukhanova, S. Bozrova, P. Sokolov, M. Berestovoy, A. Karaulov, and I. Nabiev, "Dependence of Nanoparticle Toxicity on Their Physical and Chemical Properties," *Nanoscale Research Letters*, vol. 13, p. 44, 2018/02/07 2018.
- [111] R. J. White, R. Luque, V. L. Budarin, J. H. Clark, and D. J. Macquarrie, "Supported metal nanoparticles on porous materials. Methods and applications," *Chemical Society Reviews*, vol. 38, pp. 481-494, 2009.
- [112] M. B. Ross, C. A. Mirkin, and G. C. Schatz, "Optical Properties of One-, Two-, and Three-Dimensional Arrays of Plasmonic Nanostructures," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, pp. 816-830, 2016/01/21 2016.
- [113] P. W. Goodwill, E. U. Saritas, L. R. Croft, T. N. Kim, K. M. Krishnan, D. V. Schaffer, *et al.*, "X-Space MPI: Magnetic Nanoparticles for Safe Medical Imaging," *Advanced Materials*, vol. 24, pp. 3870-3877, 2012/07/24 2012.
- [114] Y. Bekenstein, K. Vinokurov, U. Banin, and O. Millo, "Electronic properties of hybrid Cu₂S/Ru semiconductor/metallic-cage nanoparticles," *Nanotechnology*, vol. 23, p. 505710, 2012/11/29 2012.
- [115] U. Dubey, S. Kesarwani, and R. K. Verma, "Incorporation of graphene nanoplatelets/hydroxyapatite in PMMA bone cement for characterization and enhanced mechanical properties of biopolymer composites," *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 36, pp. 1978-2008, 2023/05/01 2022.
- [116] A. B. Grommet, M. Feller, and R. Klajn, "Chemical reactivity under nanoconfinement," *Nature Nanotechnology*, vol. 15, pp. 256-271, 2020/04/01 2020.
- [117] L. Wu, J. Zhang, and W. Watanabe, "Physical and chemical stability of drug nanoparticles," *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 63, pp. 456-469, 2011/05/30/ 2011.
- [118] Z. Li, J. C. Barnes, A. Bosoy, J. F. Stoddart, and J. I. Zink, "Mesoporous silica nanoparticles in biomedical applications," *Chemical Society Reviews*, vol. 41, pp. 2590-2605, 2012.
- [119] F. Tang, L. Li, and D. Chen, "Mesoporous Silica Nanoparticles: Synthesis, Biocompatibility and Drug Delivery," *Advanced Materials*, vol. 24, pp. 1504-1534, 2012/03/22 2012.
- [120] A. Aghebati-Maleki, S. Dolati, M. Ahmadi, A. Baghbanzhadeh, M. Asadi, A. Fotouhi, *et al.*, "Nanoparticles and cancer therapy: Perspectives for application of nanoparticles in the treatment of cancers," *Journal of Cellular Physiology*, vol. 235, pp. 1962-1972, 2020/03/01 2020.
- [121] N. Ahmed, H. Fessi, and A. Elaissari, "Theranostic applications of nanoparticles in cancer," *Drug Discovery Today*, vol. 17, pp. 928-934, 2012/09/01/ 2012.
- [122] C. Brede and V. Labhasetwar, "Applications of Nanoparticles in the Detection and Treatment of Kidney Diseases," *Advances in Chronic Kidney Disease*, vol. 20, pp. 454-465, 2013/11/01/ 2013.

- [123] S. Fiodorova, E. Diug, N. Ciobanu, D. Guranda, C. Ciobanu, and M. Anton, "Nanoparticule magnetice în detectarea virusului SARS-CoV-2," *Conferința științifică anuală " Cercetarea în biomedicină și sănătate: calitate, excelență și performanță"*, 20-22 octombrie 2021, 2021.
- [124] T. A. Singh, A. Sharma, N. Tejwan, N. Ghosh, J. Das, and P. C. Sil, "A state of the art review on the synthesis, antibacterial, antioxidant, antidiabetic and tissue regeneration activities of zinc oxide nanoparticles," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 295, p. 102495, 2021/09/01/ 2021.
- [125] S.-C. Kim, S.-Y. Heo, G.-W. Oh, P. Chandika, W. S. Park, I.-W. Choi, *et al.*, "Hierarchically structured phycocyanin-loaded micro/nanofibrous membrane for guided bone regeneration," *Materials Today Communications*, vol. 36, p. 106852, 2023/08/01/ 2023.
- [126] D. K. Wang, M. Rahimi, and C. S. Filgueira, "Nanotechnology applications for cardiovascular disease treatment: Current and future perspectives," *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, vol. 34, p. 102387, 2021/06/01/ 2021.
- [127] L. Li, Y. Zeng, and G. Liu, "Metal-based nanoparticles for cardiovascular disease diagnosis and therapy," *Particuology*, vol. 72, pp. 94-111, 2023/01/01/ 2023.
- [128] Y. Guo, M. Wen, G. Li, and T. An, "Recent advances in VOC elimination by catalytic oxidation technology onto various nanoparticles catalysts: a critical review," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 281, p. 119447, 2021/02/01/ 2021.
- [129] H.-S. Kim, H.-J. Kim, J.-H. Kim, J.-H. Kim, S.-H. Kang, J.-H. Ryu, *et al.* (2022, Noble-Metal-Based Catalytic Oxidation Technology Trends for Volatile Organic Compound (VOC) Removal. *Catalysts* 12(1).
- [130] I. M. S. Anekwe, E. K. Tetteh, S. Akpasi, S. J. Atuman, E. K. Armah, and Y. M. Isa, "Chapter 22 - Carbon dioxide capture and sequestration technologies – current perspective, challenges and prospects," in *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science*, D. Inamuddin and T. Altalhi, Eds., ed: Elsevier, 2023, pp. 481-516.
- [131] S. Vaz, A. P. Rodrigues de Souza, and B. E. Lobo Baeta, "Technologies for carbon dioxide capture: A review applied to energy sectors," *Cleaner Engineering and Technology*, vol. 8, p. 100456, 2022/06/01/ 2022.
- [132] T.-H. Pham, B.-K. Lee, J. Kim, and C.-H. Lee, "Enhancement of CO₂ capture by using synthesized nano-zeolite," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 64, pp. 220-226, 2016/07/01/ 2016.
- [133] S. S. Patil, U. U. Shedbalkar, A. Truskewycz, B. A. Chopade, and A. S. Ball, "Nanoparticles for environmental clean-up: A review of potential risks and emerging solutions," *Environmental Technology & Innovation*, vol. 5, pp. 10-21, 2016/04/01/ 2016.
- [134] R. Singh, A. Umapathi, G. Patel, C. Patra, U. Malik, S. K. Bhargava, *et al.*, "Nanozyme-based pollutant sensing and environmental treatment: Trends, challenges, and perspectives," *Science of The Total Environment*, vol. 854, p. 158771, 2023/01/01/ 2023.
- [135] Y. Li, J. Zhang, Q. Chen, X. Xia, and M. Chen, "Emerging of Heterostructure Materials in Energy Storage: A Review," *Advanced Materials*, vol. 33, p. 2100855, 2021/07/01 2021.

- [136] M. Z. U. Shah, M. Sajjad, H. Hou, S. u. Rahman, and A. Shah, "Copper sulfide nanoparticles on titanium dioxide (TiO₂) nanoflakes: A new hybrid asymmetrical Faradaic supercapacitors with high energy density and superior lifespan," *Journal of Energy Storage*, vol. 55, p. 105651, 2022/11/25/ 2022.
- [137] F. Ghasemzadeh and M. E. Shayan, "Nanotechnology in the service of solar energy systems," *Nanotechnology and the Environment*, vol. 1, pp. 1-15, 2020.
- [138] M. A. Alkhalayfeh, A. A. Aziz, and M. Z. Pakhuruddin, "An overview of enhanced polymer solar cells with embedded plasmonic nanoparticles," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 141, p. 110726, 2021/05/01/ 2021.
- [139] G. Lozano, S. R. K. Rodriguez, M. A. Verschuuren, and J. Gómez Rivas, "Metallic nanostructures for efficient LED lighting," *Light: Science & Applications*, vol. 5, pp. e16080-e16080, 2016/06/01 2016.
- [140] K. Koh, J. E. Seo, J. H. Lee, A. Goswami, C. W. Yoon, and T. Asefa, "Ultrasmall palladium nanoparticles supported on amine-functionalized SBA-15 efficiently catalyze hydrogen evolution from formic acid," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, pp. 20444-20449, 2014.
- [141] T. K. Barik, R. Kamaraju, and A. Gowswami, "Silica nanoparticle: a potential new insecticide for mosquito vector control," *Parasitology Research*, vol. 111, pp. 1075-1083, 2012/09/01 2012.
- [142] G. Singh, K. Ramadass, P. Sooriyakumar, O. Hettithanthri, M. Vithange, N. Bolan, *et al.*, "Nanoporous materials for pesticide formulation and delivery in the agricultural sector," *Journal of Controlled Release*, vol. 343, pp. 187-206, 2022/03/01/ 2022.
- [143] D. B. Shelke, N. F. Islam, M. R. Chambhare, H. B. Sonawane, R. Patowary, R. Prasad, *et al.*, "Enhancing secondary metabolites and alleviating environmental stress in crops with mycogenic nanoparticles: A comprehensive review," *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, vol. 52, p. 102805, 2023/09/01/ 2023.
- [144] L. Zhao, L. Lu, A. Wang, H. Zhang, *et al.*, "Nano-Biotechnology in Agriculture: Use of Nanomaterials to Promote Plant Growth and Stress Tolerance," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 68, pp. 1935-1947, 2020/02/19 2020.
- [145] Y. Li, P. Zhang, M. Li, N. Shakoor, M. Adeel, P. Zhou, *et al.*, "Application and mechanisms of metal-based nanoparticles in the control of bacterial and fungal crop diseases," *Pest Management Science*, vol. 79, pp. 21-36, 2023/01/01 2023.
- [146] J. G. de Oliveira Filho, M. R. V. Bertolo, S. da Costa Brito, J. O. D. Malafatti, G. B. Bertazzo, M. N. Colacique, *et al.*, "Recent Advances in the Application of Nanotechnology to Reduce Fruit and Vegetable Losses During Post-Harvest," *Brazilian Journal of Physics*, vol. 52, p. 126, 2022/05/25 2022.
- [147] M. Ijaz, M. Zafar, S. Afsheen, and T. Iqbal, "A Review on Ag-Nanostructures for Enhancement in Shelf Time of Fruits," *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, vol. 30, pp. 1475-1482, 2020/05/01 2020.
- [148] A. Kalia, M. Kaur, A. Shami, S. K. Jawandha, M. A. Alghuthaymi, A. Thakur, *et al.* (2021, Nettle-Leaf Extract Derived ZnO/CuO Nanoparticle-Biopolymer-Based Antioxidant and Antimicrobial Nanocomposite Packaging Films and Their Impact on Extending the Post-Harvest Shelf Life of Guava Fruit. *Biomolecules* 11(2).
- [149] S. Sahoo, M. Bhuyan, A. k. Sahu, P. Alagarsamy, and D. Sahoo, "Photodegradation of methylene blue by metal-nanoparticles-modulated-graphene-based composites: An

- efficient way of sewage water management," *Solid State Sciences*, vol. 142, p. 107255, 2023/08/01/ 2023.
- [150] F. S. Bruckmann, C. Schnorr, L. R. Oviedo, S. Knani, L. F. O. Silva, W. L. Silva, *et al.* (2022, Adsorption and Photocatalytic Degradation of Pesticides into Nanocomposites: A Review. *Molecules* 27(19).
- [151] X. Xiang, X. Zhang, B. Yan, K. Wang, Y. Wang, D. Lyu, *et al.*, "Atomic iron coordinated by nitrogen doped carbon nanoparticles synthesized via a synchronous complexation-polymerization strategy as efficient oxygen reduction reaction electrocatalysts for zinc-air battery and fuel cell application," *Chemical Engineering Journal*, vol. 440, p. 135721, 2022/07/15/ 2022.
- [152] Y. Choi, S. K. Cha, H. Ha, S. Lee, H. K. Seo, J. Y. Lee, *et al.*, "Unravelling inherent electrocatalysis of mixed-conducting oxide activated by metal nanoparticle for fuel cell electrodes," *Nature Nanotechnology*, vol. 14, pp. 245-251, 2019/03/01 2019.
- [153] F. Raimondi, G. G. Scherer, R. Kötz, and A. Wokaun, "Nanoparticles in Energy Technology: Examples from Electrochemistry and Catalysis," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, pp. 2190-2209, 2005/04/08 2005.
- [154] S. Singh and N. Verma, "Fabrication of Ni nanoparticles-dispersed carbon micro-nanofibers as the electrodes of a microbial fuel cell for bio-energy production," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, pp. 1145-1153, 2015/01/12/ 2015.
- [155] A. Sági, T. Rajkumar, J. Kiss, Á. Kukovecz, Z. Kónya, and G. A. Somorjai, "Metallic Nanoparticles in Heterogeneous Catalysis," *Catalysis Letters*, vol. 151, pp. 2153-2175, 2021/08/01 2021.
- [156] C. Deraedt, R. Ye, W. T. Ralston, F. D. Toste, and G. A. Somorjai, "Dendrimer-Stabilized Metal Nanoparticles as Efficient Catalysts for Reversible Dehydrogenation/Hydrogenation of N-Heterocycles," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139, pp. 18084-18092, 2017/12/13 2017.
- [157] S. R. Docherty, L. Rochlitz, P.-A. Payard, and C. Copéret, "Heterogeneous alkane dehydrogenation catalysts investigated via a surface organometallic chemistry approach," *Chemical Society Reviews*, vol. 50, pp. 5806-5822, 2021.
- [158] A. Clark, *The theory of adsorption and catalysis*: Academic, 2018.
- [159] N. Wang, L. Zhu, M. Wang, D. Wang, and H. Tang, "Sono-enhanced degradation of dye pollutants with the use of H₂O₂ activated by Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as peroxidase mimetic," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 17, pp. 78-83, 2010/01/01/ 2010.
- [160] M. A. Zakaria, A. A. Menazea, A. M. Mostafa, and E. A. Al-Ashkar, "Ultra-thin silver nanoparticles film prepared via pulsed laser deposition: Synthesis, characterization, and its catalytic activity on reduction of 4-nitrophenol," *Surfaces and Interfaces*, vol. 19, p. 100438, 2020/06/01/ 2020.
- [161] A. Kumar and C. K. Dixit, "3 - Methods for characterization of nanoparticles," in *Advances in Nanomedicine for the Delivery of Therapeutic Nucleic Acids*, S. Nimesh, R. Chandra, and N. Gupta, Eds., ed: Woodhead Publishing, 2017, pp. 43-58.
- [162] F. Séby, F. Auger, and M. Menta, "Chapitre 8. Caractérisation de nanoparticules inorganiques dans les produits du quotidien. Les méthodes d'analyse et les applications," in *Chimie, nanomatériaux, nanotechnologies*, ed Les Ulis: EDP Sciences, 2019, pp. 125-142.

- [163] N. Raval, R. Maheshwari, D. Kalyane, S. R. Youngren-Ortiz, M. B. Chougule, and R. K. Tekade, "Chapter 10 - Importance of Physicochemical Characterization of Nanoparticles in Pharmaceutical Product Development," in *Basic Fundamentals of Drug Delivery*, R. K. Tekade, Ed., ed: Academic Press, 2019, pp. 369-400.
- [164] A. Ali, Y. W. Chiang, and R. M. Santos. (2022, X-ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions. *Minerals 12(2)*).
- [165] R. K. Mishra, J. Cherusseri, E. Allahyari, S. Thomas, and N. Kalarikkal, "Chapter 10 - Small-Angle Light and X-ray Scattering in Nanosciences and Nanotechnology," in *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*, S. Thomas, R. Thomas, A. K. Zachariah, and R. K. Mishra, Eds., ed: Elsevier, 2017, pp. 233-269.
- [166] B. Akbari, M. P. Tavandashti, and M. Zandrahimi, "Particle size characterization of nanoparticles—a practical approach," *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, vol. 8, pp. 48-56, 2011.
- [167] A. Shaji and A. K. Zachariah, "Chapter 9 - Surface Area Analysis of Nanomaterials," in *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*, S. Thomas, R. Thomas, A. K. Zachariah, and R. K. Mishra, Eds., ed: Elsevier, 2017, pp. 197-231.
- [168] R. Bardestani, G. S. Patience, and S. Kaliaguine, "Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 97, pp. 2781-2791, 2019/11/01 2019.
- [169] S. Loganathan, R. B. Valapa, R. K. Mishra, *et al.*, "Chapter 4 - Thermogravimetric Analysis for Characterization of Nanomaterials," in *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*, S. Thomas, R. Thomas, A. K. Zachariah, and R. K. Mishra, Eds., ed: Elsevier, 2017, pp. 67-108.
- [170] A. Idris, Z. Man, A. S. Maulud, M. A. Bustam, H. A. Mannan, and I. Ahmed, "Investigation on particle properties and extent of functionalization of silica nanoparticles," *Applied Surface Science*, vol. 506, p. 144978, 2020/03/15/ 2020.
- [171] Á. I. López-Lorente and B. Mizaikoff, "Recent advances on the characterization of nanoparticles using infrared spectroscopy," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 84, pp. 97-106, 2016/11/01/ 2016.
- [172] D. Li, W. Y. Teoh, J. J. Gooding, C. Selomulya, and R. Amal, "Functionalization Strategies for Protease Immobilization on Magnetic Nanoparticles," *Advanced Functional Materials*, vol. 20, pp. 1767-1777, 2010/06/09 2010.
- [173] A. V. Tugarova, P. V. Mamchenkova, Y. A. Dyatlova, and A. A. Kamnev, "FTIR and Raman spectroscopic studies of selenium nanoparticles synthesised by the bacterium *Azospirillum thiophilum*," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 192, pp. 458-463, 2018/03/05/ 2018.
- [174] S. Licht, V. Naschitz, L. Halperin, N. Halperin, L. Lin, J. Chen, *et al.*, "Analysis of ferrate(VI) compounds and super-iron Fe(VI) battery cathodes: FTIR, ICP, titrimetric, XRD, UV/VIS, and electrochemical characterization," *Journal of Power Sources*, vol. 101, pp. 167-176, 2001/10/15/ 2001.

CHAPITRE II

Synthèses et Caractérisations des Nanoparticules de Cuivre et de Fer

II. Synthèses et Caractérisations des Nanoparticules de Cuivre et de Fer

II.1. Introduction

Les premiers travaux des nanoparticules métalliques remontent au XIX^e siècle, marquant ainsi les prémices de l'étude de ces structures à l'échelle nanométrique. Cependant, c'est au cours des dernières années que les nanoparticules métalliques ont attiré l'attention la plus soutenue de la communauté scientifique. Grâce à des recherches et à un développement approfondi, ces minuscules particules métalliques ont acquis une importance technologique considérable [1].

Quant aux matériaux mésoporeux, leur exploration ouvre les portes à un domaine tout aussi passionnant. Ces matériaux se distinguent par la présence de pores dont la taille se situe dans la gamme nanométrique (généralement entre 2 et 50 nm) [2]. La caractéristique clé de ces matériaux réside dans leur architecture poreuse, offrant une surface spécifique significativement élevée. Cette particularité les rend extrêmement attrayants pour un large éventail d'applications, notamment en tant que supports pour la synthèse de nanoparticules.

Ce chapitre se concentre sur l'élaboration de nanoparticules mésoporeuses de métal en utilisant une nouvelle méthode basée sur des produits naturels. Dans un premier temps, nous décrirons en détail le protocole de synthèse des matériaux mésoporeux purement siliciques, notamment les structures de type SBA-15 et SBA-16. Dans un deuxième temps, nous utilisons ces deux types de silices mésoporeuses ordonnées (SMO) comme matrices pour la synthèse des nanoparticules métalliques, notamment celles à base de cuivre ou de fer. Au final, nous effectuons une série d'analyses de caractérisation essentielles, telles que la diffraction des rayons X (DRX), la diffusion aux petits angles aux rayons X (SAXS), l'analyse par ultraviolet visible à l'état solide (UV-vis), la mesure de la surface spécifique (BET), la microscopie électronique à transmission (MET), la spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDX), la spectrométrie de plasma à couplage inductif (ICP), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Ces analyses sont cruciales pour confirmer la réussite de la synthèse des nanoparticules mésoporeuses métalliques.

II.2. Synthèses des matériaux mésoporeux

II.2.1. Réactifs utilisés

Les réactifs utilisés dans la synthèse de SBA-15 et SBA-16 sont représentés dans le **Tableau II. 1** ci-après.

Tableau II. 1 : Les principaux réactifs utilisés dans la synthèse de SBA-15 et SBA-16

Réactifs	Nomenclature	Formule chimique	Quantités [3]	
			SBA-15	SBA-16
Solvant	Eau déminéralisée	H ₂ O	45 g	24 g
Source d'acide	Acide Chlorhydrique	HCl	180 g	113 g
Source de silice	Tétraéthylorthosilicate	TEOS	12,5 g	10,4 g
Agent structurant	Pluronic P123 et F127	(EO ₂₀ -PO ₇₀ -EO ₂₀) et (EO ₁₀₆ -PO ₇₀ -EO ₁₀₆)	6 g P123	0,47 g P123 2,33 g F127

II.2.2. Préparation de la silice de type SBA-15

La SBA-15 a été préparée par la méthode de synthèse hydrothermale proposée par Zhao et al. [4] en suivant les étapes suivantes :

- Dissoudre le pluronic P123 dans l'eau déminéralisée et une solution acide d'HCl (2M)
- Maintenir la solution en agitation à 27 ± 2 °C pendant 1 heure
- Ajouter le TEOS goutte à goutte
- Agitation du mélange réactionnel durant 20 h à 37 ± 1 °C
- Mettre le gel hydrothermique dans un autoclave pendant 48 h dans une étuve à 100 °C
- Filtrer et laver la solution avec de l'eau déminéralisée
- Sécher dans une étuve à 60 °C pendant 12 h
- Calcination à 550 °C pendant 6 h avec une rampe de 1°C/min
- Analyse des échantillons synthétisés et calcinés

II.2.3. Préparation de la silice de type SBA-16

La synthèse de la SBA-16 a été proposée dans la littérature [5] en suivant les étapes ci-dessous :

- Mettre les pluronics P123 et F127 dans le mélange de H₂O pure et HCl (2M)
- Laisser sous agitation pendant 1 h à 27 ± 2 °C jusqu'à dissolution totale des pluronics P123 et F127
- Ajouter la quantité de TEOS goutte à goutte
- Garder sous agitation pendant 20 h à 37 ± 1 °C
- Mettre l'autoclave contenant l'hydrogel obtenu dans l'étuve à 100 °C pendant 48 h
- Laver et filtrer le mélange réactionnel avec de l'eau déminéralisée
- Laisser pendant 12 h dans une étuve à 60 °C pour séchage
- Calcination pendant 6 h à 550 °C avec une rampe 1 °C/min
- Analyse de la poudre blanche résultante (matériau mésoporeux calciné)

II.3. Élaboration des nanoparticules de Cuivre / Fer

II.3.1. Réactifs utilisés

L'élaboration des nanoparticules métalliques de fer ou de cuivre fait appel à quelques réactifs en plus de la matrice mésoporeuse (SBA-15 ou SBA-16), voir le **Tableau II. 2** ci-après.

Tableau II. 2 : Les réactifs utilisés dans l'élaboration des nanoparticules

Réactifs	Nomenclature	Formule chimique	Quantités [6]
Matrice	SBA-15 ou SBA-16	/	0,5 g
Solvant et réducteur	Extrait de café ou de thé	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	50 mL
Précurseur de métal	Nitrate de Cuivre Trihydraté	CuN ₂ O ₆ .3H ₂ O	5 mL
	Nitrate de Fer Nonahydraté	FeN ₃ O ₉ .9H ₂ O	

II.3.2. Dispersion du métal

Les nanoparticules de cuivre (CuNP) et de fer (FeNP) ont été synthétisées en dispersant 0,5 g d'échantillons de SBA-15 ou SBA-16 calcinés dans 50 mL d'une solution d'extrait de café et 5 mL d'une solution aqueuse (1M) de nitrate de cuivre ou de fer sous agitation pendant 6 heures. Les échantillons de nanoparticules mésoporeuses chargés de cuivre/fer résultants en utilisant l'extrait de café sont désignés par Cu/SBA-15-Café et Cu/SBA-16-Café ou Fe/SBA-15-Café et Fe/SBA-16-Café, ont été récupérés par filtration et séchés à 60 °C pendant 12 h (**Figure II. 1**).

Des procédures similaires ont été employées en utilisant l'extrait de thé vert pour la préparation de leurs homologues désignés par Cu/SBA-15-Thé et Cu/SBA-16-Thé ou Fe/SBA-15-Thé et Fe/SBA-16-Thé mais sous agitation pendant 17 heures (**Figure II. 1**).

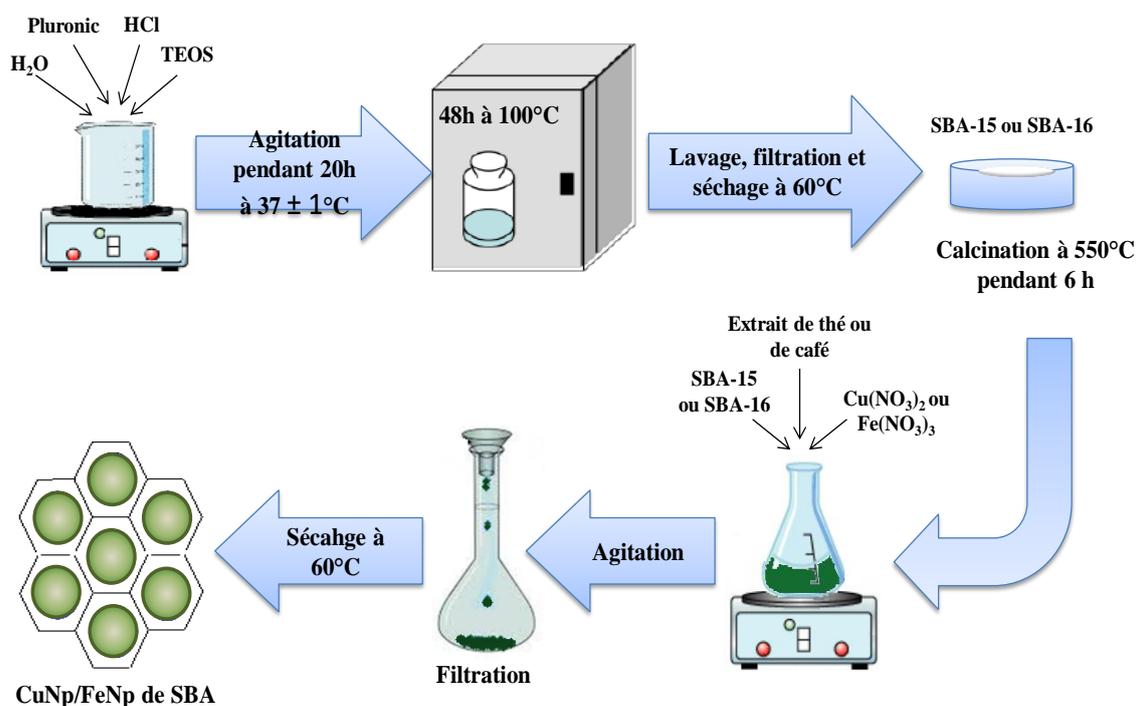


Figure II. 1 : Illustration des différentes étapes du protocole de synthèse des nanoparticules de cuivre et de fer supportées par des SBA

II.4. Caractérisations effectuées

La composition chimique des deux extraits a été évaluée par chromatographie liquide à haute performance en phase inversée en utilisant un instrument Alliance et une colonne C18 hydrophobe (Agilent Eclipse Plus, 3,5 μm , 4,6 mm \times 250 mm) couplée à un détecteur UV (WATERS-2487 dual λ absorbance). Le débit de la phase mobile (0,06 mL d'acide trifluoroacétique, TFA pour 1 L d'eau nanopure) a été fixé à une valeur constante de 1 mL/min (mod isocratique) avec un volume injecté de 3 μL . Les données ont été traitées par le logiciel d'acquisition STAR.

Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre (DRX) à l'aide d'un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro avec une anode Cu fonctionnant à 50 kV/40 mA ($\lambda = 0,15418 \text{ \AA}$). La diffusion des rayons X à petit angle (SAXS) a été effectuée à l'aide d'un instrument ZEUSS 2.0 de XENOCSS avec une source à anode en cuivre micro-focus GENIX3D. La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis) à l'état solide a permis de déterminer l'environnement de coordination des espèces de fer dans les FeNPs en utilisant un spectromètre Cary 5000 VARIAN sur un intervalle de longueur d'onde de 200 à 900 nm avec une vitesse de scan de 100 nm/min.

Des informations plus approfondies sur la dispersion du métal sur les matériaux Cu/SBA ont été obtenues grâce à la microscopie électronique à transmission (MET) à l'aide d'un microscope JEOL ARM200-CFEG fonctionnant à 200 kV équipé d'un dispositif de spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Pour les observations MET, quelques gouttes de suspension hautement dispersée préalablement passées aux ultrasons dans du chloroforme ont été déposées sur une grille en or, recouverte d'un film de carbone Formvar/amorphe. L'analyse par spectrométrie de plasma à couplage inductif (ICP) a été utilisée pour quantifier l'élément de métal présent dans les Fe/SBA et évaluer la composition chimique en utilisant un appareil ICP-OES Agilent 5100 SVDV.

La surface spécifique (SSA) et la porosité ont été évaluées à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote enregistrées à $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ à l'aide d'un instrument Micrometrics Tristar. Les échantillons ont été préalablement dégazés pendant 15 h sous vide à $70 \text{ }^\circ\text{C}$. La SSA a été déterminée à l'aide de la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) dans la plage de pression relative de 0,05 à 0,35. Le diamètre moyen des pores a été mesuré à l'aide du modèle Barrett-Joyner-Halenda (BJH) appliqué à la branche de désorption. Le volume microporeux a été évalué par la méthode t-plot.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée à l'aide d'un appareil Mettler Toledo Star, sous flux d'air et une vitesse de chauffage de 5 °C/min de 30 à 800 °C. Les mesures ATG ont permis d'établir la stabilité thermique à une température ne dépassant pas 150 °C pour une évaluation précise de la basicité de surface et du caractère hydrophile.

L'identité chimique de certains catalyseurs a été vérifiée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) à réflexion diffuse (DRIFTS, spectromètre Nicolet 6700FT-IR). Les échantillons ont été mélangés avec KBr et les spectres IR (scans moyens = 64, résolution = 4 cm⁻¹) ont été obtenus entre 400 et 4000 cm⁻¹.

II.5. Résultats et discussions

II.5.1. Composition chimique des extraits

L'exploration de la composition chimique globale des deux extraits aqueux obtenus par décoction d'une quantité similaire de café Robusta torréfié et de thé vert dans de l'eau distillée a été réalisée par chromatographie liquide à haute performance en phase inversée, sous des conditions opératoires distinctes, comme indiqué ailleurs [7]. Notre premier objectif résidait dans l'identification et la quantification des composés clés, à savoir la caféine, les acides chlorogéniques (CGA), les catéchines et divers flavonoïdes. Cette approche scientifique ne se limite pas à la caractérisation précise de la présence de ces composants, mais elle révèle également des variations significatives induites par des procédés spécifiques, tels que la torréfaction du café. La mise en œuvre de cette procédure a conduit à l'obtention d'un pic hautement résolu pour la caféine et les acides chlorogéniques (CGA).

La quantité totale de CGA dans les grains de Robusta entièrement torréfiés est d'environ 3,95 g/kg d'échantillon sec, représentant environ 5 à 6 % de celle des grains verts de Robusta. Cet épuisement marqué du CGA lors de la torréfaction est dû à leur conversion en dérivés de CGA-lactones et s'inscrit dans la plage rapportée par la littérature [7]. De plus, la quantité totale de catéchines variait de 28 à 31 % en fonction de l'âge de l'échantillon (1 à 3 ans). La teneur des principaux flavonoïdes impliqués dans la synthèse des métaux à zéro valence, tels que l'épigallocatechine gallate (EGCG), l'épicatéchine 3-gallate (EGC), l'épigallocatechine (ECG), l'épicatéchine (EC) et la catéchine (C), était de 0,82 g/kg, en accord avec d'autres travaux [8].

II.5.2. Propriétés structurales

Les échantillons SBA-15, Cu/SBA-15-Café et Cu/SBA-15-Thé présentaient des diffractogrammes presque identiques avec un pic proéminent (famille des plans 100) à 2θ environ $1,02^\circ$ et deux pics à 2θ environ $1,68^\circ$ et $1,92^\circ$ attribués respectivement aux plans (110) et (200) [4, 9] (**Figure II. 2**). L'évaluation de la dimension de la cellule unitaire, définie comme $a_0 = d_{100} (2/3^{1/2})$, a donné une valeur de 10 nm, ce qui est typiquement reliée à une symétrie hexagonale $P6mm$. Les espacements d correspondants ont été évalués comme étant de 8,66 nm (100), 5,3 nm (110) et 4,6 nm (200), respectivement (**Figure II. 2**). Une atténuation remarquable de l'intensité maximale a été observée pour Cu/SBA-15-Thé, mais beaucoup moins prononcée pour Cu/SBA-15-Café. Cette variation pourrait être attribuée à de légères distorsions du cadre mésoporeux, résultant de la formation de flavonoïdes organiques ou d'agrégats de polyphénols avec les nanoparticules métalliques dans les canaux mésoporeux [10].

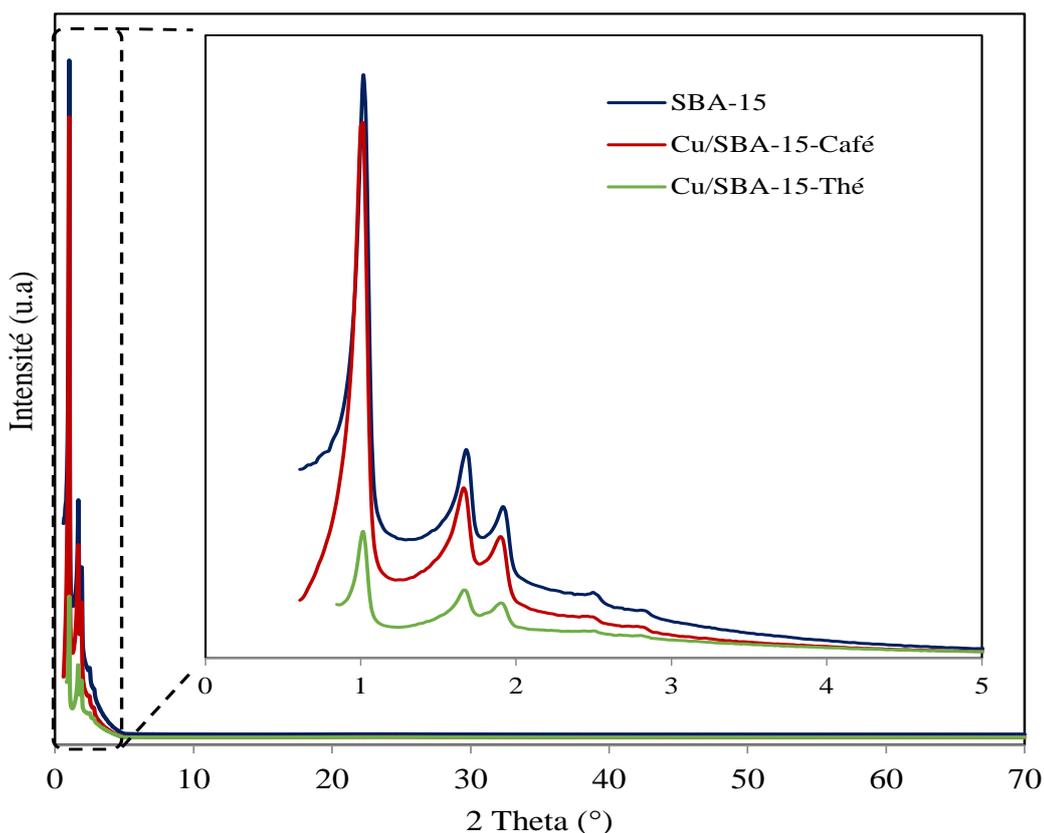


Figure II. 2 : DRX petits et grands angles pour SBA-15 et Cu/SBA-15

Les échantillons SBA-16, Cu/SBA-16-Café et Cu/SBA-16-Thé ont montré des diffractogrammes avec un pic (110) proéminent à $2\theta = 0,9^\circ$ mais des réflexions (200) et (211) à peine observables (**Figure II. 3**). Il s'agit d'une caractéristique particulière d'une structure de cage cubique 3D hautement uniforme (structure de groupe d'espace $Im\bar{3}m$) [11]. Les calculs ont donné un espacement d_{110} de 9,8 nm et une dimension de cellule unitaire de 13,9 nm.

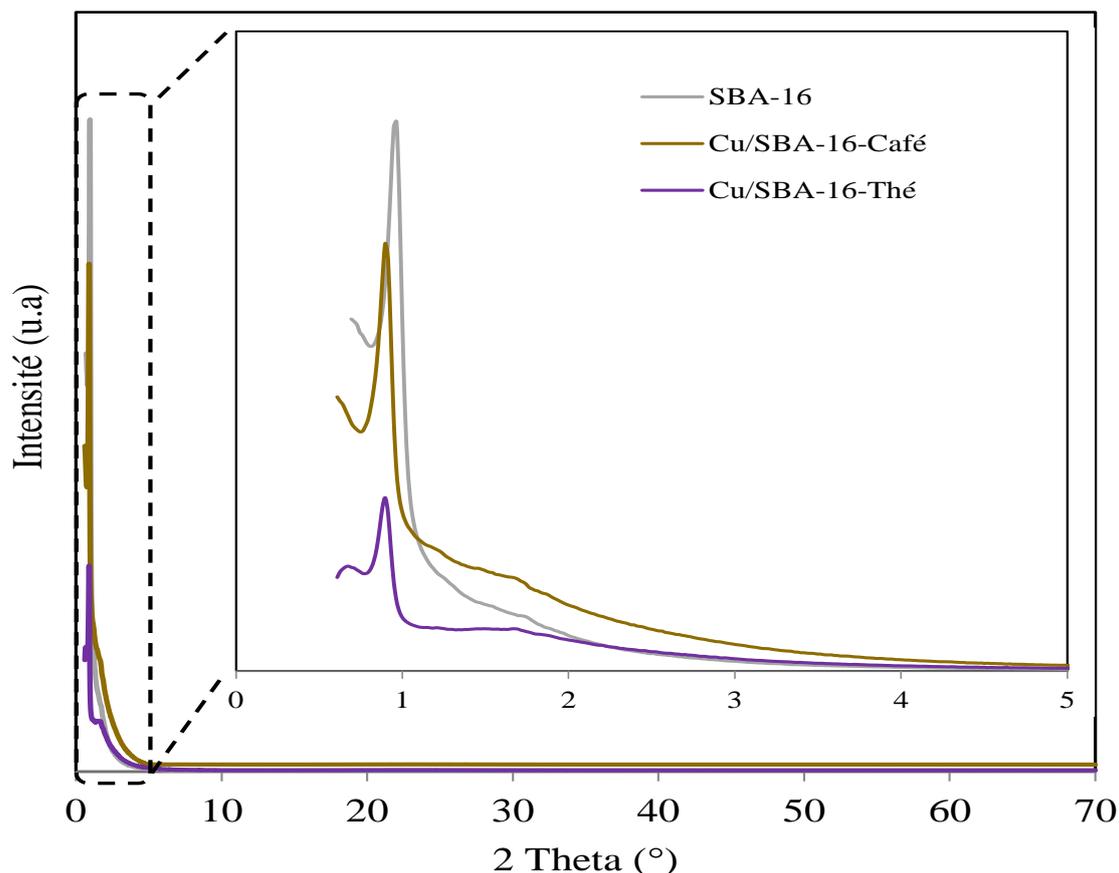


Figure II. 3 : DRX petits et grands angles pour SBA-16 et Cu/SBA-16

Les diffractogrammes de CuNP étendus jusqu'à 70 degrés n'ont révélé qu'une ligne de base apparemment plate, en raison des faibles quantités de cuivre incorporé. Des pics DRX à peine détectables à des valeurs 2-thêta d'environ $43,5^\circ$ (famille de plans 111) et $50,5^\circ$ (famille de plans 220) fournissent au moins la preuve de l'occurrence du cuivre à charge nulle [12, 13].

Les courbes de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) de SBA-15, Fe/SBA-15-Café et Fe/SBA-15-Thé sont représentés sur la **Figure II. 4**, où trois pics de diffraction lisibles à $1,02^\circ$, $1,6^\circ$ et $1,8^\circ$ ont été présentés, indexés respectivement (100), (110) et (200) comme plans de la structure mésoporeuse du réseau hexagonal ordonné $P6mm$ de la SBA-15,

avec un paramètre de maille $a_0 = 10$ nm, illustrant ainsi que la structure hexagonale était toujours présente après l'incorporation du métal de fer, comme rapporté dans la littérature [14].

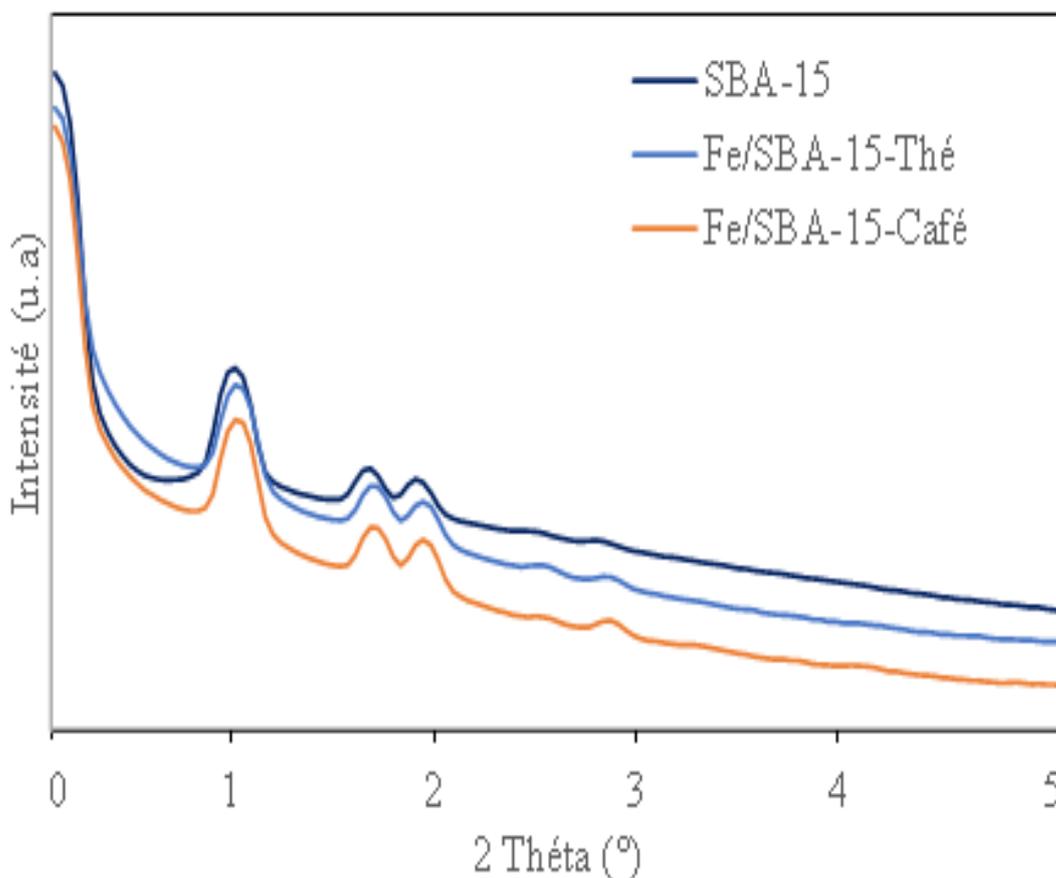


Figure II. 4 : Courbes SAXS petits angles pour SBA-15 et Fe/SBA-15

La **Figure II. 5** expose les courbes SAXS à des petits angles de diffusion des rayons X pour SBA-16, Fe/SBA-16-Café et Fe/SBA-16-Thé, mettant en évidence le pic principal de plan de famille (110) à un angle de 2-théta égal à $0,9^\circ$ avec un paramètre de maille de 13,9 nm et les deux réflexions (200) et (211) à peine détectables, ce qui est caractéristique de la structure cubique tridimensionnelle avec un groupement d'espace $Im\bar{3}m$. Cette observation confirme la régularité de la structure poreuse de la SBA-16.

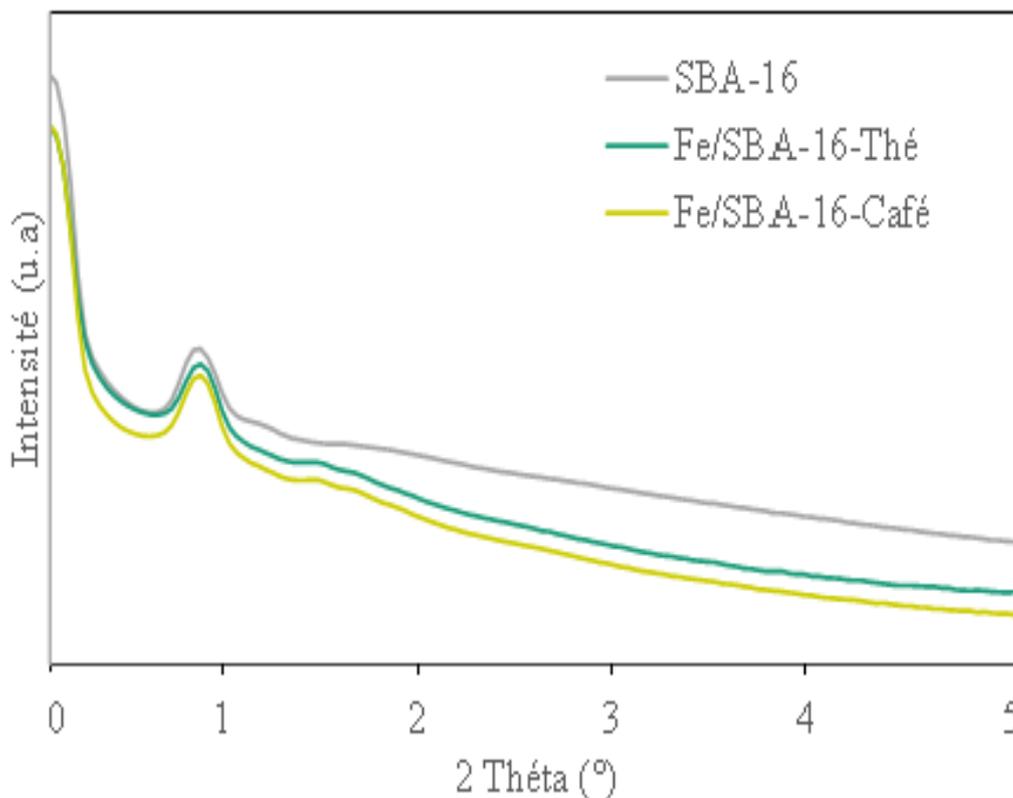


Figure II. 5 : Courbes SAXS petits angles pour SBA-16 et Fe/SBA-16

Les diffractogrammes des rayons X aux grands angles allant jusqu'à 90 degrés des nanoparticules de Fe/SBA-15 et Fe/SBA-16 (**Figure II. 6** et **Figure II. 7**, respectivement) ont montré une ligne presque plate mise à part, une réflexion à 2θ d'environ 24° qui indique une probable présence d'une couche d'oxydes de fer en raison de l'oxydation rapide de ce dernier à l'exposition d'air [15].

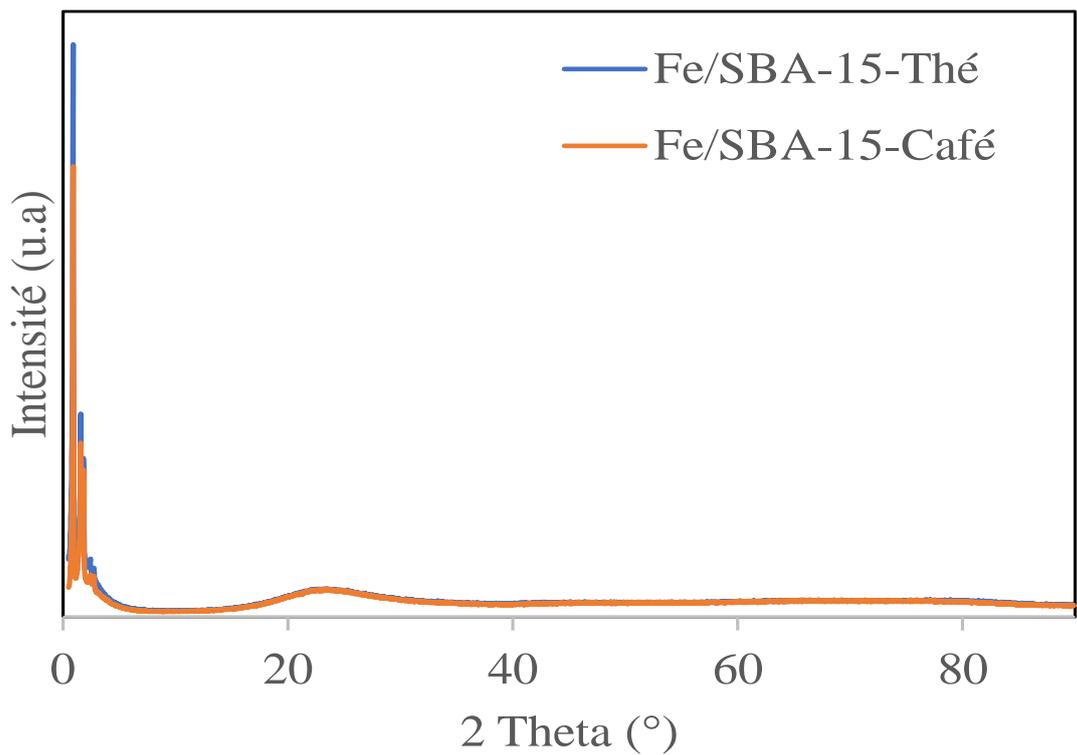


Figure II. 6 : Courbes DRX grands angles des Fe/SBA-15

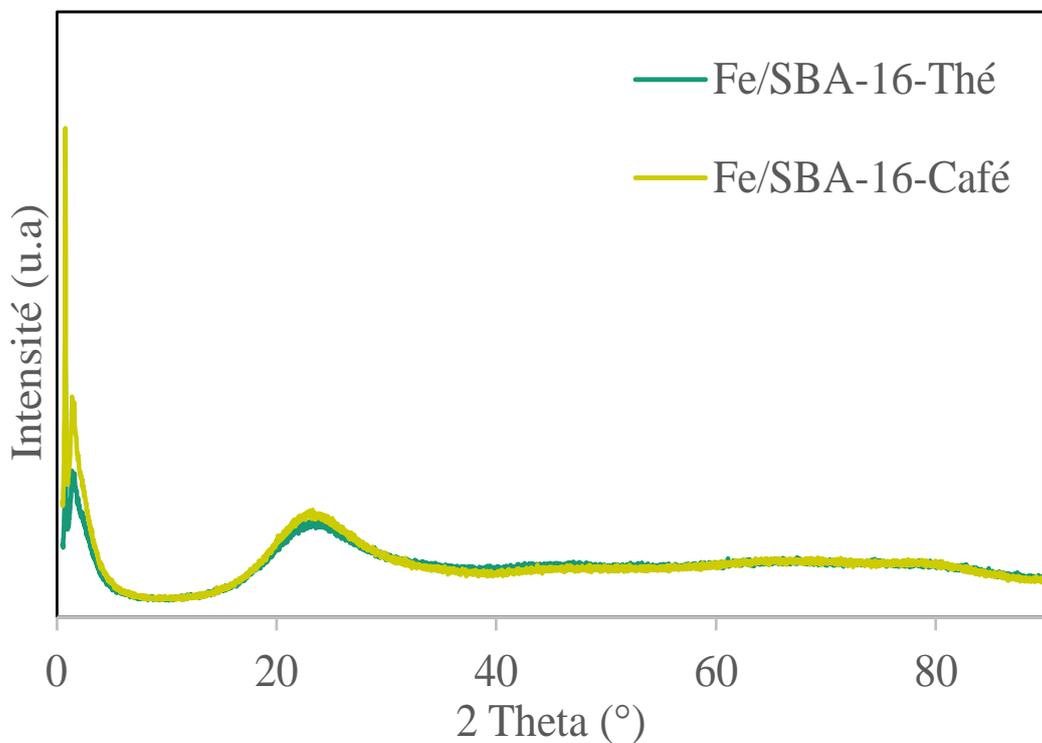


Figure II. 7 : Courbes DRX grands angles des Fe/SBA-16

II.5.3. La spectroscopie UV-vis à l'état solide

La spectroscopie UV-visible a été employée pour examiner la nature des espèces Fe [16, 17]. Généralement, la bande d'absorption inférieure à 300 nm est attribuée aux espèces de fer isolées et la bande d'absorption comprise entre 300 et 400 nm est attribuée aux nanoamas d'oxyde de fer tandis que l'oxyde de fer en vrac présente une bande d'absorption comprise entre 400 et 600 nm [17]. Les spectres UV-Vis des nanoparticules de Fe/SBA-15 et Fe/SBA-16 sont présentés dans **Figure II. 8** et **Figure II. 9**, respectivement. Les nanoparticules de Fe/SBA ont exhibé une large bande d'absorption pour tous les échantillons (Fe/SBA-15 et Fe/SBA-16). En revanche, les matrices SBA-15 et SBA-16 nues n'ont démontré aucun pic d'absorption [18]. Conformément à des travaux antérieurs [16-21], les spectres sont dominés par une large bande d'absorption autour de 280 nm. Cette bande est attribuée à des espèces extrastructurales isolées [16], impliquant que les sites Fe sont bien isolés obéissant à une coordination tétraédrique et associée à un transfert de charge ligand-métal [19, 21]. Aucune absorption significative n'est observée au-dessus de 320 nm, ce qui signifie que les échantillons Fe/SBA sont exempts d'oligomères de fer ou de composés d'oxyde ferrique [20, 21].

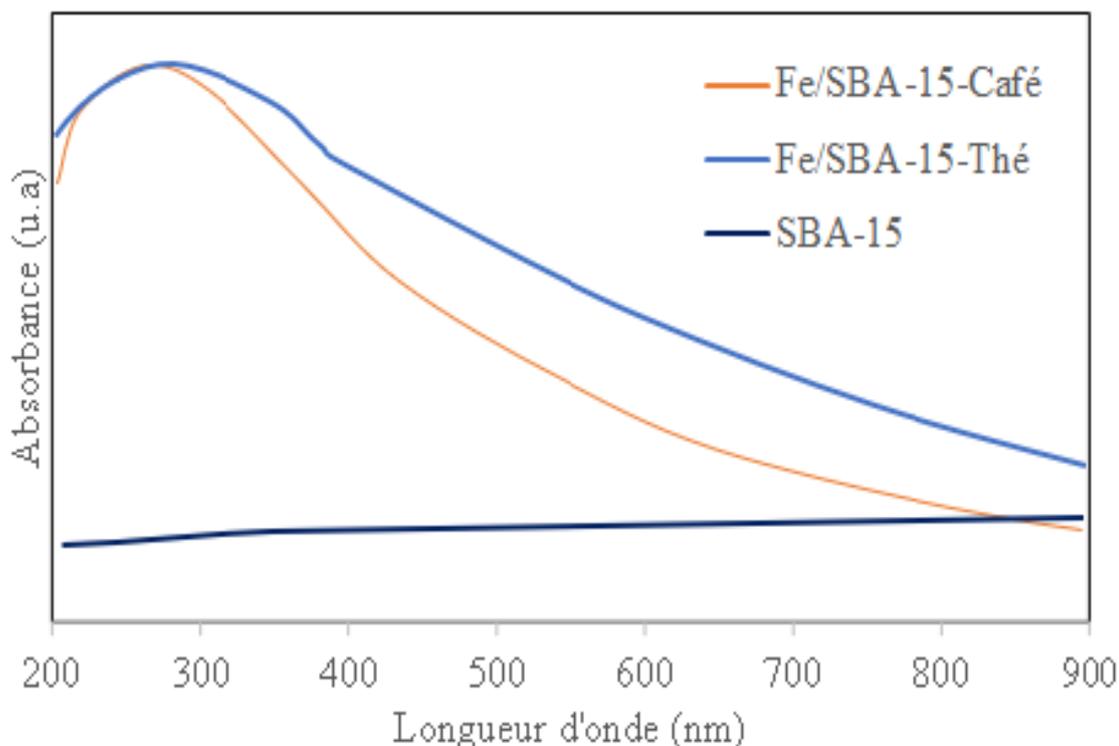


Figure II. 8 : Spectres UV-vis à l'état solide de Fe/SBA-15

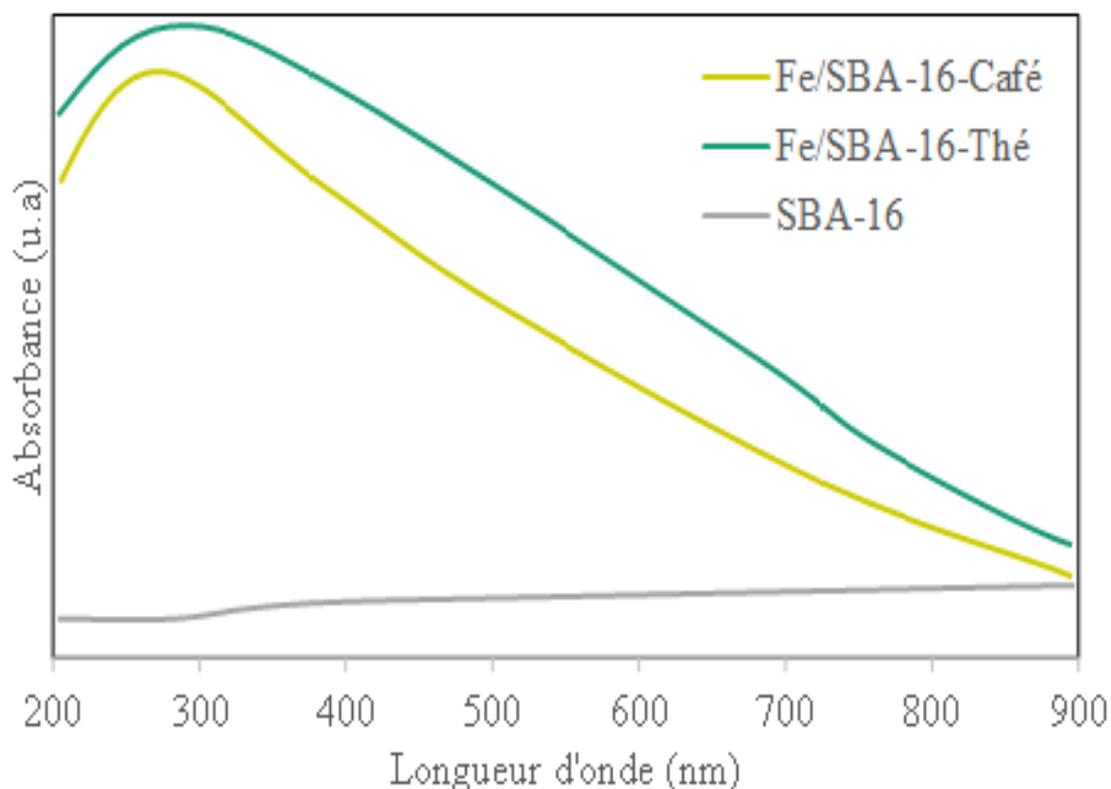


Figure II. 9 : Spectres UV-vis à l'état solide de Fe/SBA-16

II.5.4. Propriétés texturales

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote ont donné une surface spécifique pour la SBA-16 légèrement plus élevée par rapport à la SBA-15 (656 et 626 m²/g, respectivement), ce qui est en accord avec les espacements d_{110} légèrement plus élevés et la dimension des cellules unitaires de la SBA-16 par rapport à la SBA-15 (voir **Tableau II. 3**). Ces isothermes sont de type IV avec une boucle d'hystérésis claire de type H1 pour SBA-15 (**Figure II. 10** et **Figure II. 11**) et une boucle d'hystérésis de type H2 pour SBA-16 (**Figure II. 12** et **Figure II. 13**). Les deux types d'isothermes caractérisent les canaux mésoporeux réguliers [22] et plus précisément une structure uniforme avec des pores de type cage cubique et interconnectés pour SBA-16 [23].

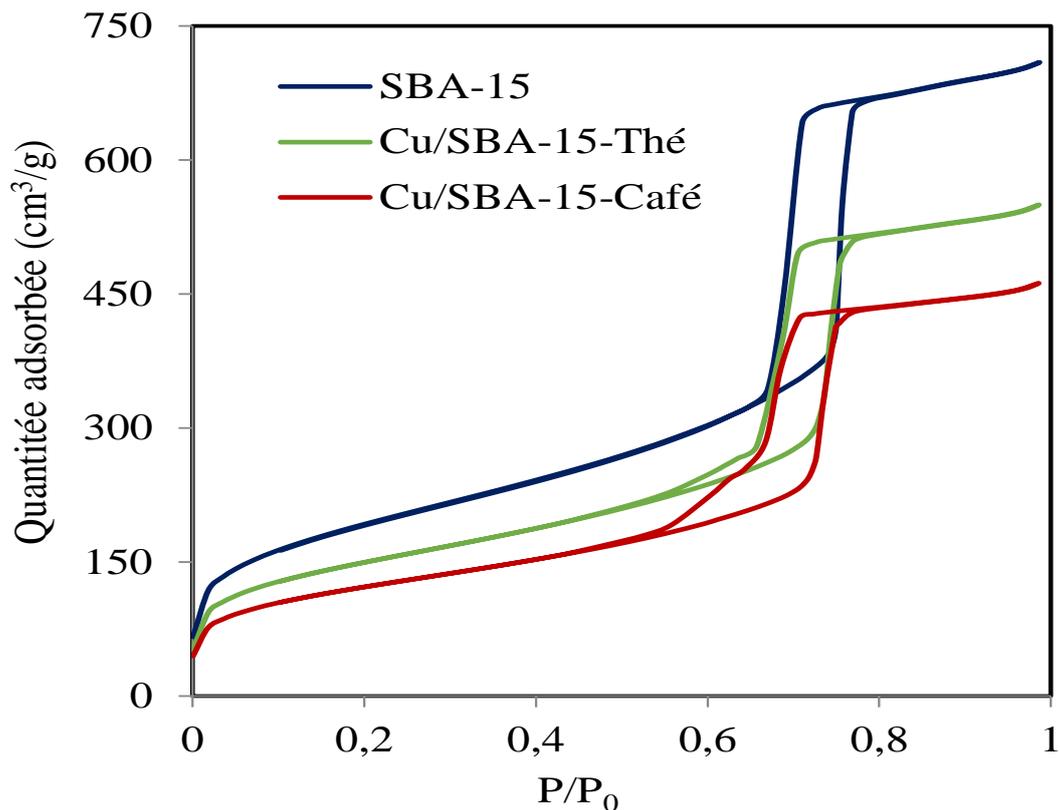


Figure II. 10 : Isothermes d'adsorption/désorption de N₂ du SBA-15 et Cu/SBA-15

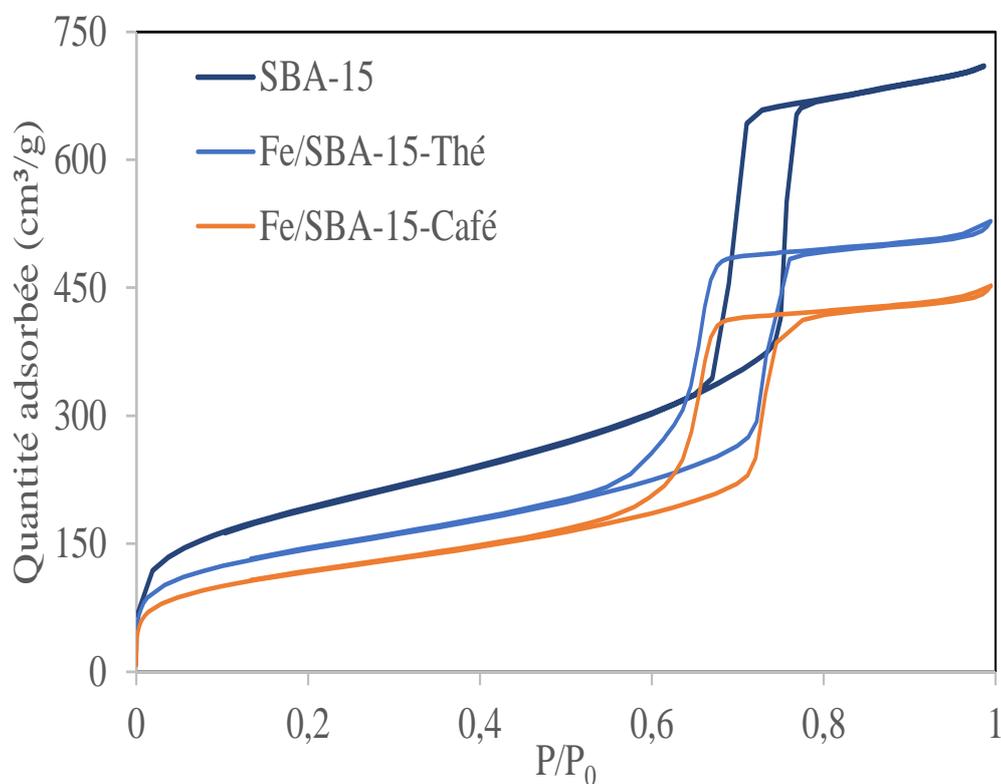


Figure II. 11 : Isothermes d'adsorption/désorption de N₂ du SBA-15 et Fe/SBA-15

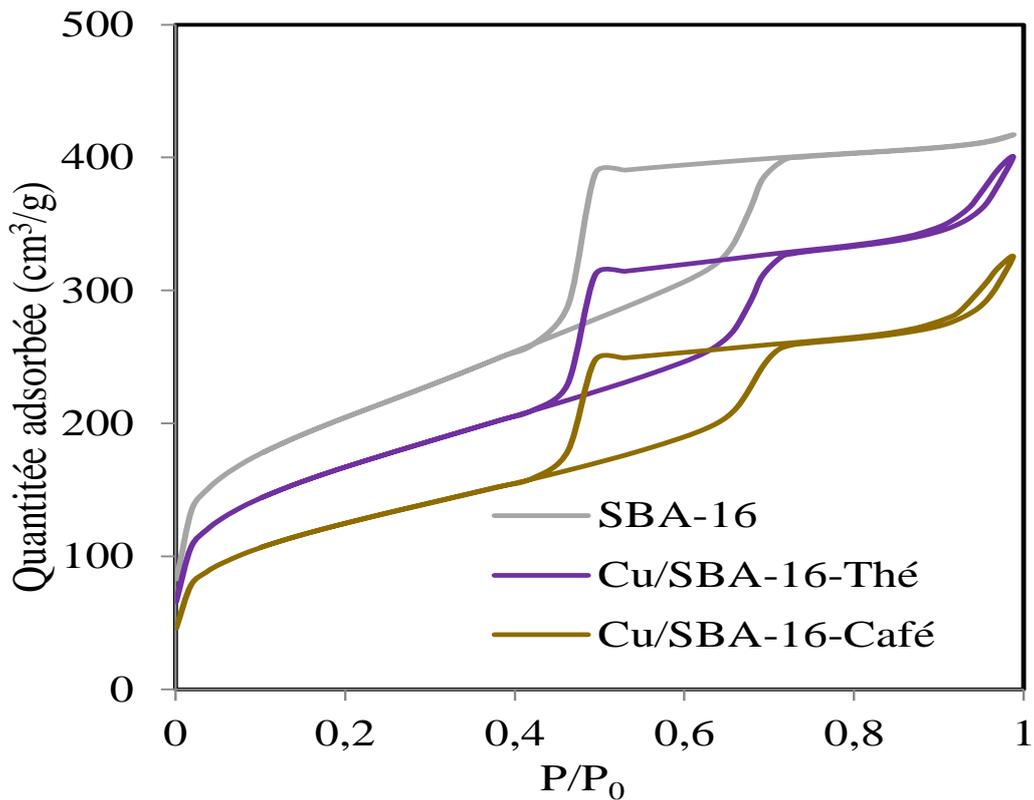


Figure II. 12 : Isothermes d'adsorption/désorption de N₂ du SBA-16 et Cu/SBA-16

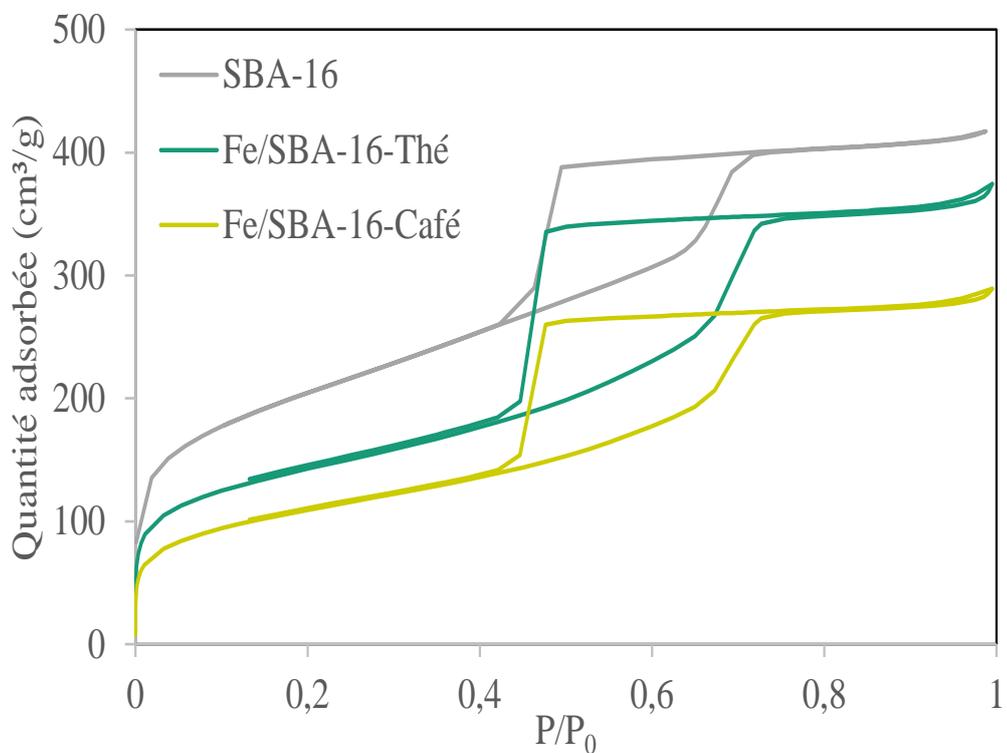


Figure II. 13 : Isothermes d'adsorption/désorption de N₂ du SBA-16 et Fe/SBA-16

La SBA-15, ainsi que ses dérivés contenant des nanoparticules de métal (Cu/SBA-15 et Fe/SBA-15), ont révélé une taille moyenne des pores comprise entre 6 et 6,9 nm (**Figure II. 14** et **Figure II. 15**), ce qui est en accord avec les données de la littérature [24].

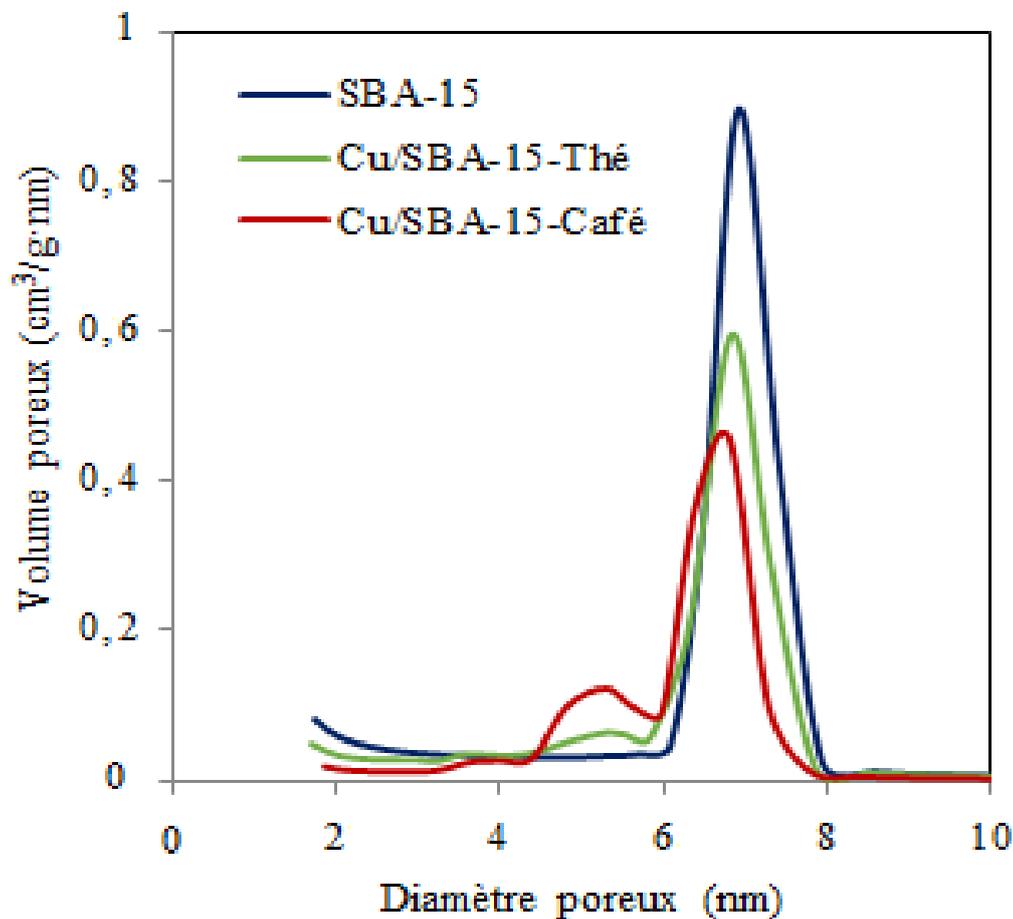


Figure II. 14 : Distribution de la taille des pores du SBA-15 et Cu/SBA-15

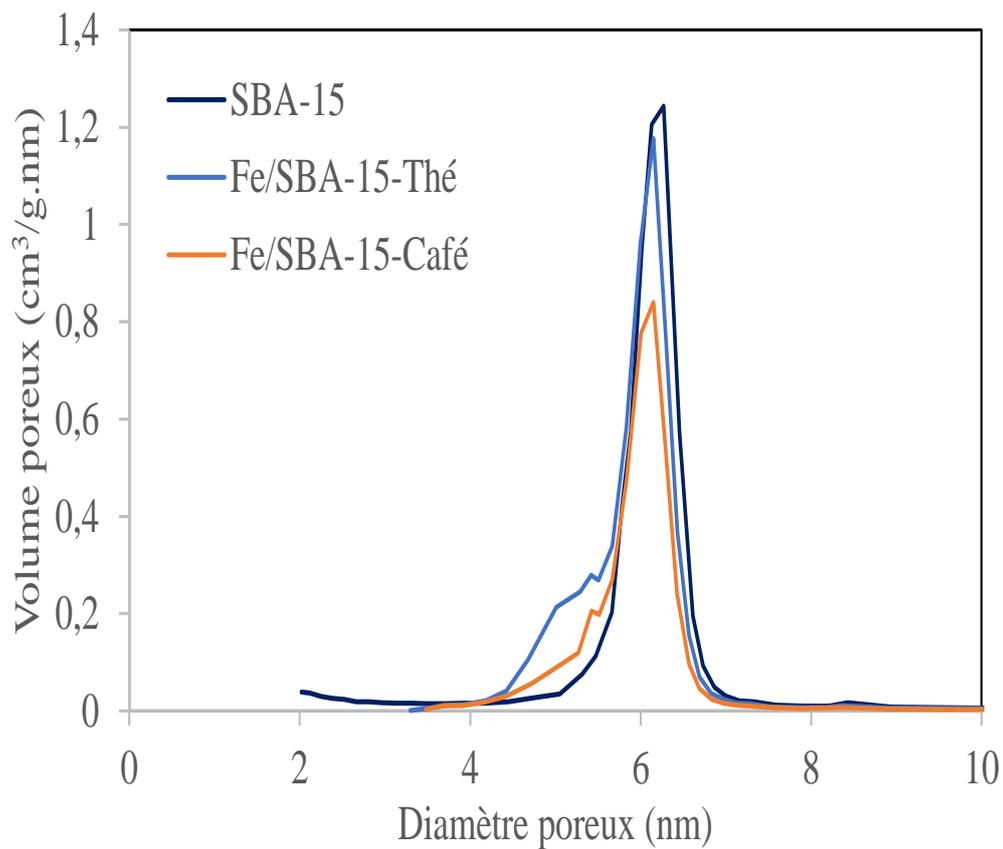


Figure II. 15 : Distribution de la taille des pores du SBA-15 et Fe/SBA-15

En ce qui concerne la SBA-16 et ses dérivés Cu/SBA-16 et Fe/SBA-16, une structure uniforme a été observée, caractérisée par une taille des pores plus restreinte d'environ 4 nm (**Figure II. 16** et **Figure II. 17**).

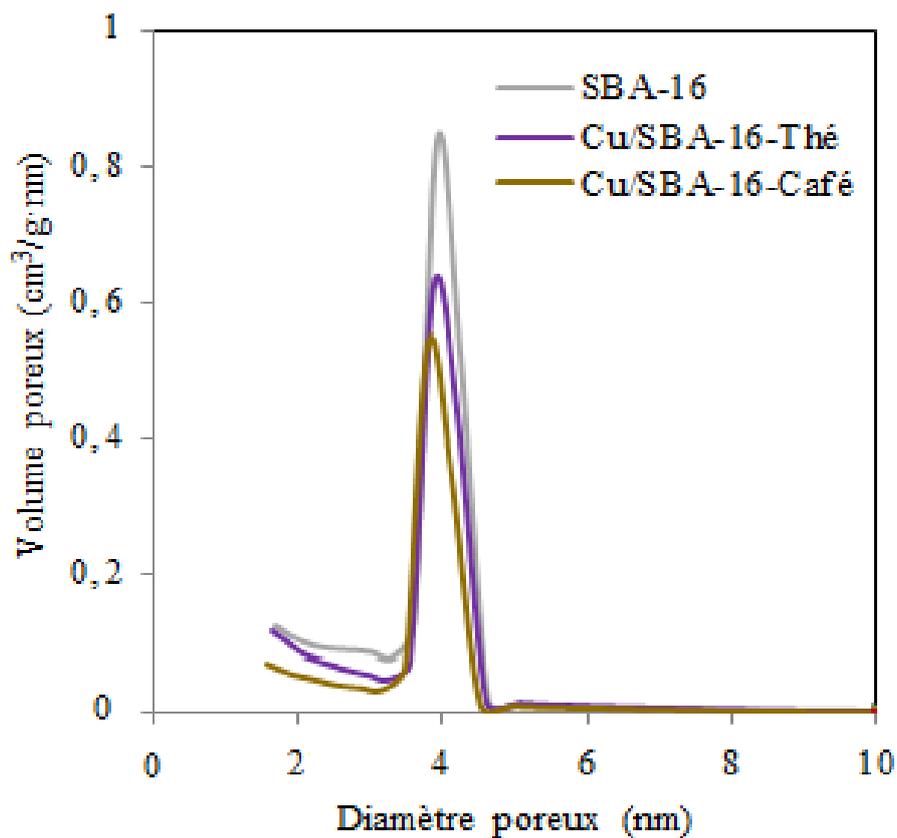


Figure II. 16 : Distribution de la taille des pores du SBA-16 et Cu/SBA-16

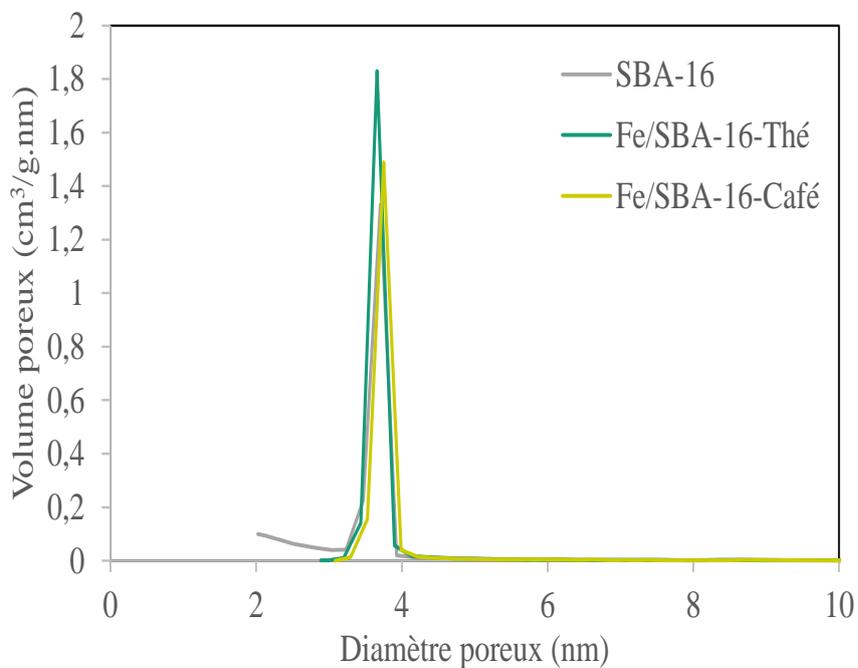


Figure II. 17 : Distribution de la taille des pores du SBA-16 et Fe/SBA-16

L'utilisation des deux agents réducteurs, l'extrait de café et de thé, a entraîné une légère diminution des propriétés texturales pour les deux matériaux SBA après l'incorporation de métal (voir **Tableau II. 3**). Cette diminution de la surface spécifique (SSA) lors de l'insertion des nanoparticules de cuivre (CuNP) et de fer (FeNP) confirme notre observation précédente selon laquelle la SBA-16 présente une SSA plus élevée mais une porosité plus faible par rapport à la SBA-15 en utilisant l'extrait de café comme agent réducteur.

L'utilisation de thé vert a entraîné une dégradation similaire de la SSA jusqu'à 483, 424, 535 et 334 m²/g pour Cu/SBA-15-Thé, Fe/SBA-15-Thé, Cu/SBA-16-Thé et Fe/SBA-16-Thé respectivement. Cette dégradation s'est accompagnée d'une diminution du volume des pores pour les deux matériaux SBA lors de l'incorporation des nanoparticules de Cu et de Fe.

Tableau II. 3 : Propriétés texturales et structurales des échantillons SBA, Cu/SBA et Fe/SBA

Échantillon	S_{BET} (m ² /g) ^a	Volume poreux (cm ³ /g) ^b	D (nm) ^c	Épaisseur des parois (nm) ^d	d ₁₀₀ ou d ₁₁₀ (nm) ^e	a ₀ (nm) ^f
SBA-15	626	1,001	6,9	3,1	8,654	10
Cu/SBA-15-Café	395	0,638	6,8	3,2	8,654	10
Cu/SBA-15-Thé	483	0,761	6,8	3,2	8,654	10
Fe/SBA-15-Café	418	0,667	6	4	8,654	10
Fe/SBA-15-Thé	424	0,638	6	4	8,654	10
SBA-16	656	0,581	4	8	9,807	13,9
Cu/SBA-16-Café	402	0,384	3,9	8,1	9,807	13,9
Cu/SBA-16-Thé	535	0,484	4	8	9,807	13,9
Fe/SBA-16-Café	388	0,451	4	8	9,807	13,9
Fe/SBA-16-Thé	334	0,364	4	8	9,807	13,9

^a Surface spécifique évaluée à l'aide de méthode BET

^b Volume poreux total estimé à P/P₀ = 0,99

^c Diamètre des pores estimé à partir de la branche d'adsorption à l'aide du modèle BJH

^d L'épaisseur de paroi a été calculée à l'aide des équations suivantes : Épaisseur des parois = a₀ - taille des pores (BJH) pour SBA-15 et Épaisseur des parois = (√3/2)a₀ - taille des pores (BJH) pour SBA-16

^e Distance inter-réticulaire calculée à partir des données DRX, d₁₀₀ pour SBA-15 et d₁₁₀ pour SBA-16

^f Paramètre de maille a₀ = 2d₁₀₀/√3 pour SBA-15 et a₀ = √2d₁₁₀ pour SBA-16

II.5.5. La taille des particules

Les images MET des échantillons incorporés de métal de cuivre ont révélé des CuNPs presque parfaitement alignés avec des tailles allant principalement de 2 à 7 nm, comme évalué statistiquement entre les plus petites et les plus grandes tailles de taches noires mesurées graphiquement par une échelle à l'aide du logiciel Image-J. Une telle estimation est purement qualitative mais tout à fait satisfaisante pour une simple comparaison. La taille estimée des particules ne dépassait pas le diamètre des canaux, comme le confirme l'absence totale de taches noirâtres sur la surface externe du Cu/SBA-15-Café (**Figure II. 18**) et du Cu/SBA-15-Thé (**Figure II. 19**).

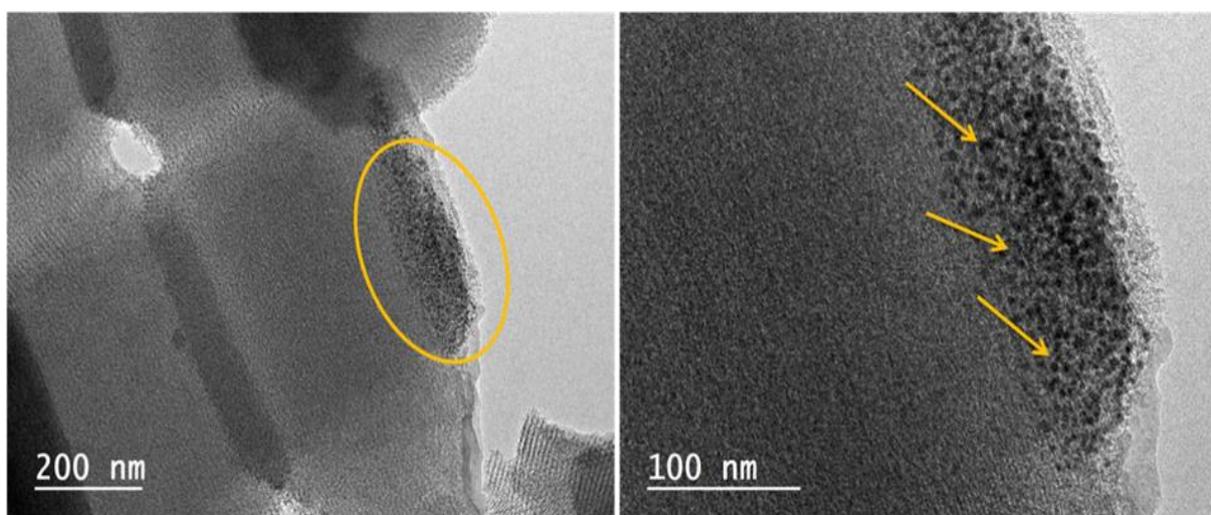


Figure II. 18 : Images de MET de Cu/SBA-15-Café

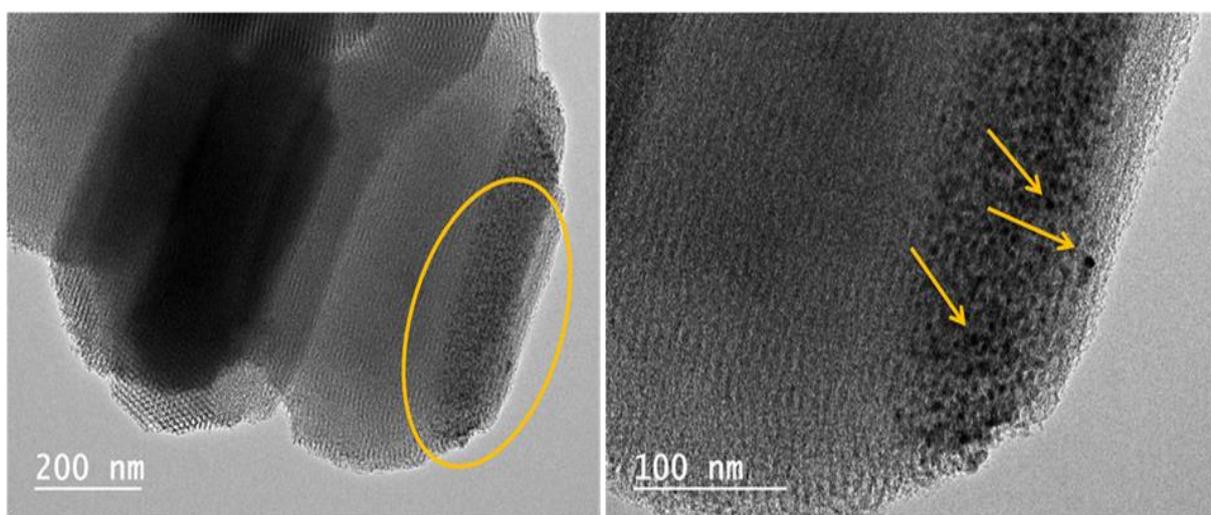


Figure II. 19 : Images de MET de Cu/SBA-15-Thé

Une dispersion aléatoire de taches sombres, significativement plus étendues, d'environ 20 à 30 nm a été observés sur Cu/SBA-16-Café (**Figure II. 20**), tandis que des taches plus petites (10 à 20 nm) étaient présentes sur Cu/SBA-16-Thé (**Figure II. 21**). Ces observations suggèrent la formation d'agrégats organiques étendus emprisonnant des particules plus fines à l'extérieur des canaux SBA-16. Cette formation d'agrégats organiques pourrait être attribuée à des réactions complexes entre les composés organiques présents dans le café ou le thé et les nanoparticules de cuivre. On anticipe que ces agrégats volumineux peuvent obstruer les entrées des canaux et entraver la diffusion des molécules organiques. Il semble que les composants du thé vert favorisent également une dispersion et une stabilisation accrues du cuivre, probablement en raison d'une capacité de chélation plus élevée entre les ions Cu et flavonoïdes.

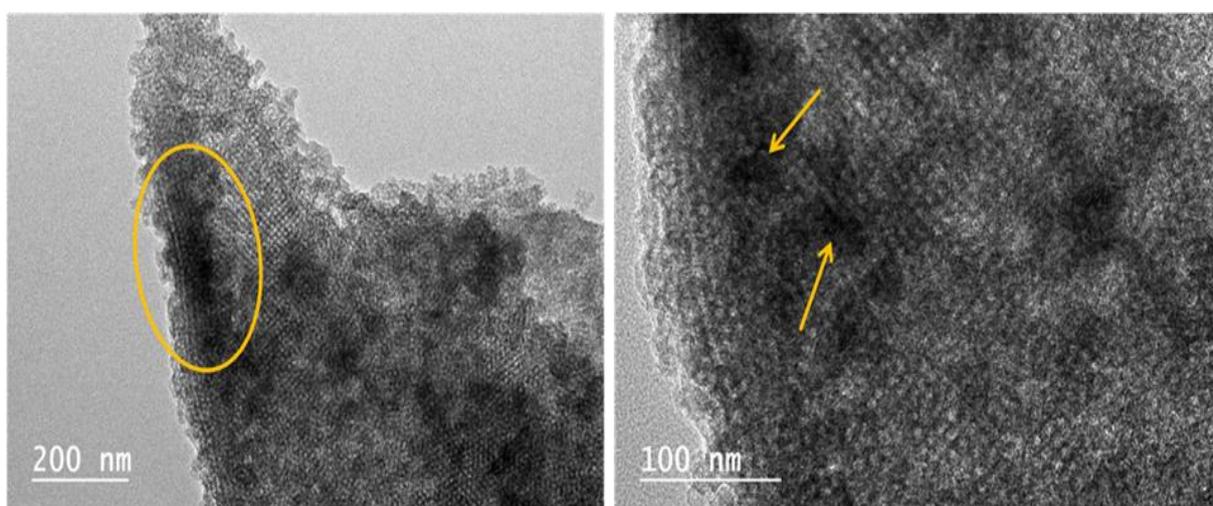


Figure II. 20 : Images de MET de Cu/SBA-16-Café

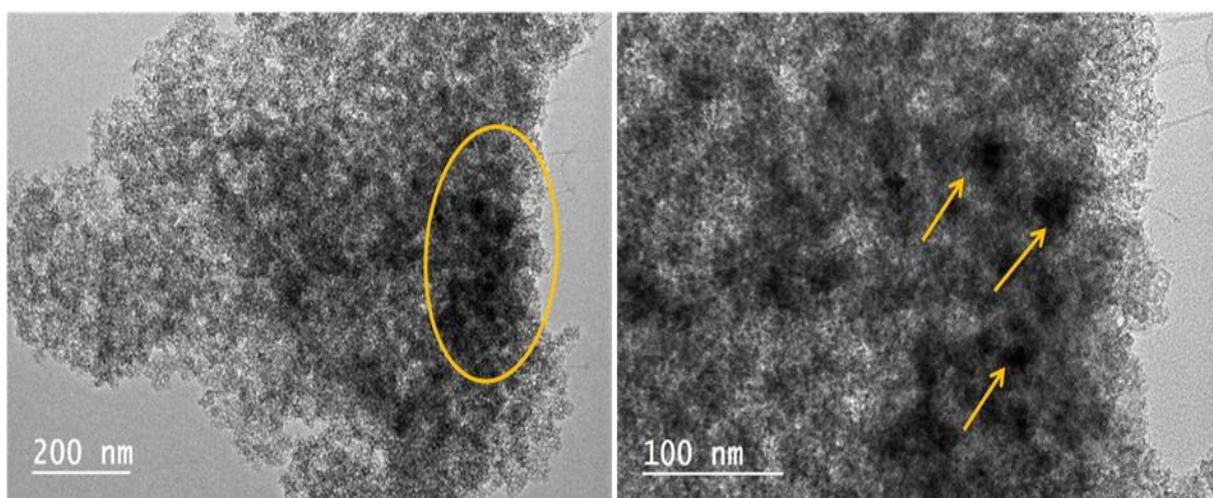


Figure II. 21 : Images de MET de Cu/SBA-16-Thé

Des informations plus approfondies obtenues grâce à l'analyse EDX de certaines taches concentrées des images MET ont révélé des signaux EDX d'intensité plus élevée à environ 0,8–0,95 keV (Cu-L_{alpha}), 8,1–8,2 keV (Cu-K_{alpha}) et 8,8–8,9 keV (Cu-K_{beta}) dans SBA-15 (**Figure II. 22** et **Figure II. 23**) par rapport à SBA-16 (**Figure II. 24** et **Figure II. 25**). Cela représente des quantités plus élevées (2,1 %) de cuivre incorporé dans les échantillons à base de SBA-15 et s'explique par leurs canaux parallèles qui favorise une diffusion du métal plus facile par rapport à SBA-16 qui est sous forme de cage tridimensionnel (0,9% de cuivre incorporé).

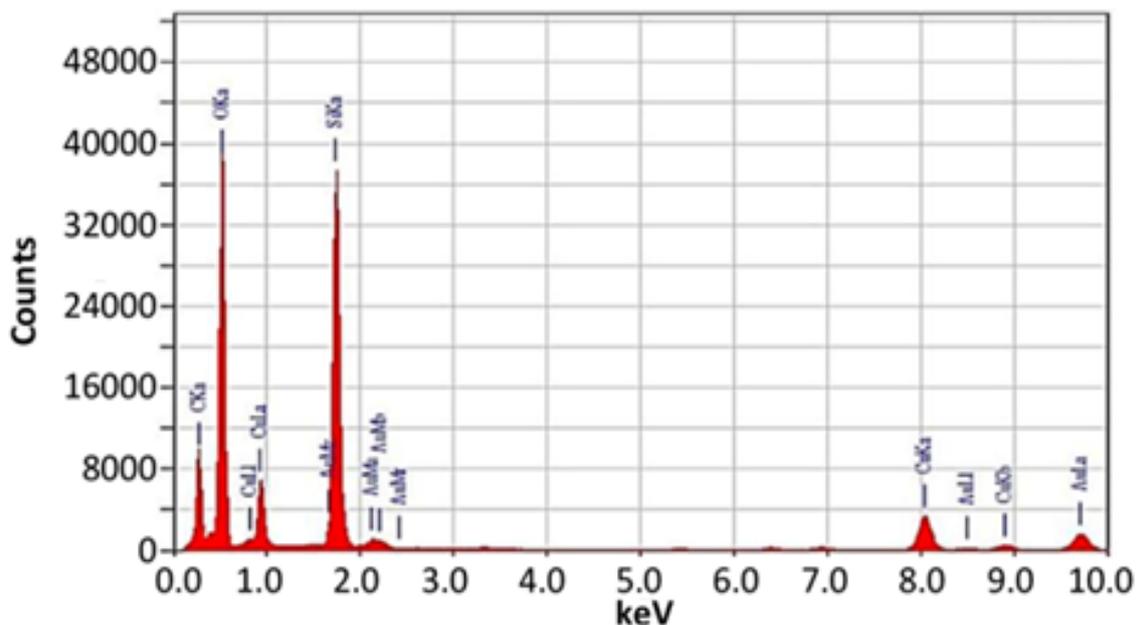


Figure II. 22 : ED-XRF de Cu/SBA-15-Café

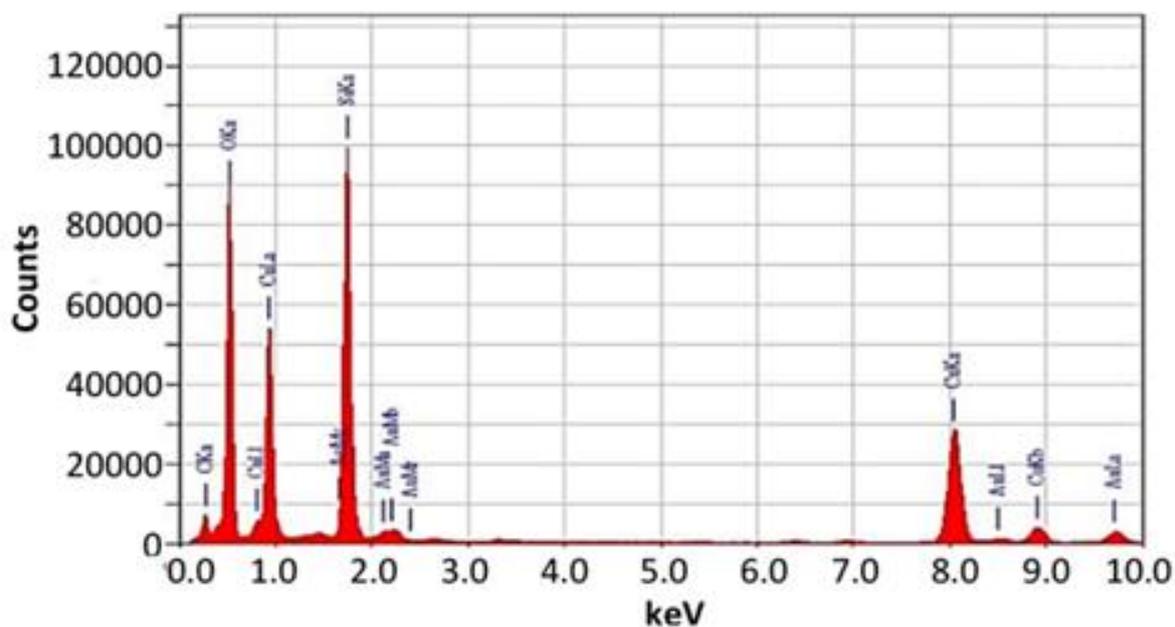


Figure II. 23 : ED-XRF de Cu/SBA-15-Thé

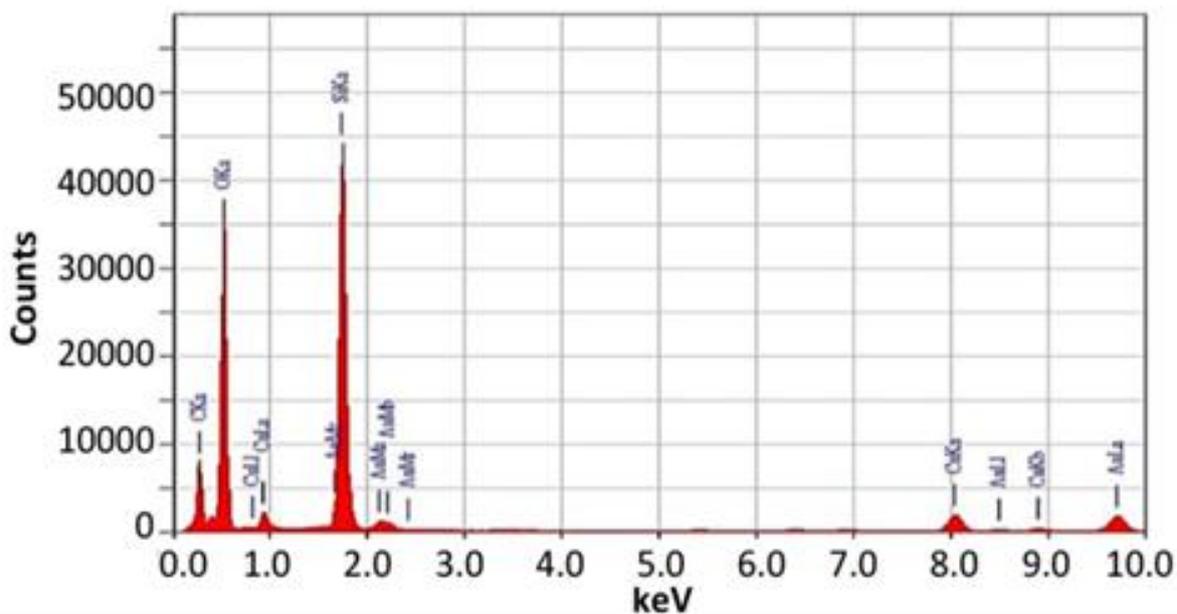


Figure II. 24 : ED-XRF de Cu/SBA-16-Café

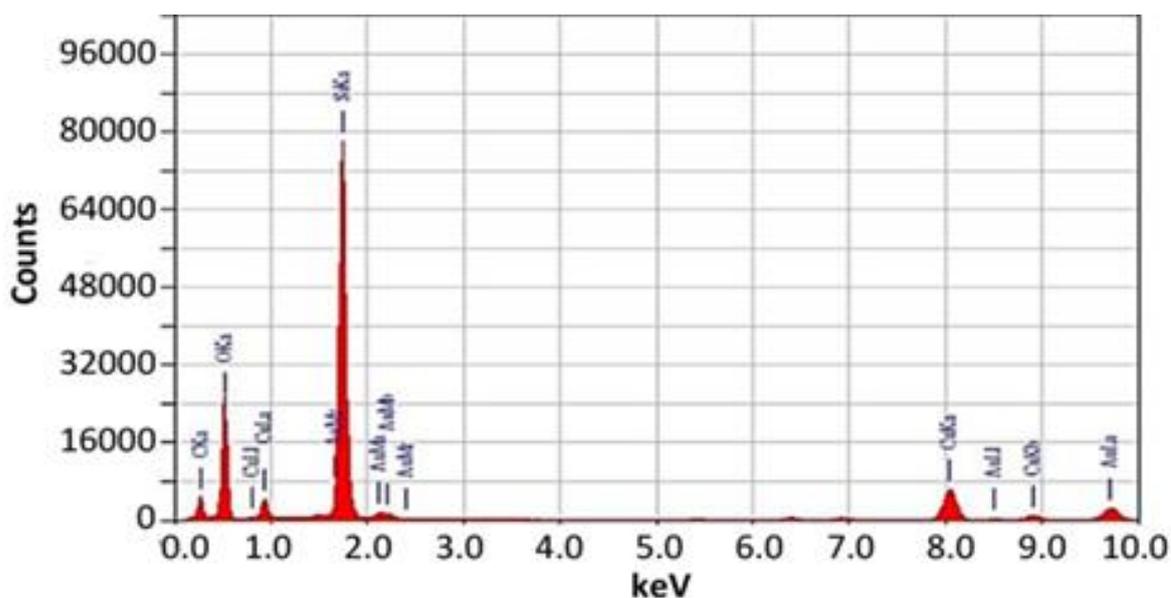


Figure II. 25 : ED-XRF de Cu/SBA-16-Thé

Le rayon K_{α} plus intense du carbone à environ 0,15–0,24 keV observé pour Cu/SBA-café (Figure II. 22 et Figure II. 24) suggère l'incorporation de quantités plus élevées de composants de café par rapport aux échantillons de SBA traités au thé (Figure II. 23 et Figure II. 25). Néanmoins, cela contraste avec le rayon K_{α} plus intense du carbone observé pour Cu/SBA-15-thé. Les mesures EDX ont donné des teneurs en Cu de 2,9, 2,85, 3,27 et 1,52 % pour Cu/SBA-15-Café, Cu/SBA-15-Thé, Cu/SBA-16-Café et Cu/SBA-16-Thé, respectivement. Les calculs basés sur les compositions chimiques à base d'EDX ont donné un

rapport atomique cuivre/carbone d'environ 0,26 pour Cu/SBA-15-Café et environ 0,32 pour Cu/SBA-15-Thé. En d'autres termes, moins de composants de thé peuvent disperser et stabiliser plus de CuNPs dans le matériau SBA-15. Contrairement aux acides polyphénoliques du café, les flavonoïdes du thé sont censés avoir plus de groupes hydroxyles qui agissent comme des sites de chélation efficaces. Une séquence inverse a été observée pour Cu/SBA-16, vraisemblablement due à la faible contribution de la surface interne.

Ces quantités de CuNPs sont assez appréciables par rapport à celles rapportées dans une grande variété d'ouvrages [25, 26]. Ils proviennent principalement de : (i) un processus de réduction effectué sous un flux d'azote sans O₂ pour éviter la réoxydation des métaux et (ii) la présence in situ d'extrait de café et de thé vert qui assure un piégeage rapide du CuNP et une protection contre la réoxydation. Le compactage de la structure autour du CuNP est un facteur clé à cet égard.

L'analyse par ICP-EOS des échantillons Fe/SBA traités à l'extrait de café a fourni des résultats significatifs, révélant des concentrations de fer de 3,48 % et 2,21 % en poids pour les échantillons Fe/SBA-15-Café et Fe/SBA-16-Café, respectivement. Ces valeurs obtenues se révèlent particulièrement prometteuses et surpassent les résultats rapportés dans d'autres travaux de la littérature [16, 20], indiquant ainsi une incorporation substantielle du fer dans la matrice SBA. Ces résultats renforcent l'idée que l'utilisation d'extrait de café comme agent réducteur peut jouer un rôle significatif dans l'amélioration des propriétés des nanoparticules.

II.5.6. Propriétés thermiques

L'analyse par ATG pour SBA-15, SBA-16, Cu/SBA et Fe/SBA (**Figure II. 26**, **Figure II. 27**, **Figure II. 28** et **Figure II. 29**) a montré une perte de poids plus élevée pour la SBA-15, d'environ 8,3 % entre 20 et 150 °C par rapport à celle du SBA-16 (6 %). Ces valeurs ont été attribuées à une déshydratation réversible et indiquent une teneur en humidité plus élevée dans la SBA-15 probablement en raison de son plus grand volume de pores (1,001 cm³/g contre 0,58 cm³/g) et de son diamètre 6,9 contre 4 nm (**Tableau II. 3**). Cette porosité plus élevée de SBA-15 provient principalement de son épaisseur de parois plus étroite (3,1 nm) par rapport à celle du SBA-16 (8 nm). La perte de masse beaucoup plus faible constatée au-delà de 150 °C jusqu'à 700 °C a été attribuée à la déshydroxylation [3].

Des changements marqués dans les thermogrammes ont été enregistrés lors de l'incorporation de CuNPs (**Figure II. 26** et **Figure II. 27**). Cela s'est traduit par une teneur en humidité plus faible (6,2 et 6,5 %) pour les deux échantillons SBA-15 modifiés (**Figure II. 26**). Cette dégradation visible du caractère hydrophile doit être due à une couverture partielle de la surface de la silice par des espèces organiques. Le phénomène inverse a été observé pour les échantillons SBA-16 modifiés (**Figure II. 27**), avec une amélioration de la teneur en humidité jusqu'à 8,2 et 8,3 %. Ceci n'est pas lié aux propriétés texturales, puisque le diamètre des pores et l'épaisseur de parois restent presque constants autour de 4 nm et 8 nm, respectivement (**Tableau II. 3**). L'explication la plus plausible réside dans l'apparition d'une interaction ternaire (hydroxyle organique :métal :eau). En d'autres termes, la simple présence de groupes OH appartenant aux acides polyphénoliques et aux flavonoïdes oxydés autour du MNPs améliore l'affinité de surface envers l'eau [27]. Ce phénomène semble être plus prononcé au sein des agrégats organiques tridimensionnels chargés en cuivre qui se dispersent à la surface externe, en comparaison avec un environnement confiné où l'interaction en deux dimensions est limitée par une surface restreinte (silanol : métal : eau).

Au-delà de 170 °C, des pertes de poids similaires d'environ 14,5 % pour Cu/SBA-15-thé et 8,2 % pour Cu/SBA-16-thé ont été observées, probablement dues à la décomposition des composants du thé. Ce résultat est d'une grande importance car il permet d'établir le seuil de stabilité thermique à cette température.

Des pertes de masse plus élevées d'environ 19 % et 14,6 % ont été obtenues avec des homologues modifiés au café (Cu/SBA-15-Café et Cu/SBA-16-Café, respectivement). Cela est probablement dû à l'incorporation d'une plus grande quantité de composants organiques du café par rapport au thé vert [28]. Cela peut expliquer en quelque sorte la diminution de la dégradation de la SSA et du volume poreux lors de l'utilisation du thé vert en raison d'une obstruction des pores et d'une couverture de surface moins étendue par les composants du thé vert par rapport au café. Ce phénomène était beaucoup plus visible dans les échantillons de SBA-16 et confirme la formation de CuNPs piégés à l'extérieur des canaux interconnectés.

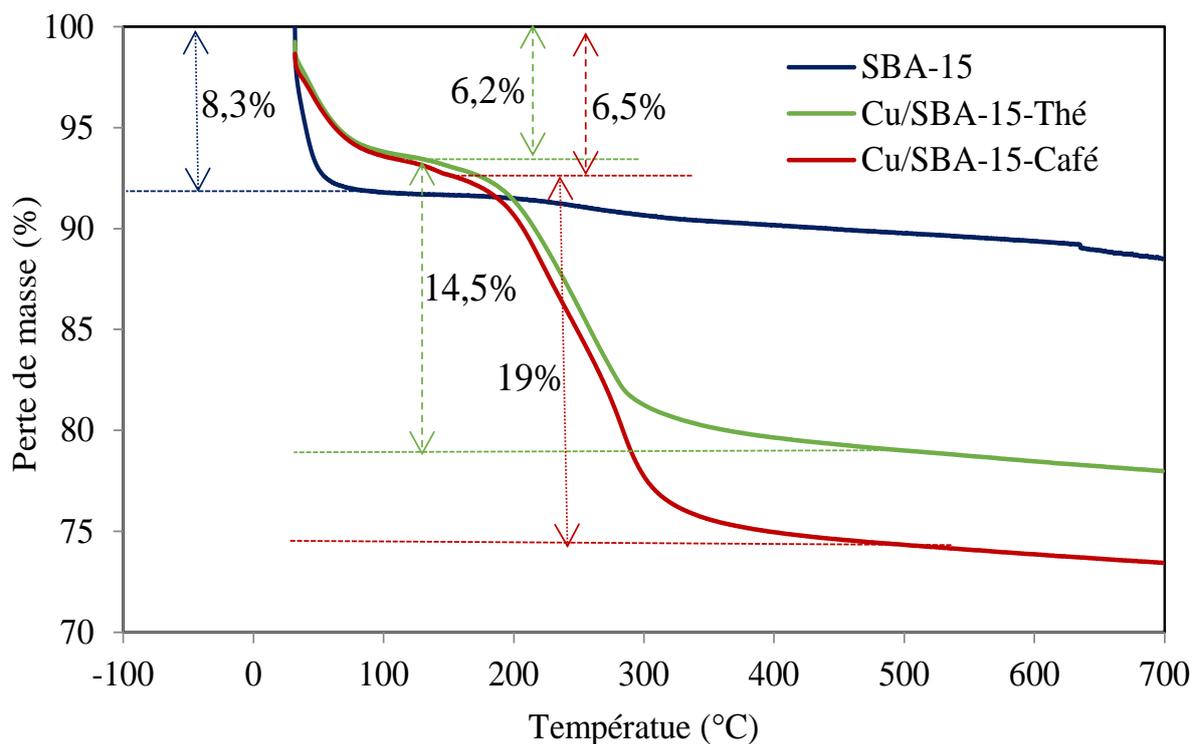


Figure II. 26 : ATG de SBA-15 et Cu/SBA-15

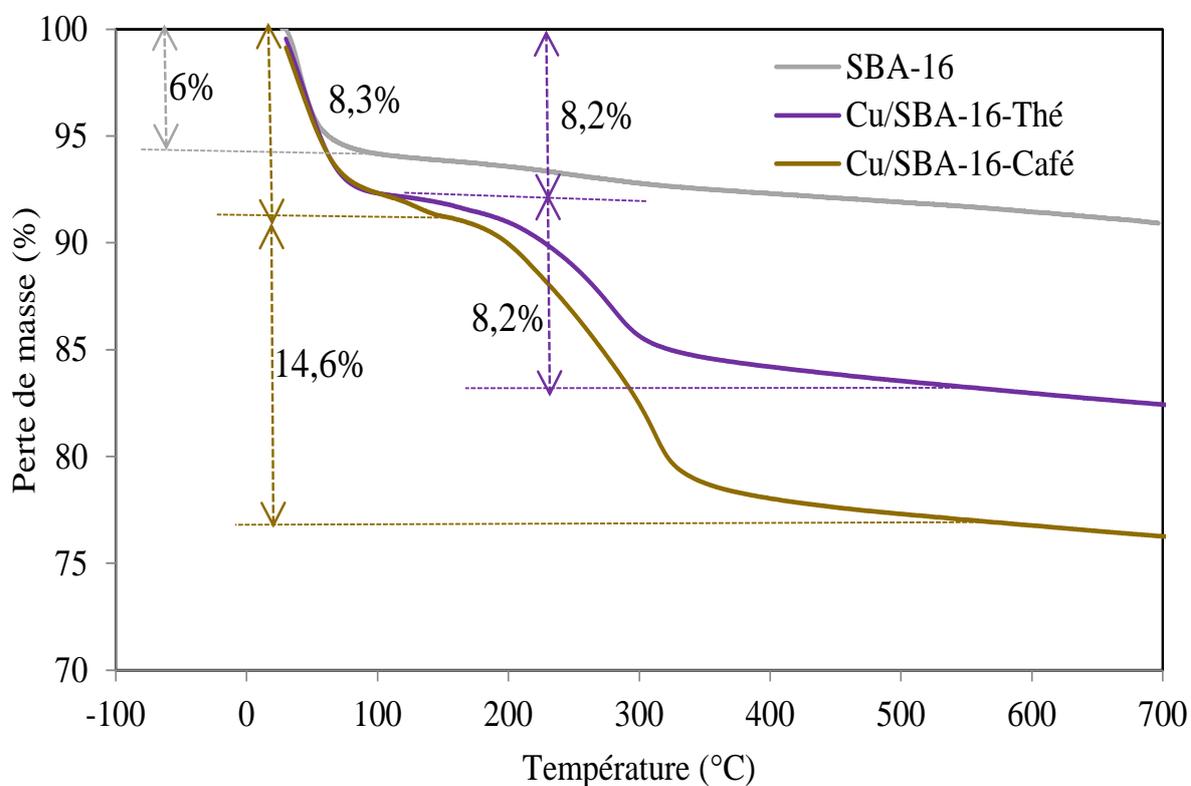


Figure II. 27 : ATG de SBA-16 et Cu/SBA-16

Par ailleurs, des altérations significatives dans les thermogrammes ont été constatées lors de l'intégration de FeNPs (**Figure II. 28** et **Figure II. 29**), entraînant une augmentation de la teneur en humidité pour les échantillons Fe/SBA-15-Thé, Fe/SBA-15-Café et Fe/SBA-16-Café (9,6 %, 10 % et 11,1 %, respectivement). À l'inverse, pour l'échantillons Fe/SBA-16-Thé, on observe une diminution de la teneur en humidité de 3,9 %. Cette variation ne semble pas être attribuable aux propriétés texturales, étant donné que le diamètre des pores et l'épaisseur des parois restent presque constants (**Tableau II. 3**). Cela peut être expliqué par la simple présence de groupes OH qui influence sur l'affinité de la surface vis-à-vis de l'eau [27].

Les thermogrammes des échantillons Fe/SBA-15-Café, Fe/SBA-15-Thé et Fe/SBA-16-Café, montrent une quantité minimale de perte en masse de 4,3 %, 2,3 % et 1,7 %, respectivement, à une température inférieure à 250 °C, ce qui peut être attribué à la déshydratation de la surface ou à la réorganisation structurale des fractions organiques [29, 30]. En dessus de cette température, la décomposition des composants organiques présents dans le café et le thé sous forme de polyphénol et flavonoïde, à des valeurs de perte en masse de 8,4 %, 14,9 %, 8,2 % et 1,1 % pour les échantillons Fe/SBA-15-Café, Fe/SBA-15-Thé, Fe/SBA-16-Café et Fe/SBA-16-Thé, respectivement. Aucune perte de poids ne s'est produite lorsque la température dépasse les 400 °C.

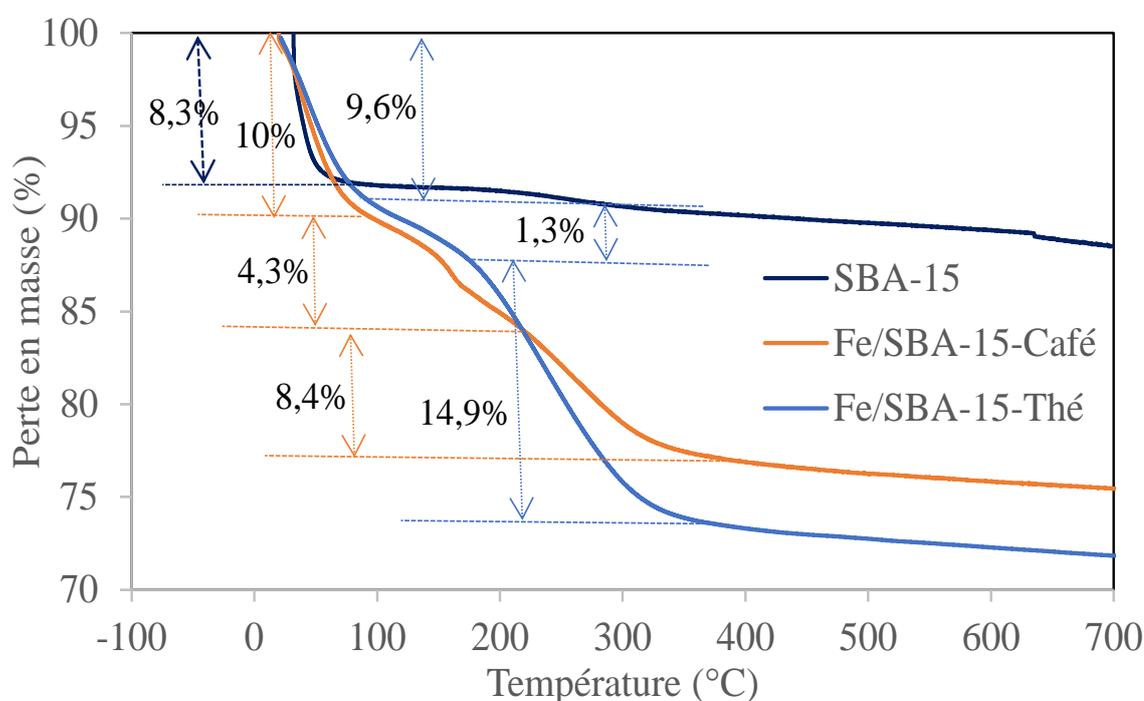


Figure II. 28 : ATG de SBA-15 et Fe/SBA-15

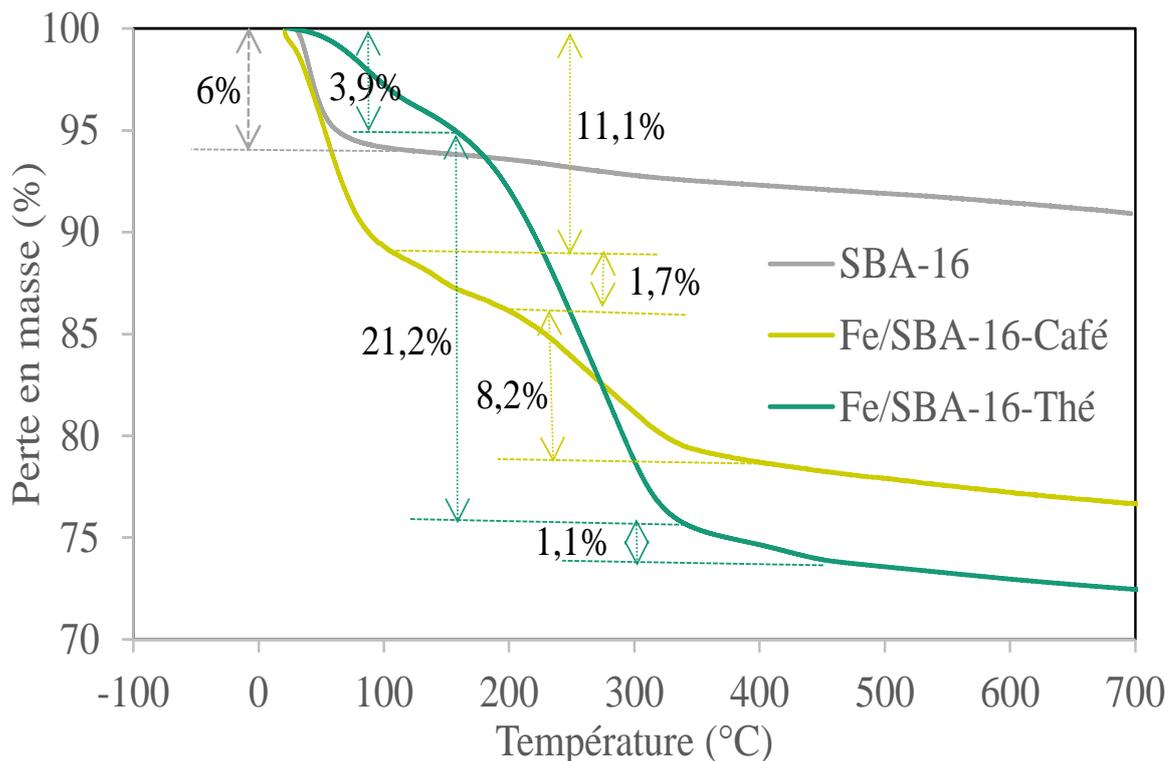


Figure II. 29 : ATG de SBA-16 et Fe/SBA-16

II.5.7. Analyse par IRTF

Les spectres IRTF des échantillons SBA et Cu/SBA traités au café (Figure II. 30) et au thé (Figure II. 31) ont montré une augmentation remarquable de l'intensité de la large bande de 3450 cm^{-1} . Cela a été attribué aux groupes hydroxyles apportés par l'insertion des composants du café et du thé. Cela a été confirmé par une augmentation marquée de l'intensité pour les bandes de 1642 et 1384 cm^{-1} attribuées aux polyphénols et aux composés N. La plus faible intensité des bandes apparaissant à 464 cm^{-1} et 1085 cm^{-1} (élongation symétrique et asymétrique de la liaison Si-O-Si), à 803 cm^{-1} (élongation de la liaison Si-O) et à 967 cm^{-1} (Si-OH) [31] suggère la survenue d'une interaction entre la molécule organique (polyphénol pour café et flavonoïde pour le thé) et la surface de la silice.

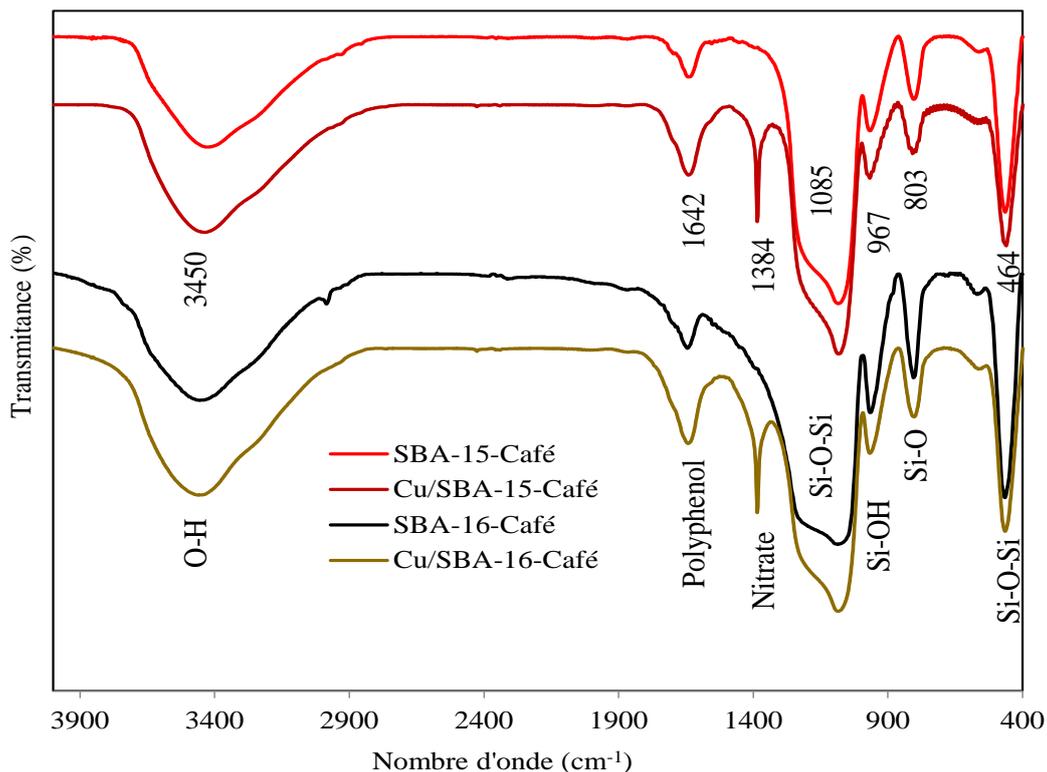


Figure II. 30 : Courbes IRTF des échantillons de SBA traités au café

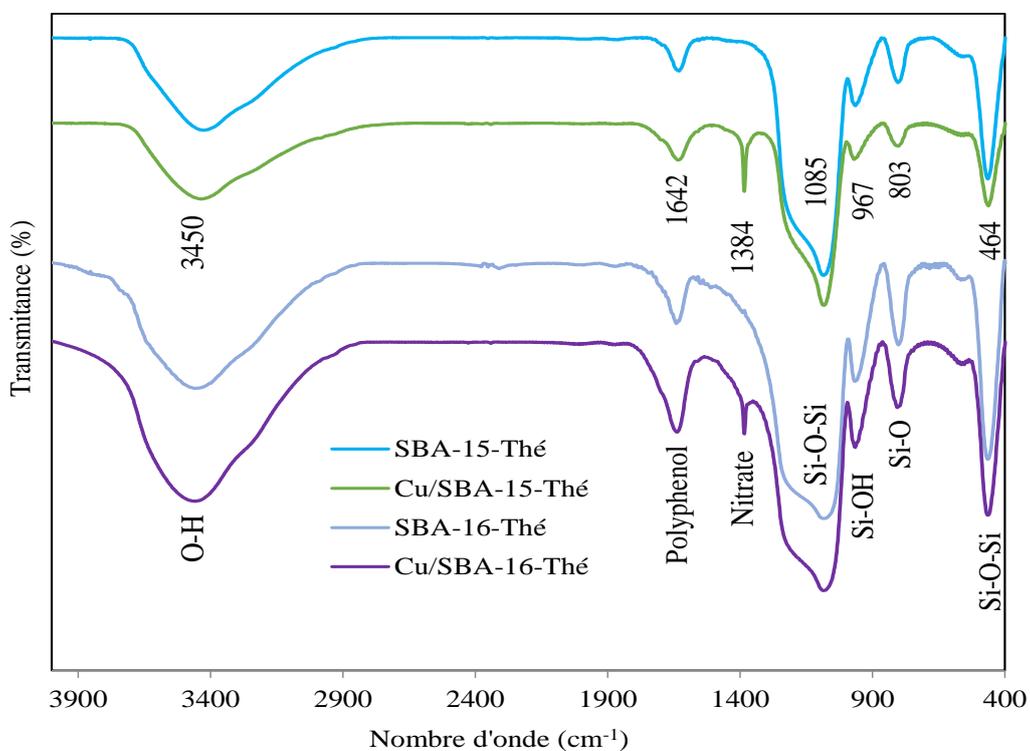


Figure II. 31 : Courbes IRTF des échantillons de SBA traités au thé

Ce résultat était en quelque sorte attendu, étant donné que les paires d'électrons de leurs atomes d'oxygène des groupes OH, Si-Si et Si-OH devraient inévitablement impliquer une interaction acide-base de Lewis avec CuNP et des ponts H avec les groupes hydroxyles et carboxyles du café et les composants du thé. Ce phénomène semble être plus prononcé dans Cu/SBA-15-Café que dans Cu/SBA-16-Thé, confirmant ainsi la présence de CuNPs plus dispersés au sein d'agrégats organiques de Cu moins compacts et plus étendus. L'acidité légèrement plus élevée du SBA-16 doit jouer un certain rôle en fournissant une basicité de Lewis inférieure par rapport à SBA-15. Cette dernière est supposée avoir une charpente avec moins de structure de bord et par conséquent, moins de silanols de bord et plus de groupements Si-O-Si par rapport à la SBA-16.

II.6. Conclusion

Les résultats obtenus dans ce chapitre permettent de conclure que les extraits de café et de thé contiennent des agents réducteurs capables de favoriser une dispersion efficace du cuivre et du fer dans la silice mésoporeuse de type SBA. Les SBA-15 et SBA-16 chargés en cuivre ou en fer ont révélé des améliorations de leur basicité de surface et de leur caractère hydrophile par rapport aux matériaux de départ. Il est important de noter que ces améliorations dépendent fortement du type de réducteur utilisé et de la structure mésoporeuse de la silice. Les caractérisations effectuées ont démontré que les interactions entre les groupements hydroxyles OH des nanoparticules de métal et la surface de la silice jouent un rôle clé dans la dispersion du métal et la taille des particules. De plus, la quantité des groupes Si-O-Si disponibles semble influencer non seulement la dispersion du métal, mais aussi la basicité de la surface et le caractère hydrophile.

II.7. Références bibliographiques

- [1] "Introduction: Nanoparticle Chemistry," *Chemical Reviews*, vol. 116, pp. 10343-10345, 2016/09/28 2016.
- [2] Y. Xia, Z. Yang, and R. Mokaya, "Templated nanoscale porous carbons," *Nanoscale*, vol. 2, pp. 639-659, 2010.
- [3] R. Ouargli, R. Hamacha, N. Benharrats, A. Boos, and A. Bengueddach, " β -diketone functionalized SBA-15 and SBA-16 for rapid liquid-solid extraction of copper," *Journal of Porous Materials*, vol. 22, pp. 511-520, 2015.
- [4] D. Zhao, "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores," *Science*, vol. 279, pp. 548-552, 1998.
- [5] T.-W. Kim, R. Ryoo, K. P. Gierszal, M. Jaroniec, L. A. Solovyov, Y. Sakamoto, *et al.*, "Characterization of mesoporous carbons synthesized with SBA-16 silica template," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, pp. 1560-1571, 2005.
- [6] K. N. E. H. Sekkal, R. Ouargli-Saker, A. K. Lachachi, M. Zekkari, A.-P. Beltrao-Nunes, L. Michelin, *et al.*, "Effect of copper dispersion on SBA-15 and SBA-16 affinity towards carbon dioxide—an approach through thermal programmed desorption," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 23, p. 154, 2021/07/31 2021.
- [7] A. Farah, T. de Paulis, L. C. Trugo, and P. R. Martin, "Effect of Roasting on the Formation of Chlorogenic Acid Lactones in Coffee," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 53, pp. 1505-1513, 2005/03/01 2005.
- [8] M. Reto, M. E. Figueira, H. M. Filipe, and C. M. M. Almeida, "Chemical Composition of Green Tea (*Camellia sinensis*) Infusions Commercialized in Portugal," *Plant Foods for Human Nutrition*, vol. 62, p. 139, 2007/09/27 2007.
- [9] J. Herrera, J. Kwak, J. Hu, Y. Wang, C. Peden, J. Macht, *et al.*, "Synthesis, characterization, and catalytic function of novel highly dispersed tungsten oxide catalysts on mesoporous silica," *Journal of Catalysis*, vol. 239, pp. 200-211, 2006.
- [10] A. Scalbert and G. Williamson, "Dietary Intake and Bioavailability of Polyphenols," *J Nutr*, vol. 130, pp. 2073S--2085S, 2000.
- [11] H. Sun, Q. Tang, Y. Du, X. Liu, Y. Chen, and Y. Yang, "Mesostructured SBA-16 with excellent hydrothermal, thermal and mechanical stabilities: Modified synthesis and its catalytic application," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 333, pp. 317-323, 2009.
- [12] H. Kausar, A. A.-O. Mehmood, R. T. Khan, K. S. Ahmad, S. Hussain, F. Nawaz, *et al.*, "Green synthesis and characterization of copper nanoparticles for investigating their effect on germination and growth of wheat," 2022.
- [13] S. Guo, M. Chen, L. You, Y. Wei, C. Cai, Q. Wei, *et al.*, "3D printed hierarchically porous zero-valent copper for efficient pollutant degradation through peroxydisulfate activation," *Separation and Purification Technology*, vol. 305, p. 122437, 2023/01/15/ 2023.
- [14] X. Sun, H. Yu, D. Zheng, X. Wang, J. Li, and L. Wang, "Incorporation of nanoscale zero-valent iron particles inside the channels of SBA-15 silica rods by a "two solvents" reduction technique," *Applied Surface Science*, vol. 279, pp. 1-6, 2013/08/15/ 2013.

- [15] C. T. Wirth, B. C. Bayer, A. D. Gamalski, S. Esconjauregui, R. S. Weatherup, C. Ducati, *et al.*, "The Phase of Iron Catalyst Nanoparticles during Carbon Nanotube Growth," *Chemistry of Materials*, vol. 24, pp. 4633-4640, 2012/12/21 2012.
- [16] M. S. Kumar, J. Pérez-Ramírez, M. N. Debbagh, B. Smarsly, U. Bentrup, and A. Brückner, "Evidence of the vital role of the pore network on various catalytic conversions of N₂O over Fe-silicalite and Fe-SBA-15 with the same iron constitution," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 62, pp. 244-254, 2006/02/22/ 2006.
- [17] Y. Sun, S. Walspurger, J.-P. Tessonnier, B. Louis, and J. Sommer, "Highly dispersed iron oxide nanoclusters supported on ordered mesoporous SBA-15: A very active catalyst for Friedel–Crafts alkylations," *Applied Catalysis A: General*, vol. 300, pp. 1-7, 2006/01/20/ 2006.
- [18] R. Singh, V. Misra, and R. P. Singh, "Synthesis, characterization and role of zero-valent iron nanoparticle in removal of hexavalent chromium from chromium-spiked soil," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 13, pp. 4063-4073, 2011/09/01 2011.
- [19] M. S. Kumar, M. Schwidder, W. Grünert, and A. Brückner, "On the nature of different iron sites and their catalytic role in Fe-ZSM-5 DeNO_x catalysts: new insights by a combined EPR and UV/VIS spectroscopic approach," *Journal of Catalysis*, vol. 227, pp. 384-397, 2004/10/25/ 2004.
- [20] Y. Li, Z. Feng, H. Xin, F. Fan, J. Zhang, P. C. M. M. Magusin, *et al.*, "Effect of Aluminum on the Nature of the Iron Species in Fe-SBA-15," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 26114-26121, 2006/12/01 2006.
- [21] Y. Li, Z. Feng, Y. Lian, K. Sun, L. Zhang, G. Jia, *et al.*, "Direct synthesis of highly ordered Fe-SBA-15 mesoporous materials under weak acidic conditions," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 84, pp. 41-49, 2005/09/15/ 2005.
- [22] K. S. W. Sing, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 54, pp. 2201-2218, 1982.
- [23] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, and J. Chen, *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials*: John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- [24] V. Meynen, P. Cool, and E. F. Vansant, "Verified syntheses of mesoporous materials," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 125, pp. 170-223, 2009.
- [25] N. Bukit, E. M. Ginting, E. A. Hutagalung, E. Sidebang, E. Frida, and B. F. Bukit, "Preparation and characterization of oil palm ash from boiler to nanoparticle," vol. 58, pp. 195-200, 2019.
- [26] K. Yamamoto, M. Takahashi, Y. Kamikubo, Y. Sugiura, S. Iwasawa, T. Nakata, *et al.*, "Optimization of Cu content for the development of high-performance T5-treated thixo-cast Al–7Si–0.5Mg–Cu (wt.%) alloy," *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 93, pp. 178-190, 2021/12/10/ 2021.
- [27] S.-B. Zhu, "Interactions of water, ions, and atoms with metal surfaces," *Surface Science*, vol. 329, pp. 276-284, 1995/05/20/ 1995.
- [28] A. L. Klatsky, M. A. Armstrong, and G. D. Friedman, "Coffee, tea, and mortality," *Annals of Epidemiology*, vol. 3, pp. 375-381, 1993.
- [29] N. Anand, K. H. P. Reddy, V. Swapna, K. S. R. Rao, and D. R. Burri, "Fe (III) complex anchored SBA-15 is a new heterogeneous catalyst for the cleavage of aliphatic CC bond

- of styrene and its derivatives," *Microporous and mesoporous materials*, vol. 143, pp. 132-140, 2011.
- [30] Y. Zhang, R. Xiao, X. Gu, H. Zhang, D. Shen, and G. He, "Catalytic pyrolysis of biomass with Fe/La/SBA-15 catalyst using TGA–FTIR analysis," *BioResources*, vol. 9, pp. 5234-5245, 2014.
- [31] A. Hakiki, B. Boukoussa, H. H. Zahmani, R. Hamacha, N. el Houda Hadj Abdelkader, F. Bekkar, *et al.*, "Synthesis and characterization of mesoporous silica SBA-15 functionalized by mono-, di-, and tri-amine and its catalytic behavior towards Michael addition," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 212, pp. 415-425, 2018.

CHAPITRE III

Synthèse et Caractérisations des Nanoparticules de Rhodium

III. Synthèse et Caractérisations des Nanoparticules de Rhodium

III.1. Introduction

L'élaboration des nanoparticules métalliques peut s'effectuer selon diverses méthodes [1], qu'elles soient directes ou impliquent des étapes intermédiaires telles que la préparation de suspensions colloïdales [2], l'innovation consiste à les obtenir sans provoquer d'effets indésirables sur l'environnement ou du moins les minimiser.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés au processus d'imprégnation du métal de Rhodium dans la silice mésoporeuse de type SBA [3], en raison de leurs propriétés structurales et de leur grande surface spécifique [4-6]. La particularité de notre travail est l'utilisation de substances naturelles dans la préparation des suspensions colloïdales, explorant ainsi des alternatives novatrices pour la mise en œuvre de ces nanoparticules.

L'objectif du travail dans ce chapitre était double. Premièrement, la préparation des suspensions colloïdes de rhodium en utilisant des extraits de café et de thé comme agents stabilisants et/ou réducteurs. Deuxièmement, la synthèse des catalyseurs à base de silice utilisant les colloïdes les plus efficaces. Enfin, pour évaluer et comprendre en profondeur les propriétés des matériaux obtenus, des techniques de caractérisations telles que la diffraction des rayons X (DRX), la diffusion aux petits angles (SAXS), la surface spécifique (BET), la thermogravimétrie (ATG) et la spectrométrie de plasma à couplage inductif (ICP) ont été effectuées.

Cette approche innovante, utilisant des substances d'origine biologique [7], présente un grand potentiel pour le développement de catalyseurs respectueux de l'environnement et ouvre des perspectives pour des applications futures.

III.2. Synthèse de la silice mésoporeuse

Les silices mésoporeuses de type SBA-15 et SBA-16 présentent des propriétés structurales remarquables et une surface spécifique significative [8] offrant ainsi une aire d'interaction plus étendue donc des performances catalytiques améliorées.

III.2.1. Réactifs utilisés

Les réactifs utilisés dans la synthèse de la silice mésoporeuse de type SBA-15 et SBA-16 sont ci-dessous :

- Eau déminéralisée (H₂O)
- Acide Chlorhydrique (HCl)
- Tétraéthylorthosilicate (TEOS)
- Pluronic P123
- Pluronic F127

III.2.2. Synthèse de SBA-15 et SBA-16

La SBA-15 et la SBA-16 ont été synthétisées selon le protocole décrit auparavant dans le chapitre II, schématisé dans la **Figure III. 1**. Ainsi, pour la SBA-16, le Pluronic F127 et le P123 (ou seulement le P123 pour la SBA-15) ont été dissous à une température de 27 ± 2 °C dans de l'eau déminéralisée acidifiée par de l'acide chlorhydrique à une concentration de 2M. Ensuite, de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) a été ajouté goutte à goutte, et le mélange résultant a été agité à 37 ± 1 °C pendant 20 heures. Les hydrogels formés dans les deux cas ont ensuite été transférés dans un autoclave en téflon doublé d'acier inoxydable et maintenus à 100 °C pendant 48 heures. Les poudres blanches ainsi obtenues ont été récupérées par filtration, lavées plusieurs fois à l'eau déminéralisée, puis séchées à 60 °C pendant 12 h. Enfin, les poudres blanches de SBA-15 et SBA-16 ont été calcinées à 550 °C pendant 6 heures sous un flux d'air afin d'éliminer la matrice organique.

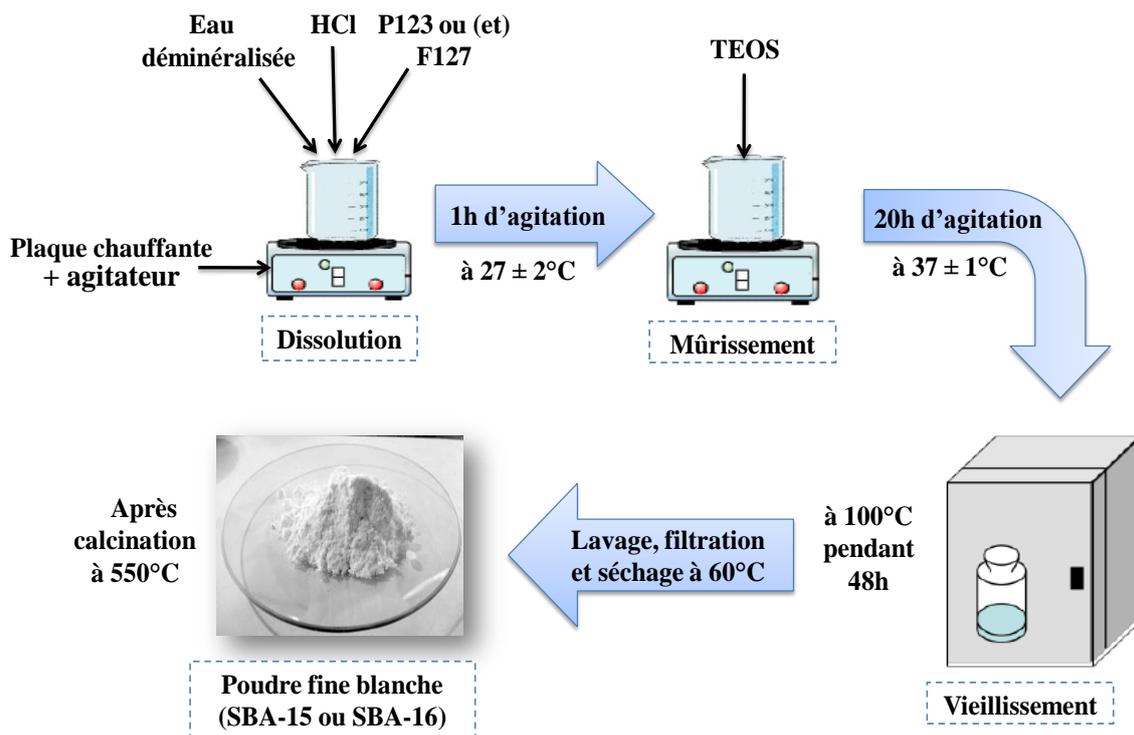


Figure III. 1 : Protocole de synthèse de SBA-15 et SBA-16

III.3. Elaboration des nanoparticules de Rhodium

Parmi les avancées notables dans le domaine de la chimie des matériaux est l'intégration de substances biologiques dans la synthèse des nanoparticules [9]. Une recherche préalable menée par Onitsuka *et al* [10] a révélé que les extraits de thé contiennent à la fois un réducteur et un agent tensioactif. En tenant compte de cette observation, l'objectif principal de cette expérience était d'améliorer la synthèse des nanoparticules de rhodium en substituant la molécule tensioactive rare le Chlorure de N,N-diméthyl-N-cétyl-N-(2-hydroxyéthyl)ammonium (HEA16Cl) [11], utilisée dans la préparation des suspensions colloïdales de Rh^0 [12], par une substance naturelle disponible, telle que le café ou le thé. De plus, de remplacer le réducteur toxique, le borohydrure de sodium ($NaBH_4$), en se basant sur les résultats obtenus dans le **Chapitre II**.

III.3.1. Réactifs utilisés

Les différentes substances utilisées pour l'élaboration des nanoparticules de Rhodium sont les suivantes :

- SBA-15 et SBA-16
- Rhodium Chloride Tri hydraté ($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
- Tétrahydruoborate de sodium (NaBH_4)
- Chlorure de N,N-diméthyl-N-cétyl-N-(2-hydroxyéthyl)ammonium (HEA16Cl)
- Café robusta (moulu et vendu en vrac)
- Thé vert (EL MARWAN)
- Eau distillée (H_2O)

III.3.2. Préparation de suspensions colloïdales

La suspension colloïdale de référence, notée Coll_{ref} [13], utilisée comme modèle, a été obtenue en suivant le protocole présenté en organigramme dans la **Figure III. 2**.

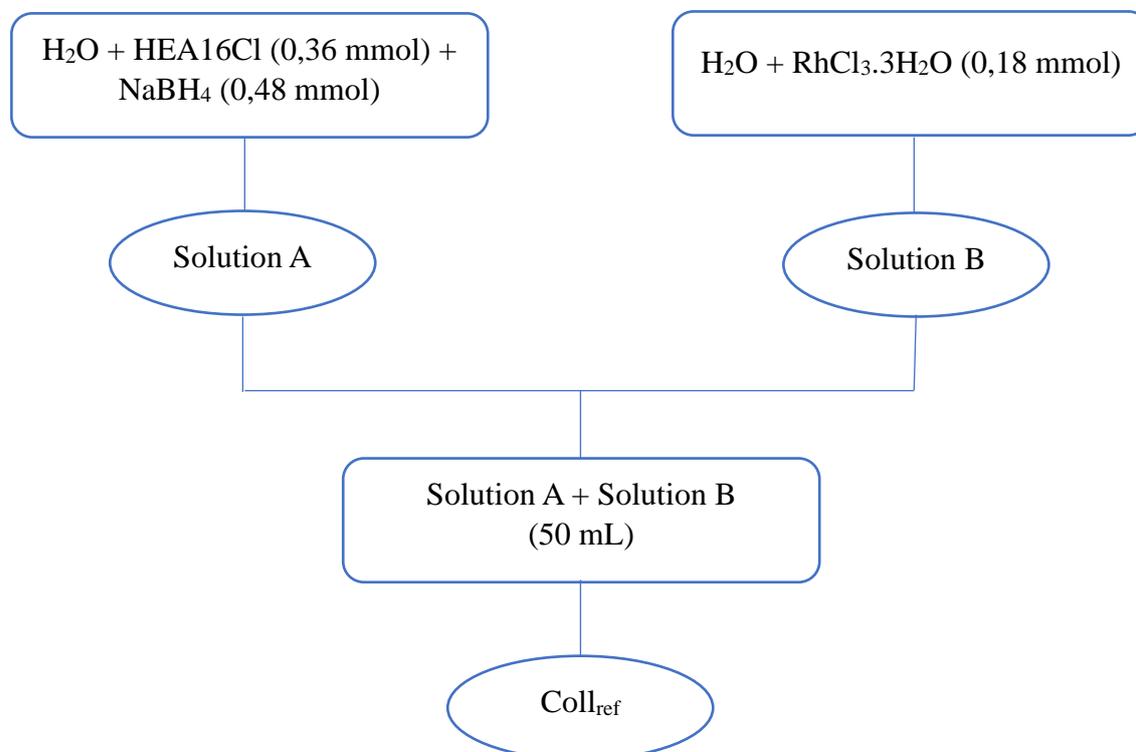


Figure III. 2 : Protocole de préparation de la suspension colloïdale de référence [13]

Cette étape a pour objectif la préparation des suspensions colloïdales de rhodium de manière plus respectueuse de l'environnement que celle utilisée par la référence [13]. Pour ce faire, une série d'expériences a été réalisée. L'idée était d'obtenir une suspension colloïdale ayant au moins les caractéristiques de Coll_{ref} (c'est-à-dire une couleur noire, la libération de H₂ et aucune précipitation). Dans cette optique, une solution **B** de Rh³⁺ contenant du chlorure de rhodium et de l'eau distillée a été préparée. Plusieurs solutions aqueuses **A** ont également été obtenues en faisant varier les quantités de NaBH₄, d'extrait de café/d'extrait de thé, tout en maintenant un volume total équivalent. Les différentes combinaisons de concentrations étudiées sont répertoriées dans le **Tableau III. 1**.

Les extraits de café et de thé ont été préparés par une simple décoction, en variant à chaque fois le poids pris en fonction de la quantité d'eau distillée introduite.

Tableau III. 1 : Quantités de réactifs utilisés pour la préparation des suspensions colloïdales

Coll _{x_y_Bz}	A				B		Observations			
Suspension colloïdale N°	Extrait de café/thé (mL)	Concentration d'extrait (g/mL)	NaBH ₄ (10 ⁻³ mol)	H ₂ O (mL)	RhCl ₃ .3H ₂ O (10 ⁻³ mol)	H ₂ O (mL)	Noir	Dégagement de H ₂	Précipitation	
Coll _{non_B2.7}	/	/	0,48	47,5	0,18	2,5	Oui	Non	Oui	
Coll _{non_B21}	/	/	1,9	23,7	0,09	1,2	Oui	Oui	Oui	
Coll _{café_0.2}	Café	10	0,02	/	37,5	0,18	2,5	Non	Non	Oui
Coll _{café_0.4}		10	0,04	/	37,5	0,18	2,5	Non	Non	Non
Coll _{café_1.4}		18	0,08	/	29,5	0,18	2,5	Oui	Non	Non
Coll _{café_2.4}		30	0,08	/	17,5	0,18	2,5	Oui	Non	Non
Coll _{café_0.4_B2.7}		10	0,04	0,48	37,5	0,18	2,5	Oui	Oui	Oui
Coll _{café_0.4_B5.3}		5	0,04	0,48	18,7	0,09	1,2	Oui	Oui	Oui
Coll _{café_1.2_B8}		15	0,04	0,72	8,7	0,09	1,2	Oui	Oui	Oui
Coll _{café_1.9_B2.8}		23,7	0,04	0,25	/	0,09	1,2	Oui	Oui	Oui

Coll _{café_1.9_B5.3}	Thé	23,7	0,04	0,48	/	0,09	1,2	Oui	Oui	Oui
Coll _{café_2.4_B5.3}		15	0,08	0,48	8,7	0,09	1,2	Oui	Oui	Oui
Coll _{café_0.4_B2.7}		10	0,04	0,49	37,5	0,18	2,5	Oui	Oui	Oui
Coll _{café_1.4_B2.6}		18	0,08	0,46	29,5	0,18	2,5	Oui	Oui	Oui
Coll _{café_2.4_B2.8}		30	0,08	0,50	17,5	0,18	2,5	Oui	Oui	Oui
Coll _{café_2.4_B5.6}		30	0,08	1,01	17,5	0,18	2,5	Oui	Oui	Non
Coll _{café_2.4_B11.2}		30	0,08	2,02	17,5	0,18	2,5	Oui	Oui	Non
Coll _{café_2.4_B17.1}		30	0,08	3,08	17,5	0,18	2,5	Oui	Oui	Non
Coll _{café_3.8_B15.8}		23,7	0,08	1,42	/	0,09	1,2	Oui	Oui	Non
Coll _{thé_0.4}	Thé	10	0,04	/	37,5	0,18	2,5	Non	Non	Non
Coll _{thé_2.4}		15	0,08	/	8,7	0,09	1,2	Non	Non	Non
Coll _{thé_0.4_B5.3}		5	0,04	0,48	18,7	0,09	1,2	Oui	Oui	Oui
Coll _{thé_0.4_B2.7}		10	0,04	0,49	37,5	0,18	2,5	Oui	Oui	Oui
Coll _{thé_2.4_B5.6}		15	0,08	0,51	8,7	0,09	1,2	Oui	Oui	Non
Coll _{thé_2.4_B17.1}		15	0,08	1,54	8,7	0,09	1,2	Oui	Oui	Non

Coll : Suspension colloïdale
 x : Type de surfactant
 y : Concentration d'extrait
 B : Présence de NaBH₄
 z : Rapport molaire NaBH₄/Rh
 café : Extrait de café utilisé
 thé : Extrait de thé utilisé

Le **Tableau III. 1** décrit les différentes expériences faites afin d'obtenir la bonne suspension colloïdale. Dans la première partie de l'expérience, nous avons éliminé les deux réactifs, le NaBH₄ et le HEA16Cl, tout en ajoutant différentes concentrations d'extrait de café ou de thé (voir Coll_{café_0.2}, Coll_{café_0.4}, Coll_{café_1.4}, Coll_{café_2.4}, Coll_{thé_0.4} et Coll_{thé_2.4} / **Tableau III. 1**) ; cependant, nous n'avons pas observé de changement de couleur en noir ni de

dégagement d'hydrogène. Dans la deuxième partie de l'expérience, l'accent s'est uniquement porté sur l'élimination du HEA16Cl tout en conservant le réducteur NaBH_4 . Initialement, des solutions d'extrait de café ou de thé ont été préparées à une concentration de 0,008 g/mL, avec des ajustements de la quantité de réducteur selon les variations : $\text{Coll}_{\text{café}}_{0.4_B2.7}$, $\text{Coll}_{\text{café}}_{0.4_B5.3}$, $\text{Coll}_{\text{thé}}_{0.4_B5.3}$ et $\text{Coll}_{\text{thé}}_{0.4_B2.7}$. Ces solutions ont pris une couleur noire distincte et ont libéré de l'hydrogène, mais ont également montré des signes de précipitation. Dans des échantillons ultérieurs, tels que $\text{Coll}_{\text{café}}_{1.2_B8}$, $\text{Coll}_{\text{café}}_{1.9_B2.8}$, $\text{Coll}_{\text{café}}_{1.9_B5.3}$, $\text{Coll}_{\text{café}}_{2.4_B5.3}$, $\text{Coll}_{\text{café}}_{1.4_B2.6}$ et $\text{Coll}_{\text{café}}_{2.4_B2.8}$, la concentration de l'extrait de café a été augmentée, accompagnée d'ajustements de la quantité de réducteur. Malgré des observations similaires telles que le changement en noir et la libération d'hydrogène, tous les échantillons ont précipité. Cependant, suite à ces variations, les caractéristiques souhaitées, notamment la couleur noire et la production d'hydrogène sans précipitation, ont été obtenues que pour $\text{Coll}_{\text{café}}_{2.4_B5.6}$, $\text{Coll}_{\text{café}}_{2.4_B11.2}$, $\text{Coll}_{\text{café}}_{2.4_B17.1}$, $\text{Coll}_{\text{café}}_{3.8_B15.8}$, $\text{Coll}_{\text{thé}}_{2.4_B5.6}$ et $\text{Coll}_{\text{thé}}_{2.4_B17.1}$. Finalement, après une période de 15 jours sans précipitation, les suspensions colloïdales $\text{Coll}_{\text{café}}_{2.4_B5.6}$ et $\text{Coll}_{\text{thé}}_{2.4_B5.6}$ ont été sélectionnés pour la suite des expériences. Les deux suspensions colloïdales choisies obtenus en utilisant l'extrait de café et l'extrait de thé sont notées dans ce qui suit $\text{Coll}_{\text{café}}$ et $\text{Coll}_{\text{thé}}$, respectivement. Ces suspensions contiennent un rapport molaire NaBH_4/Rh de 5,6. En outre, des tests de compatibilité chimiques ont été effectués pour confirmer le rôle stabilisateur des extraits de café et de thé dans la formation de Rh^0 . Des solutions de Rh^{3+} ont été combinées avec le réducteur NaBH_4 à des ratios variables (voir $\text{Coll}_{\text{non}}_{B2.7}$ et $\text{Coll}_{\text{non}}_{B21}$ dans le **Tableau III. 1**), entraînant une précipitation immédiate. Sur la base de ces observations obtenues, il a été établi que l'extrait de café et l'extrait de thé pouvaient efficacement remplacer la molécule tensioactive HEA16Cl. En effet, les tests de compatibilité chimique ont confirmé que ces extraits ne réagissent pas de manière indésirable avec d'autres composants du système, préservant ainsi l'intégrité et l'efficacité du produit final. Les différentes combinaisons de concentrations explorées sont résumées dans le **Tableau III. 1**.

III.3.3. Méthodes d'imprégnation de métal dans la silice

Le rhodium a été introduit dans la SBA-15 (ou SBA-16) sous forme de colloïdes préformés (Méthode 1 ou 2) ou sous forme de Rh^{3+} en présence d'extraits de café ou de thé (Méthode 3).

III.3.3.1 Méthode 1 (Imprégnation à froid)

Pour établir une référence, le protocole était basé sur le travail mené par Mouawia *et al.* [14], en utilisant la suspension colloïdale de référence (Coll_{ref}) préalablement préparée. Pour ce faire, initialement 0,5 g de silice (SBA-15) ont été dispersés dans 50 mL d'eau distillée, puis 2 mL de la suspension colloïdale (Coll_{ref}) contenant du HEA16Cl ont été introduits. Le mélange a été agité pendant 24 heures. Ensuite, il a été filtré et le solide récupéré a été soigneusement lavé avec 150 mL d'eau distillée. Enfin, le résidu grisâtre obtenu a été séché dans une étuve à 60°C pendant 12 h. La poudre de Rh^0/SBA ainsi préparée était alors prête à être utilisée dans d'autres expériences en tant qu'échantillon de référence, nommé dans ce travail " $\text{Rh}/\text{SBA15}-\text{Coll}_{\text{ref}}-\text{IMP}$ à froid".

Nous avons répété le même processus en utilisant la suspension colloïdale $\text{Coll}_{\text{café}}$ ou $\text{Coll}_{\text{thé}}$, et le catalyseur produit par cette méthode d'imprégnation est désigné comme " $\text{Rh}/\text{type de SBA}-\text{type de colloïde}-\text{IMP}$ à froid". La poudre obtenue était blanche, ce qui nous a fait supposer que tout le rhodium avait été libéré lors du lavage ; par conséquent, nous avons envisagé de tester d'autres méthodes d'imprégnation.

III.3.3.2 Méthode 2 (Imprégnation à sec)

Pour un dépôt plus efficace, l'étape de lavage a été évitée. Ainsi, 0,5 g de SBA-15 ou SBA-16 ont été mélangés avec 2 mL de suspensions colloïdales ($\text{Coll}_{\text{café}}$ ou $\text{Coll}_{\text{thé}}$), et 10 mL d'eau distillée ont été ajoutés également. Le mélange résultant a été agité pour assurer une dispersion homogène des nanoparticules. Ensuite, pour favoriser une distribution uniforme, l'échantillon a été soumis à des ultrasons pendant 10 minutes. Par la suite, nous avons utilisé un évaporateur rotatif à une température de 50°C pendant 30 min pour éliminer l'eau et favoriser la formation de poudre. Pour éliminer toute humidité résiduelle, la poudre a ensuite été séchée dans une étuve à une température de 60°C pendant 12 h. Cette méthode de synthèse a efficacement produit la poudre de Rh^0/SBA , notée dans ce travail sous la forme " $\text{Rh}/\text{type de SBA}-\text{type de colloïde}-\text{IMP}$ à sec", fournissant ainsi un matériau de base essentiel pour notre étude.

III.3.3.3 Méthode 3 (Imprégnation à chaud)

Dans un ballon rond de 50 mL équipé d'un barreau magnétique, 10 mL d'extrait de café ou de thé ainsi que 0,014 g de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ont été introduits. Ensuite, 0,5 g de SBA-15 ou SBA-16 ont été ajoutés. Le mélange a été agité et soumis à un chauffage par reflux à 100°C

pendant 6 heures. Par la suite, le mélange a été filtré et le solide a été lavé avec 200 mL d'eau distillée, puis séché dans une étuve à 60°C pendant 12 h. La poudre résultante est notée comme "Rh/type de SBA-type d'extrait-IMP à chaud".

III.4. Caractérisations effectuées

Un diffractomètre X-ray à poudre D8 DISCOVER de BRUKER avec une anode en cuivre et un détecteur unidimensionnel LynxEye XE-T a été utilisé pour la diffraction des rayons X (DRX). La diffusion des rayons X à petit angle (SAXS) a été effectuée à l'aide d'un instrument ZEUSS 2.0 de XENOCS avec une source à anode en cuivre micro-focus GENIX3D. Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées à l'aide d'un instrument Waters SDTQ600, sous un débit constant d'air de 100 mL/min et un taux de chauffage de 5 °C/min de 20 à 800 °C. La surface spécifique et la porosité des solides ont été évaluées à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote enregistrées à l'aide d'un instrument Micromeritics ASAP2020. Avant l'analyse, les échantillons ont été dégazés sous vide pendant 6 heures à 70 °C. La surface spécifique a été déterminée en utilisant la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Le diamètre moyen des pores a été mesuré à l'aide du modèle Barrett-Joyner-Halenda (BJH) appliqué à la branche de désorption. La quantification de l'élément métallique dans les Rh/SBA a été réalisée à l'aide de la spectrométrie de plasma à couplage inductif (ICP) en utilisant un spectromètre ICP-OES Agilent 5100 SVDV. L'utilisation de ces instruments et techniques avancés nous a permis d'obtenir des données précises et détaillées sur les propriétés des matériaux obtenus, fournissant ainsi une base solide pour notre étude et une compréhension approfondie de ces matériaux synthétisés.

III.5. Résultats et discussions

III.5.1. Propriétés structurelles

La technique de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) revêt une grande importance dans l'étude de la structure de la silice mésoporeuse [15]. Les diagrammes SAXS des échantillons SBA-15, Rh/SBA15-Coll_{café}-IMP à sec et Rh/SBA15-Café-IMP à chaud présentés dans la **Figure III. 3** révèlent un pic de diffraction très net autour de 0,95° en unités de 2 θ , soit une valeur équivalente de 0,07 Å⁻¹ associée au plan cristallographique (100), accompagné de deux pics de moindre intensité correspondant aux plans (110) et (200) à des angles plus grands d'environ 1,61° et 1,83°, respectivement. Ces trois pics de diffraction obtenus

indiquent la présence d'une structure hexagonale bidimensionnelle ($P6mm$). La similitude d'intensité entre les pics de diffraction (110) et (200) est caractéristique de la silice SBA-15 qui a subi un traitement hydrothermal, résultant en une densité électronique hétérogène dans ses parois. Cela confirme donc que l'imprégnation du métal Rhodium n'a pas altéré la structure des canaux SBA-15.

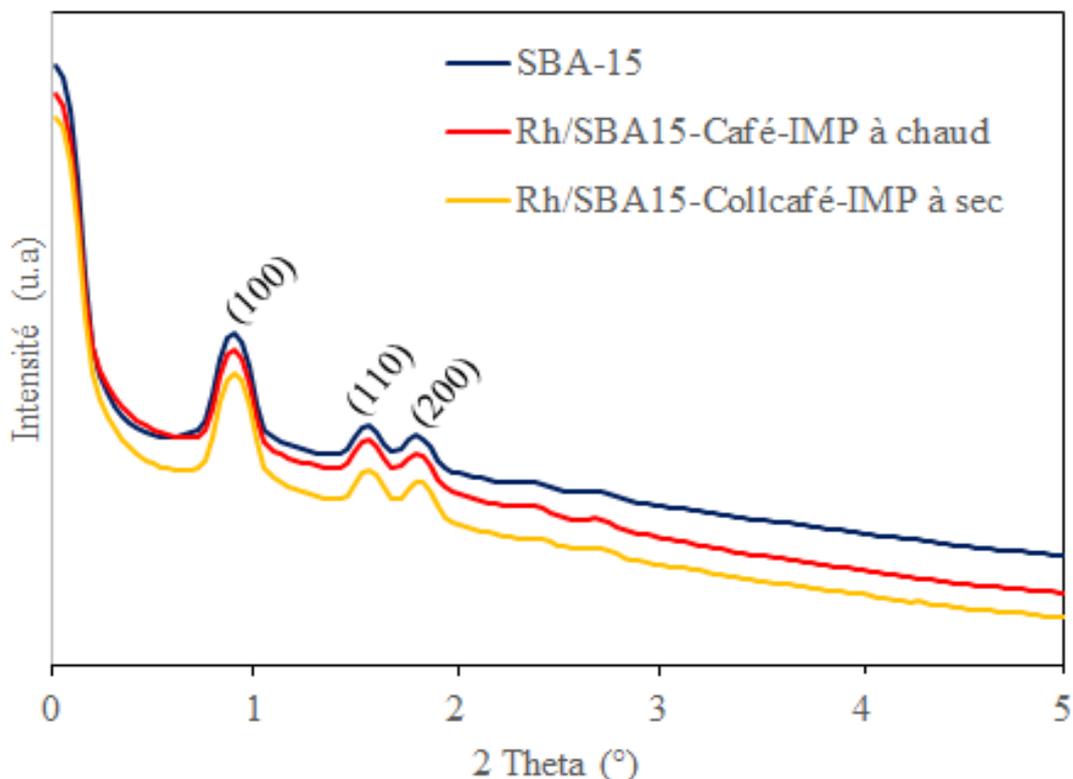


Figure III. 3 : Courbes de diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) de SBA-15, Rh/SBA15-Coll_{café}-IMP à sec et Rh/SBA15-Café-IMP à chaud

La **Figure III. 4** présente le diffractogramme des rayons X à grands angles (DRX) pour les échantillons Rh/SBA15-Coll_{café}-IMP à sec et Rh/SBA15-Café-IMP à chaud dans la plage de 2θ jusqu'à 90° . On observe que les échantillons présentent une ligne de base presque plate avec des pics à peine détectables, due aux faibles quantités de métal incorporé. Selon la littérature, ces pics correspondent aux familles de plans (111), (200), (220) et (311), fournissant ainsi des preuves de la présence de Rh^0 [16-18].

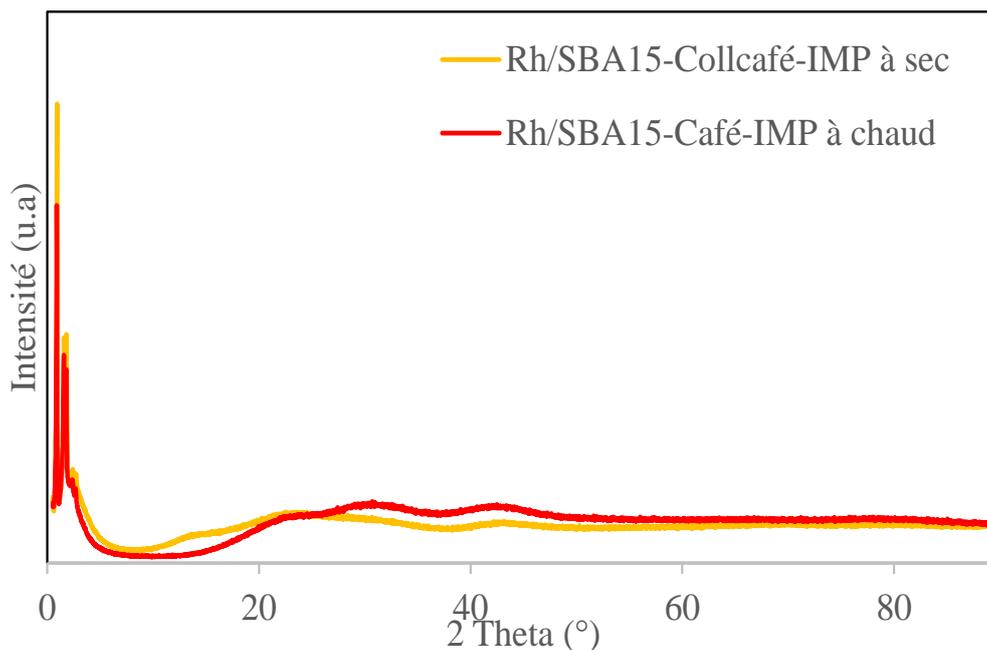


Figure III. 4 : Diffractogramme des rayons X à grand angles (DRX) de Rh/SBA15-Coll_{café}-IMP à sec et Rh/SBA15-Café-IMP à chaud

Le paramètre de maille a été déterminé à partir des données DRX, aboutissant à une valeur de a_0 égale à 11,3 nm avec une distance interarticulaire pour le plan (100) de la phase hexagonale de la SBA-15 d'une valeur de d_{100} équivalente à 9,8 nm.

III.5.2. Propriétés texturales

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote obtenues pour SBA-15, Rh/SBA15-Coll_{ref}-IMP à froid, Rh/SBA15-Coll_{café}-IMP à froid et Rh/SBA15-Coll_{café}-IMP à sec présentent un comportement de Type IV avec une boucle d'hystérésis de type H1 claire (voir **Figure III. 5**). La forme cohérente des boucles d'hystérésis sert d'indicateur précis de la dispersion uniforme du rhodium à l'intérieur des mésopores du matériau.

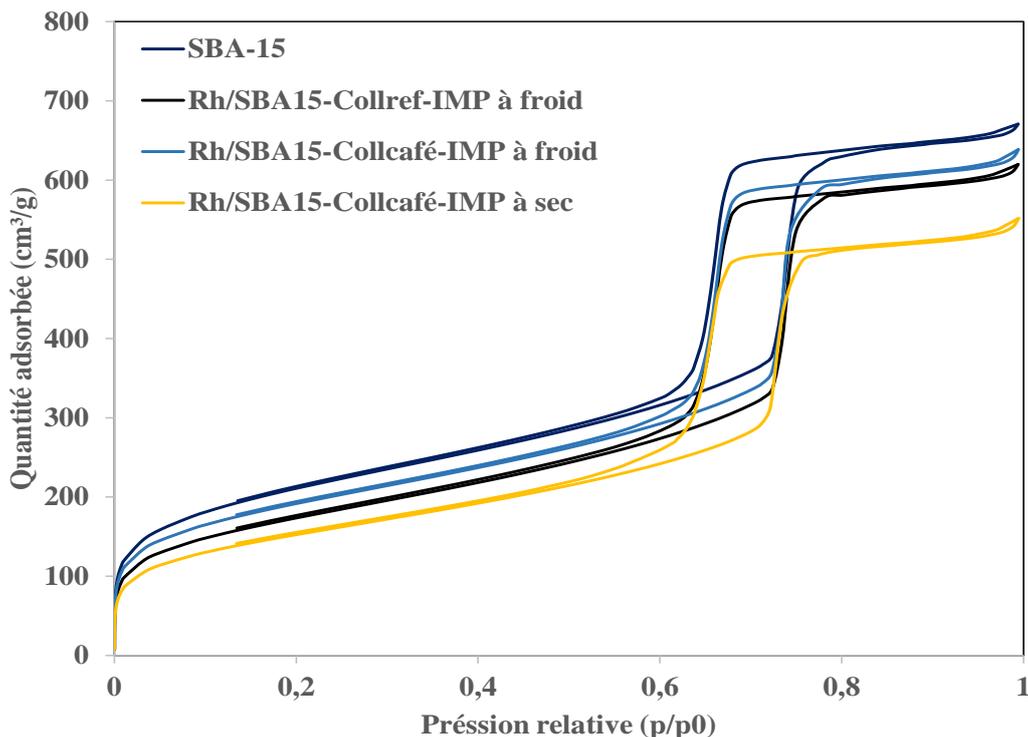


Figure III. 5 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (N₂) de SBA-15, Rh/SBA15-Coll_{ref}-IMP à froid, Rh/SBA15-Coll_{café}-IMP à froid et Rh/SBA15-Coll_{café}-IMP à sec

On observe de légères diminutions des propriétés texturales après l'incorporation de Rh(0) en utilisant les deux méthodes d'imprégnation, à froid et à sec. La surface spécifique a diminué après l'incorporation du métal de rhodium, passant de 750 m²/g pour SBA-15 à 545 m²/g pour Rh/SBA15-Coll_{café}-IMP à sec. Cette réduction s'accompagne d'une diminution du volume des pores de 0,93 à 0,79 cm³/g suite à l'incorporation des nanoparticules de rhodium (voir **Tableau III. 2**). Il est à noter que le diamètre des pores reste constant à 6 nm (voir **Figure III. 6**) et que l'épaisseur des parois est calculée à 5,3 nm.

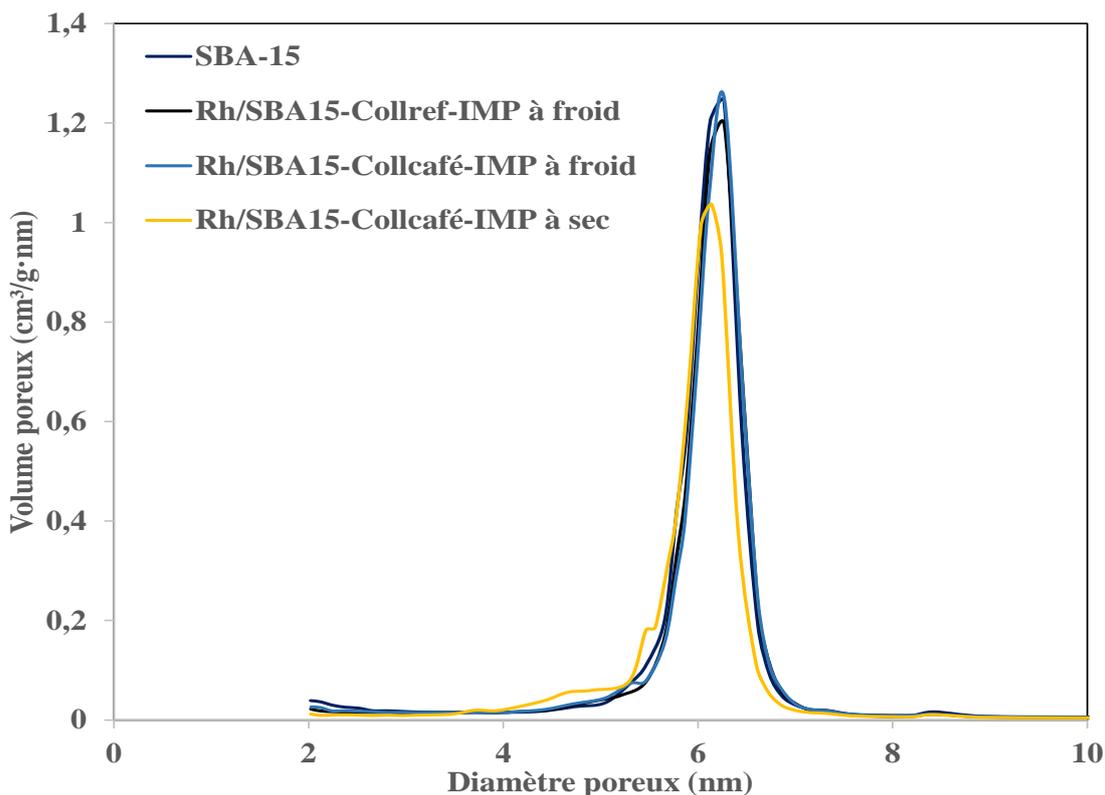


Figure III. 6 : Distribution de la taille des pores de SBA-15, Rh/SBA15-Coll_{ref}-IMP à froid, Rh/SBA15-Coll_{café}-IMP à froid et Rh/SBA15-Coll_{café}-IMP à sec

Les propriétés texturales, à savoir, la surface spécifique (S_{BET}), le volume poreux et le diamètre des pores des échantillons SBA-15, Rh/SBA15-Coll_{ref}-IMP à froid, Rh/SBA15-Coll_{café}-IMP à froid et Rh/SBA15-Coll_{café}-IMP à sec sont présentés dans le **Tableau III. 2**.

Tableau III. 2 : Paramètres texturaux de SBA-15, Rh/SBA15-Coll_{ref}-IMP à froid, Rh/SBA15-Coll_{café}-IMP à froid et Rh/SBA15-Coll_{café}-IMP à sec

Echantillon	S_{BET} (m ² /g) ^a	V_p (cm ³ /g) ^b	D_p (nm) ^c
SBA-15	750	0,93	6
Rh/SBA15-Coll _{ref} -IMP à froid	620	0,89	6
Rh/SBA15-Coll _{café} -IMP à froid	680	0,89	6
Rh/SBA15-Coll _{café} -IMP à sec	545	0,79	6

^a Surface spécifique évaluée à l'aide de méthode BET.

^b Volume poreux total estimé à $P/P_0 = 0,99$.

^c Diamètre des pores estimé à partir de la branche de désorption à l'aide du modèle BJH.

III.5.3. Propriétés thermiques

L'analyse thermogravimétrique (ATG) illustré sur la **Figure III. 7** a révélé une perte de poids d'environ 6,6 % pour SBA-15 à une température atteignant environ 150 °C, cette diminution étant attribuée à un processus de déshydratation réversible et indiquant une teneur élevée en humidité. Des changements significatifs ont été observés suite à l'incorporation du métal de rhodium.

Les échantillons Rh/SBA15-Coll_{café}-IMP à froid et Rh/SBA15-Coll_{ref}-IMP à froid présentent des pertes de masse importantes à 120 °C (11,11 % et 9,5 % respectivement), ce qui indique une teneur en humidité plus élevée. A des températures autour de 250-320 °C une perte de masse estimée à (0,4 % et 0,6 % respectivement), suggérant des processus de décomposition ou de réactions chimiques liés à la composition organique de la molécule tensioactive ou de l'extrait de café.

Pour l'échantillon Rh/SBA15-Café-IMP à chaud, une perte de masse de 8,8 % indique initialement des évaporations d'eau à 100 °C, suivies de 2,8 % de perte en masse de décompositions ou de réactions chimiques à des températures plus élevées entre 200 et 300 °C.

L'échantillon Rh/SBA15-Coll_{café}-IMP à sec révèle une série de pertes de masse à différentes plages de températures. Tout d'abord, une perte de masse de 1,1 % à des températures comprises entre 20 et 100 °C indique probablement la désorption de l'humidité résiduelle. Ensuite, une perte de masse de 4,5 % entre 100 et 200 °C suggère des réactions de décomposition ou de combustion des composants organiques. À des températures de 200 à 300 °C, une perte de masse de 0,4 % est enregistrée, indiquant potentiellement une poursuite de la décomposition ou d'autres réactions thermiques. Enfin, entre 200 et 380 °C, une perte de masse de 4,8 % peut être attribuée à la pyrolyse de la liaison carbone-silice.

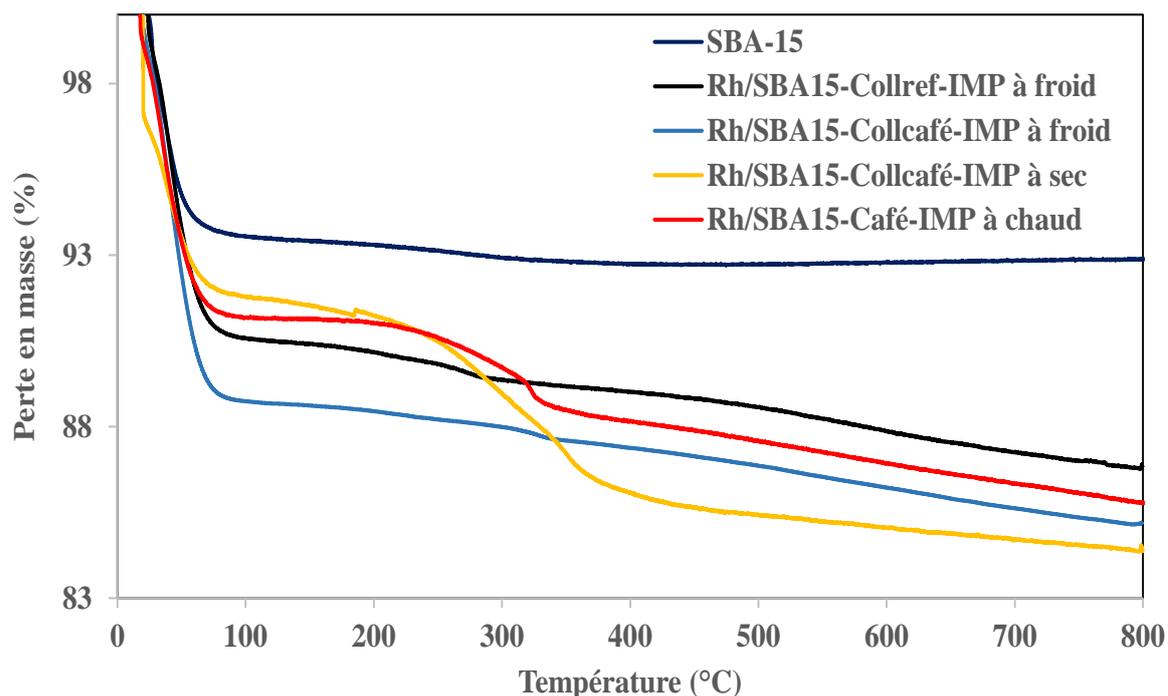


Figure III. 7 : Courbes ATG de SBA-15 et de Rh/SBA15 avec les 3 méthodes d'imprégnation (IMP à froid, à chaud et à sec), ainsi que l'échantillon de référence

Les courbes ATG des échantillons SBA-16, Rh/SBA-16-Coll_{café}-IMP à froid et Rh/SBA-16-Café-IMP à chaud sont représentées sur la **Figure III. 8** où on observe des pertes en masse à 100°C correspond à l'évaporation d'eau à des valeurs de 15 %, 16,5 % et 11,1 % pour les échantillons SBA-16, Rh/SBA-16-Coll_{café}-IMP à froid et Rh/SBA-16-Café-IMP à chaud, respectivement. Une perte en masse de 1,1 % à un intervalle de température entre 300 et 350 °C a été observée correspond probablement à la décomposition des produit organiques de polyphénol présent dans le café (voir **Figure III. 8**).

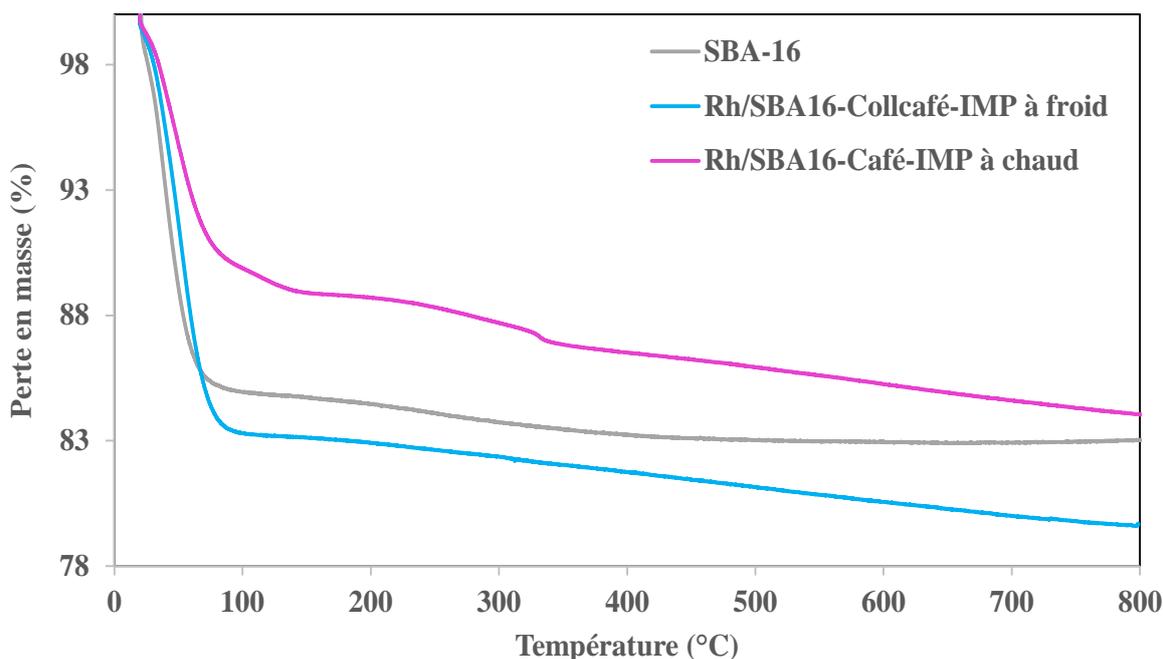


Figure III. 8 : Courbes ATG des échantillons SBA-16, Rh/SBA-16-Coll_{café}-IMP à froid et Rh/SBA-16-Café-IMP à chaud

III.5.4. Propriété chimique

L'analyse par spectrométrie de plasma à couplage inductif (ICP) a été utilisée pour quantifier la présence de rhodium dans les échantillons synthétisés par les trois méthodes d'imprégnation. Les résultats obtenus et présentés dans le **Tableau III. 3**, révèlent que la méthode d'imprégnation à sec en utilisant l'extrait de café comme agent stabilisant, a produit un résultat très proche du rendement prévu théoriquement. Ces résultats se comparent favorablement aux données de la littérature [12, 19]. La mesure de 0,122 % en poids de rhodium pour l'échantillon Rh/SBA15-Collcafé-IMP à sec, comparée à la valeur théorique de 0,14 %, indique que la majeure partie du rhodium introduit a été imprégnée et que cette méthode d'imprégnation à sec est efficace par rapport aux autres méthodes (voir **Figure III. 9**).

Tableau III. 3 : Résultats ICP pour les échantillons Rh/SBA-15 pour la quantification de l'élément de Rhodium

Echantillon	Elément du Rh			
	Concentration moyenne (ppm)	Concentration pratique (%)	Concentration théorique (%)	Rendement (%)
Rh/SBA15-Collcafé-IMP à sec	1222,92	0,122	0,14	87,3
Rh/SBA15-Collref-IMP à froid	546,92	0,055	0,14	39
Rh/SBA15-Collcafé-IMP à froid	133,38	0,013	0,14	9,5
Rh/SBA15-Café-IMP à chaud	1628,03	0,163	1,1	14,8

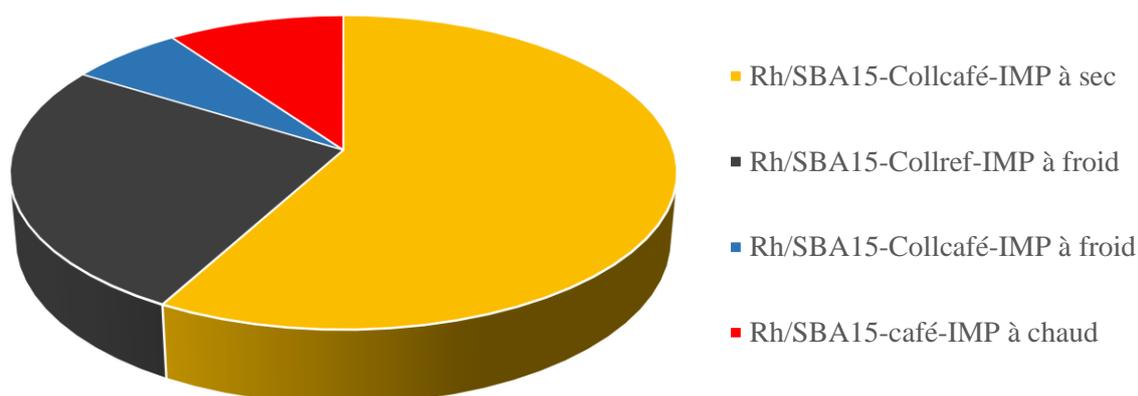


Figure III. 9 : Graphique représentant les rendements de quantité de Rh imprégnée

III.6. Conclusion

Ce chapitre présente une avancée significative dans le domaine de la nanotechnologie verte en démontrant le potentiel des ressources naturelles, telles que l'extrait de café et thé, en tant que substituts efficaces à la molécule tensioactive rare HEA16Cl pour l'élaboration des nanoparticules de rhodium. Trois méthodes d'imprégnation, à savoir l'imprégnation humide à froid avec des colloïdes, l'imprégnation à chaud visant la formation in situ de colloïdes et l'imprégnation sèche avec des colloïdes ont été explorées. Parmi ces méthodes, la méthode de synthèse à sec s'est avérée être la plus prometteuse. De plus, les caractérisations par diffraction des rayons X (DRX), diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), adsorption/désorption d'azote (BET), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse par spectrométrie de plasma à couplage inductif (ICP) ont confirmé que les nanoparticules de Rh obtenues présentent des caractéristiques intéressantes, tels qu'une surface spécifique atteignant une valeur de $545 \text{ m}^2/\text{g}$, un volume poreux de $0,79 \text{ cm}^3/\text{g}$, un diamètre des pores de 6 nm et une épaisseur de parois de 5,3 nm. Ces caractéristiques ont été obtenues suite à une incorporation du métal de 0,12 % en poids de Rh, atteignant ainsi une efficacité d'imprégnation de 87 % comparée à la valeur théoriquement calculée. Cette approche ouvre la voie à de futures recherches et applications dans divers domaines. Ces résultats encourageants nous incitent à poursuivre notre exploration dans le prochain chapitre, où nous évaluerons les performances catalytiques de ces nanoparticules, ouvrant ainsi la voie à des avancées prometteuses dans le domaine de la catalyse et de l'environnement.

III.7. Références bibliographiques

- [1] N. Baig, I. Kammakakam, and W. Falath, "Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges," *Materials Advances*, vol. 2, pp. 1821-1871, 2021.
- [2] N. Anton, J.-P. Benoit, and P. Saulnier, "Design and production of nanoparticles formulated from nano-emulsion templates—A review," *Journal of Controlled Release*, vol. 128, pp. 185-199, 2008/06/24/ 2008.
- [3] C. Hubert, E. G. Bilé, A. Denicourt-Nowicki, and A. Roucoux, "Tandem dehalogenation–hydrogenation reaction of halogenoarenes as model substrates of endocrine disruptors in water: Rhodium nanoparticles in suspension vs. on silica support," *Applied Catalysis A: General*, vol. 394, pp. 215-219, 2011/02/28/ 2011.
- [4] R. Ouargli, R. Hamacha, N. Benharrats, A. Boos, and A. Bengueddach, " β -diketone functionalized SBA-15 and SBA-16 for rapid liquid-solid extraction of copper," *Journal of Porous Materials*, vol. 22, pp. 511-520, 2015.
- [5] N. Bouazizi, R. Ouargli, S. Nousir, R. B. Slama, and A. Azzouz, "Properties of SBA-15 modified by iron nanoparticles as potential hydrogen adsorbents and sensors," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 77, pp. 172-177, 2015.
- [6] K. N. E. H. Sekkal, R. Ouargli-Saker, A. K. Lachachi, M. Zekkari, A.-P. Beltrao-Nunes, L. Michelin, *et al.*, "Effect of copper dispersion on SBA-15 and SBA-16 affinity towards carbon dioxide—an approach through thermal programmed desorption," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 23, p. 154, 2021/07/31 2021.
- [7] S. P. Dubey, V. K. Thakur, S. Krishnaswamy, H. A. Abhyankar, V. Marchante, and J. L. Brighton, "Progress in environmental-friendly polymer nanocomposite material from PLA: Synthesis, processing and applications," *Vacuum*, vol. 146, pp. 655-663, 2017/12/01/ 2017.
- [8] G. Gonzalez, A. Sagarzazu, A. Cordova, M. E. Gomes, J. Salas, L. Contreras, *et al.*, "Comparative study of two silica mesoporous materials (SBA-16 and SBA-15) modified with a hydroxyapatite layer for clindamycin controlled delivery," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 256, pp. 251-265, 2018/01/15/ 2018.
- [9] M. C. Roco, "Nanotechnology: convergence with modern biology and medicine," *Current Opinion in Biotechnology*, vol. 14, pp. 337-346, 2003/06/01/ 2003.
- [10] S. Onitsuka, T. Hamada, and H. Okamura, "Preparation of antimicrobial gold and silver nanoparticles from tea leaf extracts," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 173, pp. 242-248, 2019/01/01/ 2019.
- [11] R. Sassine, E. Bilé-Guyonnet, T. Onfroy, A. Denicourt, A. Roucoux, and F. Launay, "Investigation of the role of stabilizing agent molecules in the heterogeneous nucleation of rhodium(0) nanoparticles onto Al-SBA-15 supports," in *Studies in Surface Science and Catalysis*. vol. 175, E. M. Gaigneaux, M. Devillers, S. Hermans, P. A. Jacobs, J. A. Martens, and P. Ruiz, Eds., ed: Elsevier, 2010, pp. 145-152.
- [12] M. Boutros, G. Shirley, T. Onfroy, and F. Launay, "Dispersion and hydrogenation activity of surfactant-stabilized Rh(0) nanoparticles prepared on different mesoporous supports," *Applied Catalysis A: General*, vol. 394, pp. 158-165, 2011/02/28/ 2011.
- [13] V. Mévellec, A. Nowicki, A. Roucoux, C. Dujardin, P. Granger, E. Payen, *et al.*, "A simple and reproducible method for the synthesis of silica-supported rhodium

- nanoparticles and their investigation in the hydrogenation of aromatic compounds," *New Journal of Chemistry*, vol. 30, pp. 1214-1219, 2006.
- [14] R. Mouawia, M. Boutros, F. Launay, V. Semmer-Herlédan, A. Gédéon, V. Mévellec, *et al.*, "Mesoporous silica encapsulating Rh(0) colloids: structure and catalytic properties," in *Studies in Surface Science and Catalysis*. vol. 158, J. Čejka, N. Žilková, and P. Nachtigall, Eds., ed: Elsevier, 2005, pp. 1573-1580.
- [15] M. Zienkiewicz-Strzałka, M. Skibińska, and S. Pikus, "Small-angle X-ray scattering (SAXS) studies of the structure of mesoporous silicas," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 411, pp. 72-77, 2017/11/15/ 2017.
- [16] S. Sultan, M. H. Diorizky, M. Ha, J. N. Tiwari, H. Choi, N. K. Dang, *et al.*, "Modulation of Cu and Rh single-atoms and nanoparticles for high-performance hydrogen evolution activity in acidic media," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 9, pp. 10326-10334, 2021.
- [17] G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, and J. Dupont, "The Use of Imidazolium Ionic Liquids for the Formation and Stabilization of Ir0 and Rh0 Nanoparticles: Efficient Catalysts for the Hydrogenation of Arenes," *Chemistry – A European Journal*, vol. 9, pp. 3263-3269, 2003/07/21 2003.
- [18] M. M. Hasan, T. Islam, S. S. Shah, M. A. Aziz, A. Awal, M. D. Hossain, *et al.*, "Supporting electrolyte interaction with the AACVD synthesized Rh thin film influences the OER activity," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 47, pp. 28740-28751, 2022/08/05/ 2022.
- [19] M. Boutros, G. Moarbess, T. Onfroy, and F. Launay, "Preparation, characterization, and hydrogenation activity of new Rh0–MCM-41 catalysts prepared from as-synthesized MCM-41 and RhCl3," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 21, pp. 514-522, 2018/05/01/ 2018.

CHAPITRE IV

Application

Environnementale

et Catalytique

IV. Application Environnementale et Catalytique

IV.1. Introduction

Le changement climatique est l'un des plus grands défis environnementaux auxquels le monde est confronté aujourd'hui [1]. Dans ce contexte, la recherche de solutions pour réduire les émissions de gaz à effet de serre et produire de l'énergie propre est plus importante que jamais [2].

Ce chapitre constitue une exploration approfondie des applications concrètes des nanoparticules synthétisées précédemment, mettant en lumière leur potentiel dans des domaines clés tel que l'environnement et la catalyse. Tout d'abord, nous nous pencherons sur l'application environnementale de l'adsorption/désorption programmée du dioxyde de carbone (CO_2) en utilisant les nanoparticules de cuivre, dont la synthèse a été discutée en détail au chapitre II. Cette avancée s'avère cruciale dans la lutte contre les émissions de gaz à effet de serre et le changement climatique par l'adsorption du (CO_2) d'une part et d'autre part dans la conception d'un matériau apte à relarguer ce qui a été adsorbé pour avoir une source d'énergie réutilisable. Par la suite, nous explorerons deux applications catalytiques des nanoparticules de rhodium, préalablement étudiées au chapitre III. La première application catalytique concerne la production d'hydrogène par la décomposition de l'ammoniac borane (NH_3BH_3), un processus clé dans le domaine de l'énergie propre. La deuxième application catalytique sera dédiée à l'hydrogénation du styrène, ouvrant ainsi la voie à des procédés chimiques plus efficaces et respectueux de l'environnement.

IV.2. Application environnementale

En tant que principal responsable du réchauffement planétaire, le dioxyde de carbone (CO_2) émis par diverses sources, contribue de manière significative à l'augmentation des températures mondiales [3], c'est pourquoi, son adsorption/désorption revêt une importance cruciale dans le domaine environnemental, offrant ainsi un moyen essentiel de lutter contre les conséquences dévastatrices du réchauffement climatique et offrant en même temps une source d'énergie [4].

IV.2.1. Matériels et méthodes

Les nanoparticules de cuivre synthétisées au **Chapitre II** ont été exploitées pour évaluer leur capacité de rétention de dioxyde de carbone (CO₂) en présence de l'humidité (CRC et WRC, respectivement) en effectuant l'analyse par thermo-désorption programmée (TPD). Ces analyses TPD ont été réalisées dans un réacteur tubulaire en verre couplé à un analyseur de gaz double Li-840A CO₂/H₂O. Chaque échantillon (40 mg, granulométrie de 0,05 à 0,1 mm) a été préalablement mis en contact pendant environ 40 min avec du CO₂ sec (1,5–500 mL) à 20 °C, sous courant d'azote (15 mL/min). Après saturation, l'excès de CO₂ non adsorbé a été purgé sous un flux de gaz similaire jusqu'à ce qu'aucun CO₂ ne soit détecté. La CRC et la WRC ont été mesurés à un flux d'azote de 5 mL/min à une vitesse de chauffage de 5 °C/min entre 20 et 150 °C pour des analyses TPD répétitives (TPD1, TPD2 et TPD3). Cette plage a été établie en fonction de la stabilité thermique des matériaux telle qu'estimée par les mesures ATG exposé préalablement dans le chapitre II. Une analyse TPD purement qualitative a également été réalisée grâce à une analyse TPD non répétitive jusqu'à 150 °C et même à des températures plus élevées pour les matrices chargées en Cu avec des hydrocarbures polycondensés résiduels. La technique TPD permettra aussi d'évaluer la basicité et l'hydrophobicité des échantillons mésoporeux de SBA avant et après l'insertion des nanoparticules de cuivre en étudiant leur interaction avec la rétention du CO₂.

IV.2.2. Résultats et discussions

Des profils spécifiques de CO₂-TPD (**Figure IV. 1**) et H₂O-TPD (**Figure IV. 2**) ont été enregistrés pour les différents matériaux étudiés avant et après incorporation du métal de cuivre. Un rapide tour d'horizon des données obtenues a montré une augmentation significative des quantités de CO₂ et d'humidité retenues après l'incorporation des nanoparticules de cuivre.

Ce résultat était en quelque sorte attendu, fournissant une confirmation claire d'une augmentation du nombre de groupes hydroxyles. Ces derniers sont connus pour présenter une forte affinité vis-à-vis du CO₂ et de l'eau. Les deux matériaux SBA-15 et SBA-16 de départ présentaient des bosses de TPD de faible intensité entre 25 et 140 °C pour le CO₂ et l'eau. Cela est dû à leur faible basicité de surface et à leur caractère hydrophile, étant donné que la silice pure est connue pour être un matériau plutôt légèrement acide avec une faible affinité pour l'eau. Le fait que tous les catalyseurs à base de SBA-15 présentent des valeurs CRC plus élevées par rapport à celles de SBA-16 peut s'expliquer par la présence d'une quantité plus importante de

silanols hors du plan (pKa 5,6) dans la SBA-16 en raison de sa structure de bord à l'intersection des canaux. On sait que cela induit une acidité plus élevée que dans la SBA-15 [5-8].

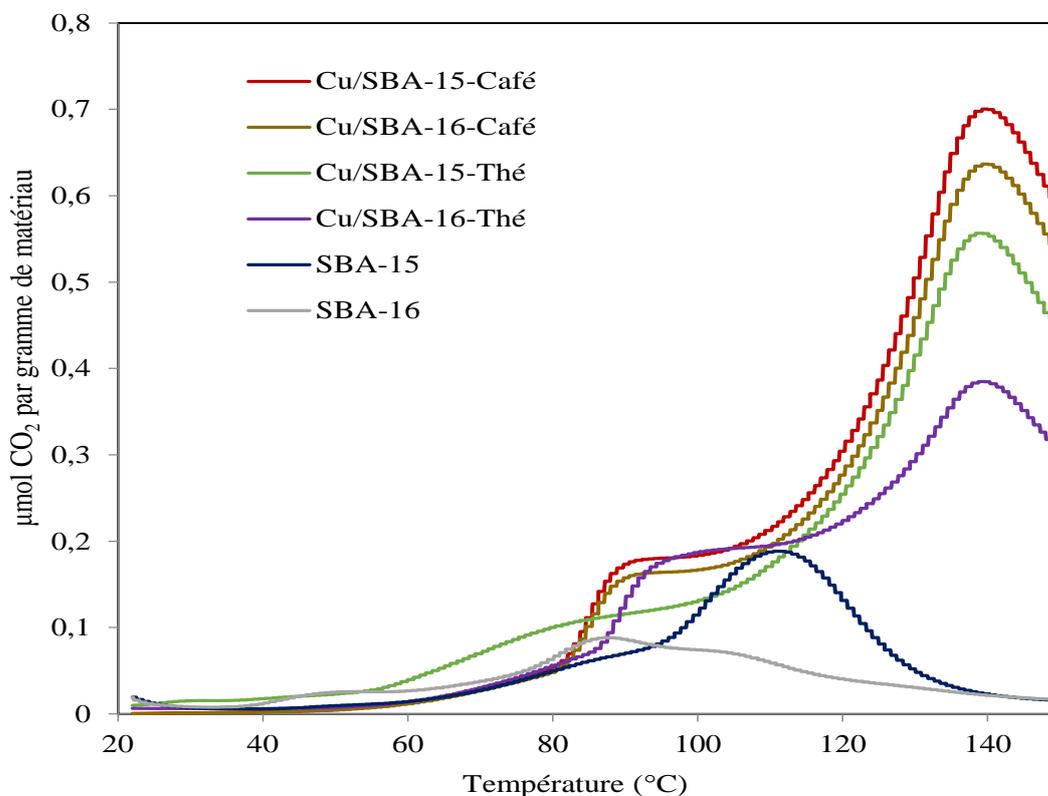


Figure IV. 1 : Courbes TPD de CO₂ pour les échantillons SBA et Cu/SBA

L'augmentation de l'intensité et l'affinement des pics dans les courbes de CO₂-TPD après l'incorporation de Cu ainsi que les changements remarquables vers une température plus élevée autour de 140 °C, expliquent une amélioration de la basicité de surface mésoporeuse après incorporation des nanoparticules offrant une amélioration de la force de rétention du CO₂. Cet effet était plus prononcé dans le cas de l'échantillon du Cu/SBA-15-Café et un peu moins pour le matériau Cu/SBA-16-Café, ce qui peut être expliqué par une plus grande quantité d'hydroxyles. Les hydroxyles sont réputés pour leur légère basicité et leur affinité envers les espèces acides de Lewis telles que le CO₂, les métaux et les cations métalliques. Cela devrait réduire l'affinité du matériau envers les molécules d'eau, compte tenu de l'interaction compétitive du CO₂ et de l'eau avec les hydroxyles. En revanche, une basicité de surface relativement plus faible a entraîné une plus grande quantité d'humidité retenue, comme observé dans le cas de l'échantillon du Cu/SBA-16-Thé.

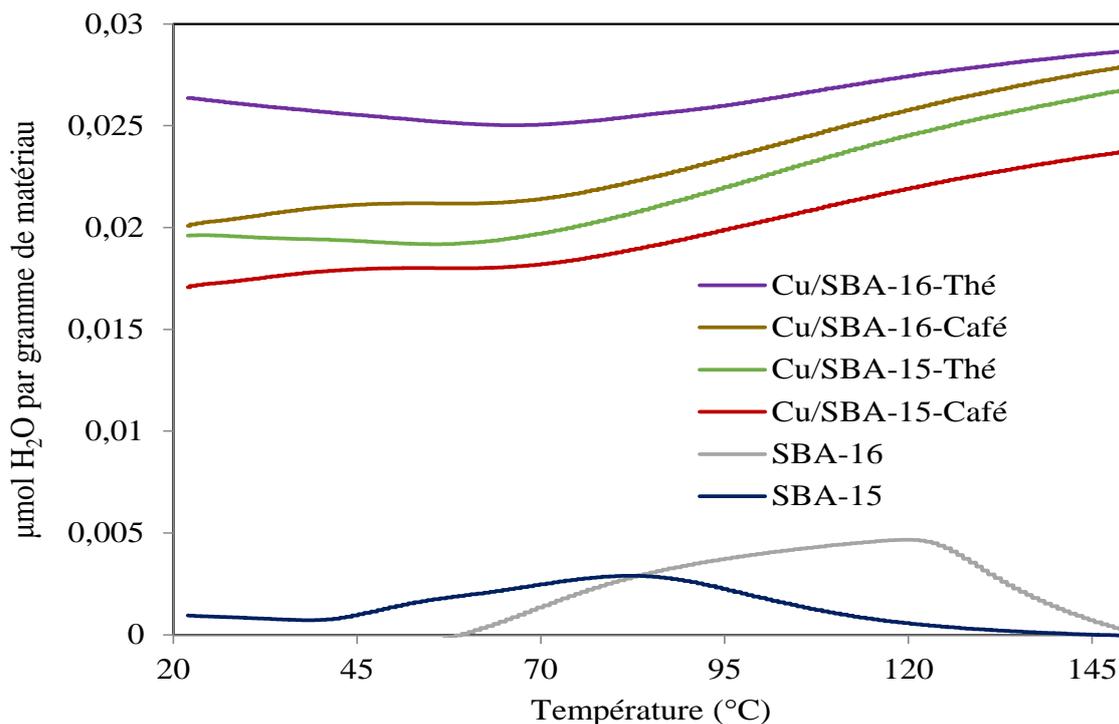


Figure IV. 2 : Courbes TPD de l'eau pour les échantillons SBA et Cu/SBA

Par conséquent, il devrait exister une proportionnalité inverse entre la capacité de rétention de CO₂ et d'eau (CRC et WRC respectivement). Les valeurs de ces dernières évaluées dans la plage de température de 20 à 150 °C sont exposées dans l'histogramme de la **Figure IV. 3**.

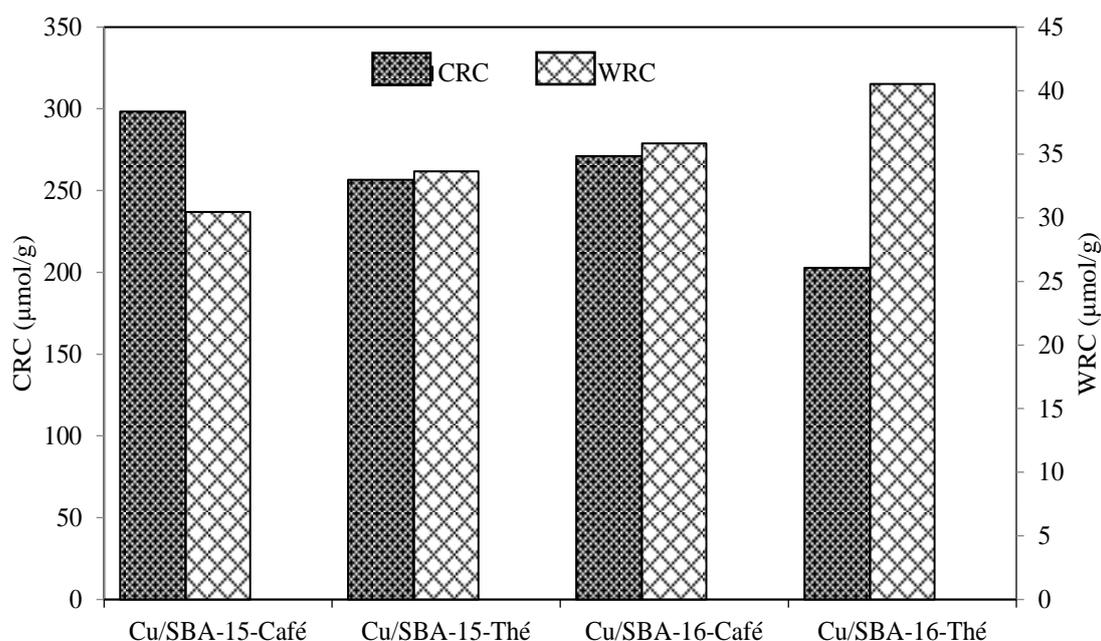


Figure IV. 3 : CRC contre WRC des matériaux Cu/SBA

Les résultats CO₂-TPD et H₂O-TPD des cycles répétitifs d'adsorption/désorption sans réhydratation des matériaux ont montré une décroissance du CRC plus rapide de plus de 55 % après TP2 pour Cu/SBA-15-Thé, Cu/SBA-15-Café et Cu/SBA-16-Café. Moins de 20% d'épuisement du CRC a été enregistré après TP2 et environ 60% après TP3 pour Cu/SBA-16-Thé (voir **Figure IV. 4**).

La même tendance a été observée pour la WRC (**Figure IV. 5**) suggérant qu'une partie du CO₂ adsorbé est due à la présence d'humidité. Cela confirme une fois de plus la contribution des molécules d'eau dans la rétention du CO₂. Des cycles répétitifs d'adsorption/désorption avec réhydratation alternée des adsorbants ont donné des formes presque similaires des modèles de TPD entre 20 et 150 °C, suggérant une adsorption de CO₂ entièrement réversible impliquant une interaction purement physique, comme déjà rapporté ailleurs [9-11].

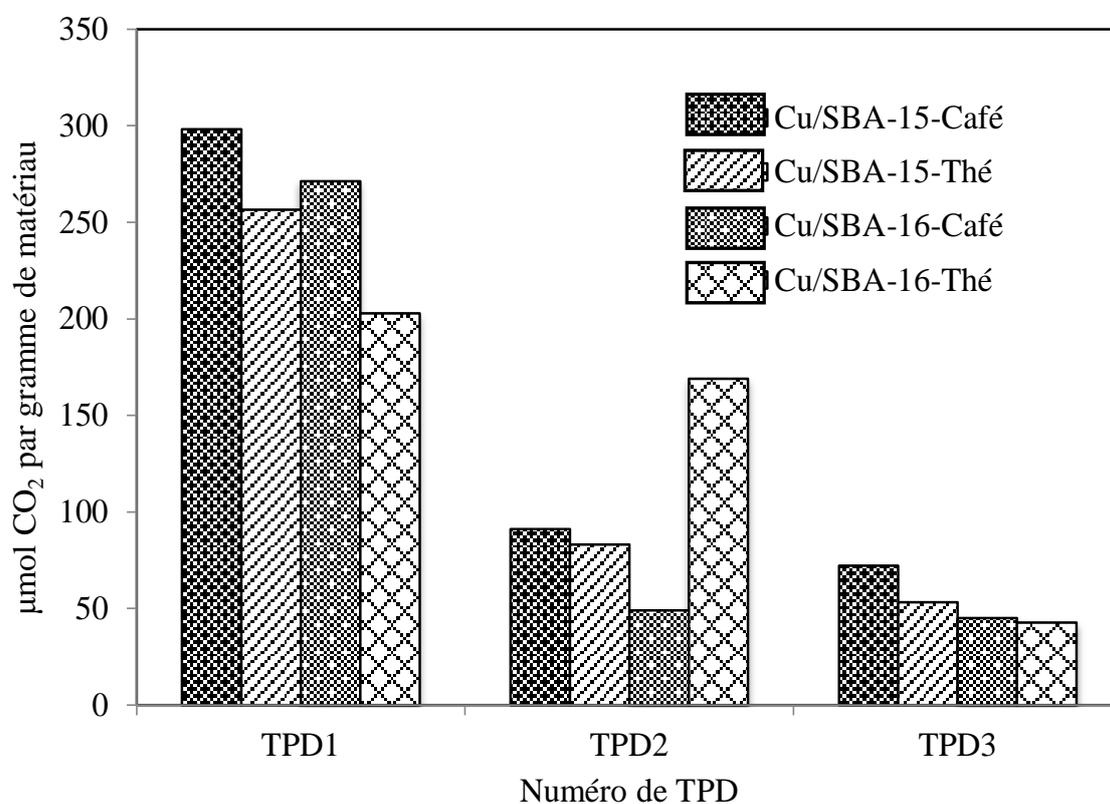


Figure IV. 4 : Histogrammes répétitifs CO₂-TPD pour les échantillons Cu/SBA

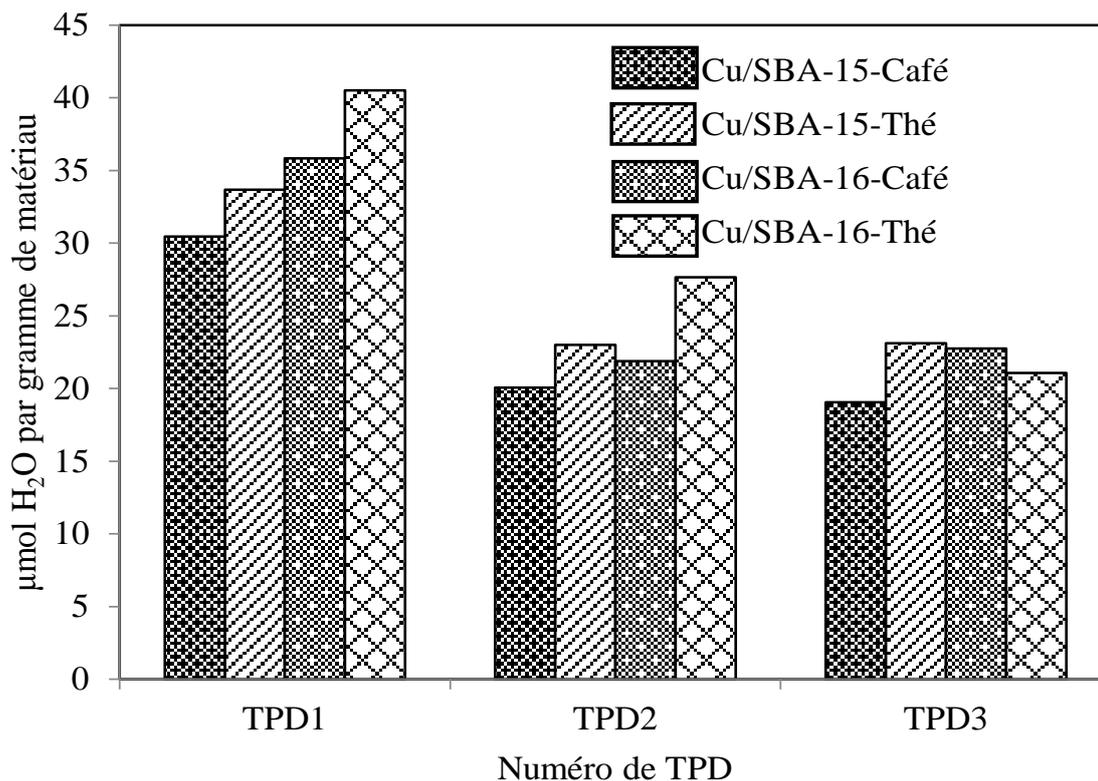


Figure IV. 5 : Histogrammes répétitifs H₂O-TPD pour les échantillons Cu/SBA

Ces résultats sont d'une grande importance car ils fournissent la preuve que l'incorporation de CuNP induit la basicité la plus élevée exprimée en termes de valeur CRC d'environ 200–300 $\mu\text{mol/g}$ et un caractère hydrophile dans le cas de l'échantillon SBA-15 traitée au thé vert et dans la SBA-16 traitée au café. Ainsi, il apparaît clairement que le rôle bénéfique de chaque extrait végétal dans la dispersion des nanoparticules métalliques est étroitement lié à la structure de la matrice.

Ces valeurs de CRC sont bien supérieures à celles rapportées dans des travaux ultérieurs par d'autres chercheurs en étudiant les argiles chargées en Cu (170–200 $\mu\text{mol/g}$) qui présentaient une surface spécifique plus faible [12]. La valeur de CRC la plus élevée d'environ 1750 $\mu\text{mol/g}$ a été déjà rapporté [13] pour un matériau à base de MCM-48 affichant une surface spécifique plus élevée mais pas nécessairement dans la même plage de température. Une comparaison précise avec certaines performances rapportées par la littérature doit tenir compte non seulement de la plage de température pour l'évaluation de la CRC mais également du facteur d'affinité de surface (SAF) tel que défini dans la littérature [14]. Par ailleurs, le facteur d'affinité de surface (SAF) revêt une importance cruciale dans l'étude des matériaux mésoporeux SBA. Une surface spécifique élevée est souvent une condition nécessaire pour

accueillir efficacement des nanoparticules métalliques hautement dispersées. Les valeurs élevées de SAF sont indispensables pour garantir une interaction optimale entre les espèces présentes à proximité de la surface absorbante. Ces valeurs ne peuvent être obtenues qu'à travers des interactions soigneusement ajustées entre les différentes espèces présentes, jouant un rôle déterminant dans l'amélioration des propriétés de surface, ce qui influe à son tour sur les performances globales du matériau.

IV.3. Applications catalytiques

Dans le domaine de la catalyse, l'hydrogène occupe une place centrale, car il sert de vecteur énergétique essentiel [15, 16] et de matière première pour une gamme étendue d'applications [17-19]. D'un côté, la production d'hydrogène requiert des procédés catalytiques innovants pour une génération plus efficace et respectueuse de l'environnement. De l'autre côté, l'hydrogène catalytiquement généré se révèle être un acteur clé dans des réactions chimiques variées [20].

IV.3.1. Production d'Hydrogène

L'ammoniac borane (NH_3BH_3), également connu sous le nom de borazane, est un composé chimique solide composé d'atomes d'azote, d'hydrogène et de bore [21]. Il offre une capacité de stockage d'hydrogène élevée, d'environ 19,6 % en poids, soit près de trois fois la densité de l'hydrogène liquide. En libérant facilement de l'hydrogène, le borazane offre une solution efficace pour répondre aux besoins croissants en énergie propre [22]. L'une des principales caractéristiques du borazane est sa stabilité à la température ambiante, permettant un stockage sûr et facile de l'hydrogène [23, 24]. De plus, il est facilement disponible, peu coûteux et non toxique, ce qui en fait un candidat attrayant pour des applications pratiques [25].

IV.3.2. Matériels et méthodes

La production d'hydrogène a été réalisée par la décomposition du borazane (NH_3BH_3) en utilisant comme catalyseurs les nanoparticules de rhodium (Rh^0) élaborée dans le **chapitre III** et en suivant le protocole ci-après.

Pour réaliser les tests catalytiques, un dispositif volumétrique est déployé, impliquant un assemblage minutieusement conçu et solidement fixé à l'aide de pinces sur une grille de support rigide (voir **Figure IV. 6**). Cet assemblage se compose d'un tube de Schlenk

hermétiquement scellé par un septum, à l'intérieur duquel se trouve un barreau magnétique. Le tube de Schlenk est suspendu au-dessus d'un agitateur magnétique et sert de récipient pour le milieu réactionnel dans des conditions de pression et de température ambiantes. Ce tube de Schlenk est connecté à une burette graduée par l'intermédiaire d'un réseau de tubes et de vannes de contrôle, permettant une régulation minutieuse du niveau d'eau. De plus, la burette graduée est connectée à un réservoir d'eau spécialement conçu pour maintenir la pression atmosphérique dans le système. La séquence opérationnelle commence par l'introduction du réactif dans le tube de Schlenk à l'aide d'une seringue, initiant ainsi la réaction chimique. La libération du gaz résultant propulse le niveau d'eau à l'intérieur de la burette graduée. En surveillant et en enregistrant cette variation du niveau d'eau, il est possible d'analyser quantitativement les gaz émis en temps réel, permettant une analyse précise de la cinétique de réaction.



Figure IV. 6 : Photo de dispositif volumétrique utilisé pour la décomposition du Borazane

IV.3.2.1 Semi-homogène

La méthodologie expérimentale pour la décomposition semi-homogène consistait à placer 0,04 g (1,29 mmol) de NH_3BH_3 et 6 mL d'éthanol dans le tube de Schlenk précédemment équipé d'un barreau magnétique et connecté au dispositif volumétrique dans des conditions contrôlées (pression atmosphérique et température ambiante, mesurée à 20°C). Le tube a été hermétiquement scellé avec un septum, puis 1,6 mL de suspension colloïdale ont été injectés à l'aide d'une seringue. Un chronomètre a été démarré au moment de l'injection, et la quantité de gaz libérée a été surveillée pendant une période de 2 heures.

Plusieurs tests ont été réalisés en suivant la même procédure mais en utilisant une suspension colloïdale différente et les résultats obtenus sont illustrés dans la **Figure IV. 7** et la **Figure IV. 11** de la section **IV.3.3**.

IV.3.2.2 Hétérogène

Pour la décomposition hétérogène, nous avons choisi un échantillon unique à tester à savoir la SBA-15 imprégnée de rhodium provenant du café, en suivant les trois méthodes d'imprégnation décrites dans le **Chapitre III** (IMP à froid, à sec et à chaud). À cet effet, nous avons utilisé le même dispositif volumétrique où nous avons placé 0,1 g de catalyseur dans le tube de Schlenk, ajouté 6 mL d'éthanol et scellé le tube avec un septum. Ensuite, nous avons injecté 0,04 g (1,29 mmol) de NH_3BH_3 préalablement dissous dans 1,2 mL d'eau à l'aide d'une seringue. Le chronomètre a été démarré lors de l'injection, et la cinétique de réaction a été suivie pendant 2 heures. Les résultats obtenus sont exposés dans la section **IV.3.3** sur la **Figure IV. 15** et la **Figure IV. 19**.

IV.3.3. Résultats et discussions

L'étude expérimentale menée dans le cadre de cette recherche avait pour objectif d'évaluer la capacité des suspensions colloïdales à base de café et de thé à remplacer la suspension colloïdale de référence (Coll_{ref}), qui contient la molécule de Chlorure de N,N-diméthyl-N-cétyl-N-(2-hydroxyéthyl)ammonium (HEA16Cl). Pour confirmer le succès de cette substitution, une série de tests catalytiques en catalyse semi-homogène et en catalyse hétérogène a été entreprise, en se concentrant sur la décomposition de NH_3BH_3 en présence de Rh^0 via l'équation (1).



Selon les principes stœchiométriques régissant la décomposition du NH_3BH_3 , une production théorique maximale de 3,9 mmol de H_2 est prévue. La constante de vitesse k pour les réactions de génération d'hydrogène a été calculée à partir de la pente de la partie linéaire de chaque courbe de dégagement d'hydrogène en fonction du temps à une température de 20°C.

Tout d'abord, une catalyse semi-homogène a été initiée, impliquant l'évaluation de la suspension colloïdale de référence (Coll_{ref}) ainsi que des suspensions colloïdales ayant une stabilité accrue, notamment $\text{Coll}_{\text{café}_2.4_B5.6}$, $\text{Coll}_{\text{café}_2.4_B17.1}$, $\text{Coll}_{\text{thé}_2.4_B5.6}$ et $\text{Coll}_{\text{thé}_2.4_B17.1}$ (voir section **III.3.2.** du **Chapitre III**), avec un rapport molaire $\text{NH}_3\text{BH}_3/\text{Rh}$ de 215. Les résultats obtenus, présentés dans la **Figure IV. 7**, ont montré que la suspension colloïdale de référence contenant le HEA16Cl (Coll_{ref}) a libéré 3,7 mmol d'hydrogène, tandis que les suspensions colloïdales $\text{Coll}_{\text{café}_2.4_B5.6}$ et $\text{Coll}_{\text{café}_2.4_B17.1}$ contenant du café ont libéré 3,8 mmol et 3,6 mmol d'hydrogène, respectivement. De manière similaire, les suspensions colloïdales $\text{Coll}_{\text{thé}_2.4_B5.6}$ et $\text{Coll}_{\text{thé}_2.4_B17.1}$ contenant du thé ont libéré toutes les deux une quantité de 3,8 mmol d'hydrogène. Ces résultats indiquent que le café et le thé ont efficacement remplacé la molécule tensioactive HEA16Cl en démontrant une capacité similaire, voire supérieure, dans la libération d'hydrogène.

Pour confirmer que le café et le thé ne réagissent pas directement avec le NH_3BH_3 , des tests blancs ont été réalisés en injectant uniquement de l'extrait de café ou de thé avec du NH_3BH_3 dissout dans de l'éthanol. Dans ce cas, aucun gaz n'a été libéré, ce qui indique que le café et le thé ne réagissent pas chimiquement avec le borazane. Les résultats obtenus sont illustrés dans la **Figure IV. 7**.

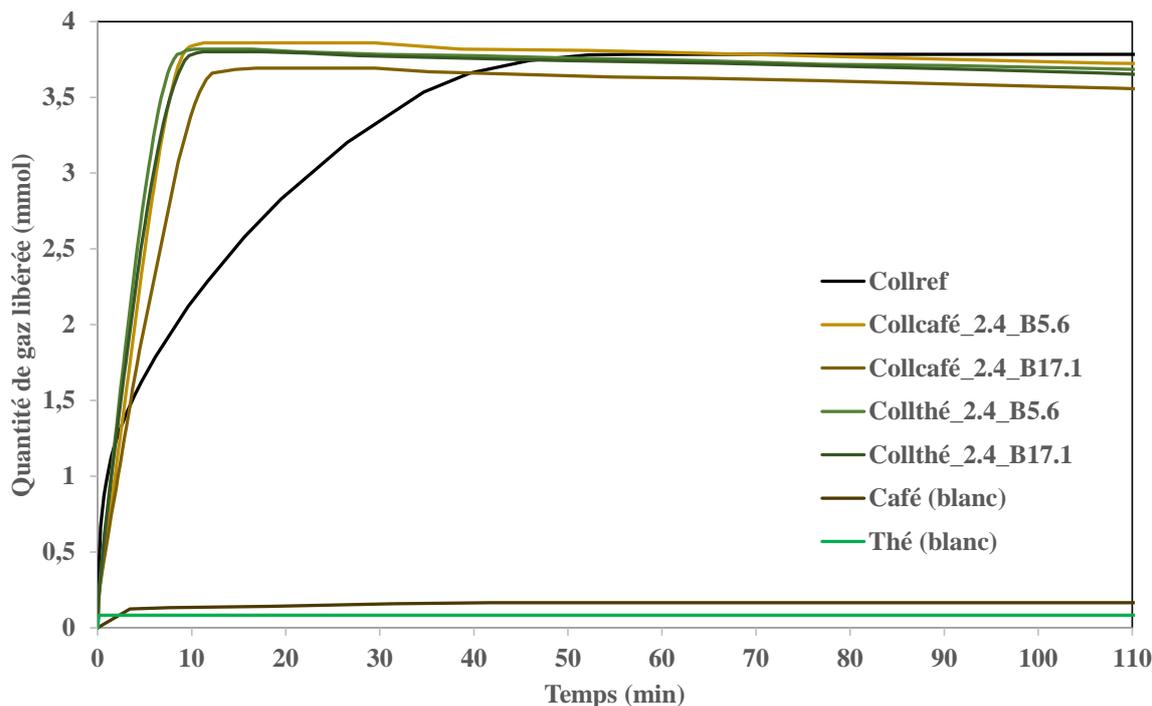


Figure IV. 7 : Cinétique de la production d'hydrogène en utilisant les suspensions colloïdales (catalyse semi-homogène)

Afin d'explorer la cinétique de décomposition du borazane, des modélisations linéaires d'ordre 0, 1 et 2 à une température de 20 °C sont illustrées dans les **Figure IV. 8**, **Figure IV. 9** et **Figure IV. 10**, respectivement. Les valeurs de R^2 , se rapprochant de l'unité, indiquant que la réaction de production d'hydrogène par décomposition de borazane en utilisant des suspensions colloïdales à base de métal de rhodium est une réaction d'ordre zéro. Les valeurs de la constante de vitesse k pour chaque suspension colloïdale ont été obtenues en mesurant la pente linéaire de chaque courbe. Les résultats montrent des valeurs de k en mmol/min variables pour tous les échantillons (voir **Figure IV. 8**). Ces observations suggèrent que l'utilisation de café ou de thé en tant que substitut de la molécule tensioactive HEA16Cl accélère la réaction de décomposition du borazane à un rythme environ deux fois plus rapide.

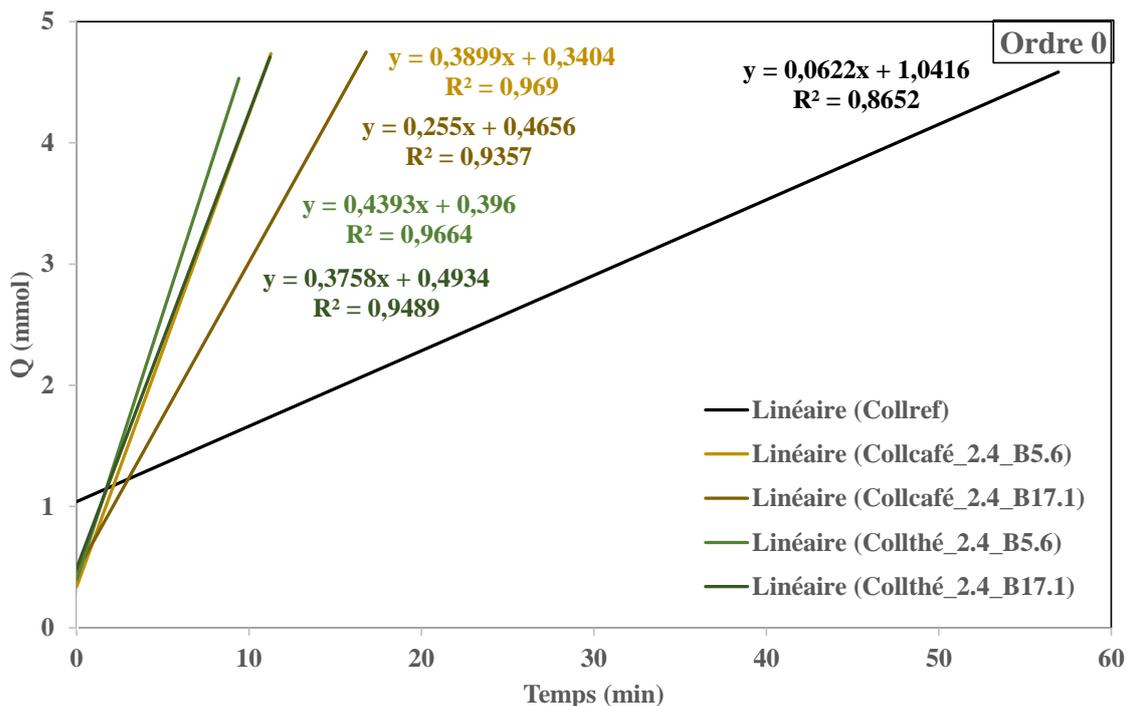


Figure IV. 8 : Modélisation linéaire de la cinétique d'ordre 0 à T=20°C de la production d'hydrogène en utilisant les suspensions colloïdales (catalyse semi-homogène)

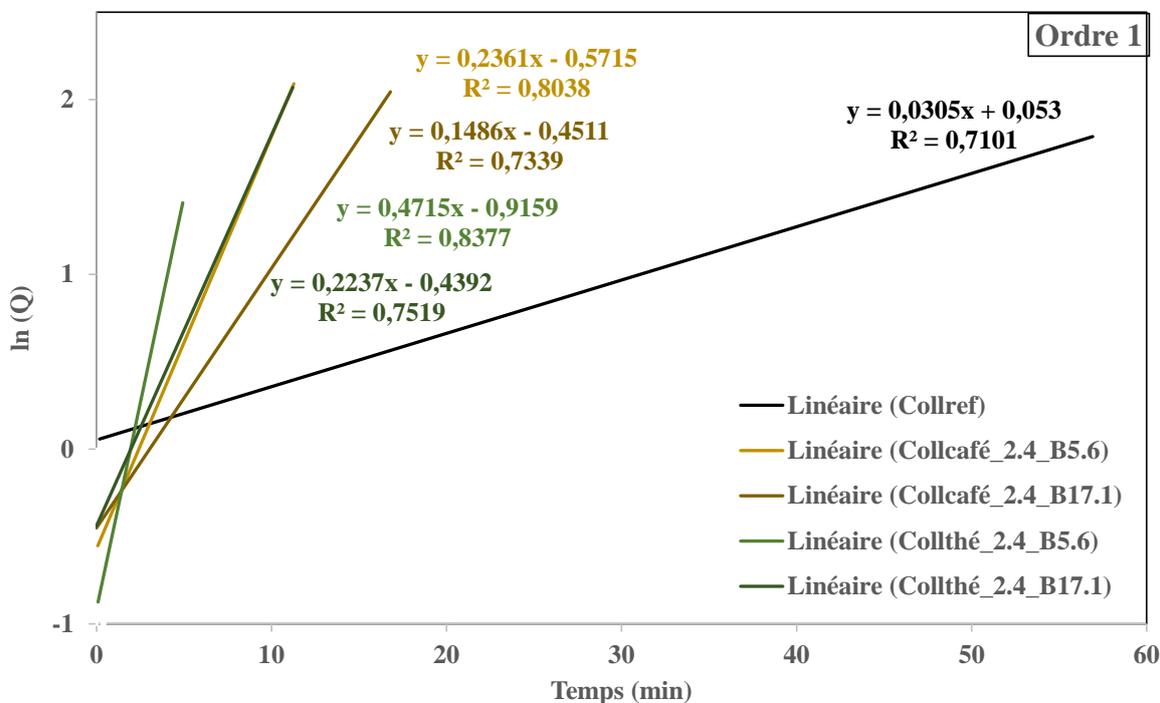


Figure IV. 9 : Modélisation linéaire de la cinétique d'ordre 1 à T=20°C de la production d'hydrogène en utilisant les suspensions colloïdales (catalyse semi-homogène)

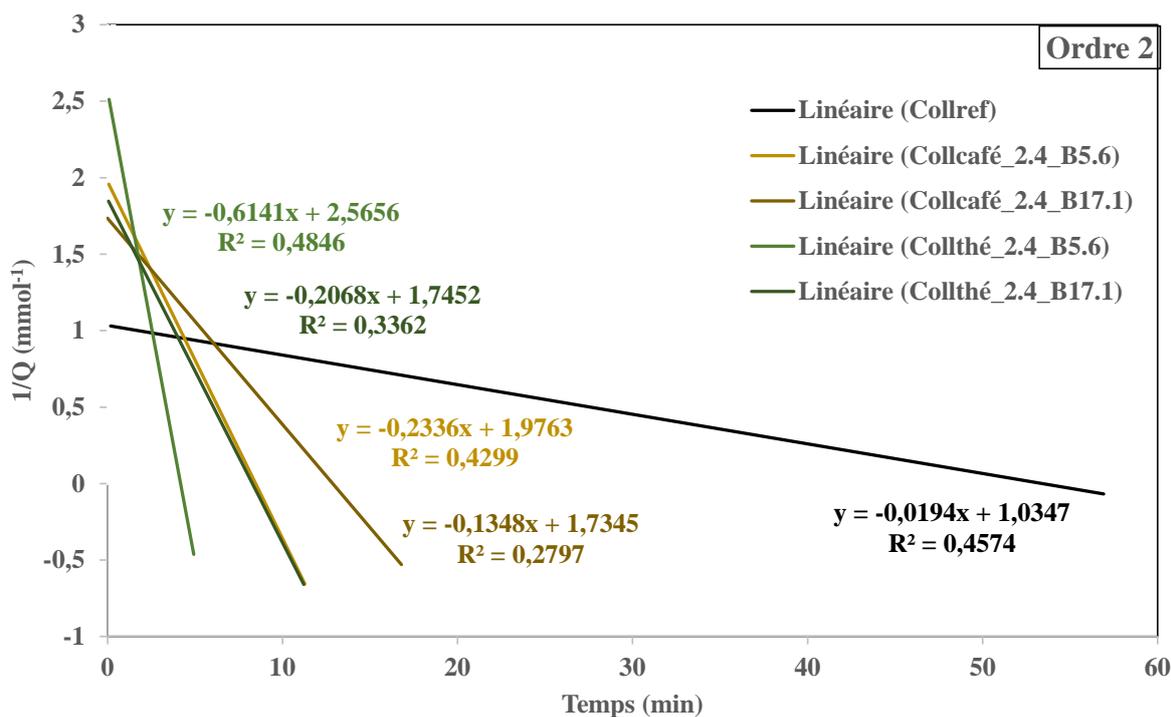


Figure IV. 10 : Modélisation linéaire de la cinétique d'ordre 2 à T=20°C de la production d'hydrogène en utilisant les suspensions colloïdales (catalyse semi-homogène)

Afin de poursuivre la décomposition en utilisant des catalyseurs hétérogènes en prenant compte de l'impossibilité de la déposition des particules de rhodium, nous avons tenté de répéter les mêmes tests en réduisant la quantité de suspension colloïdale utilisée à seulement 0,5 mL au lieu de 1,6 mL, ce qui correspond à un rapport molaire $\text{NH}_3\text{BH}_3/\text{Rh}$ de 679. Les résultats obtenus et présentés dans la **Figure IV. 11**, montrent que le rendement obtenu reste satisfaisant. Les suspensions colloïdales Coll_{café_2.4_B5.6} (Coll_{café}) et Coll_{thé_2.4_B5.6} (Coll_{thé}) ont généré respectivement 3,6 et 3,5 mmol d'hydrogène, tandis que la suspension colloïdale de référence (Coll_{ref}) a généré 3,5 mmol.

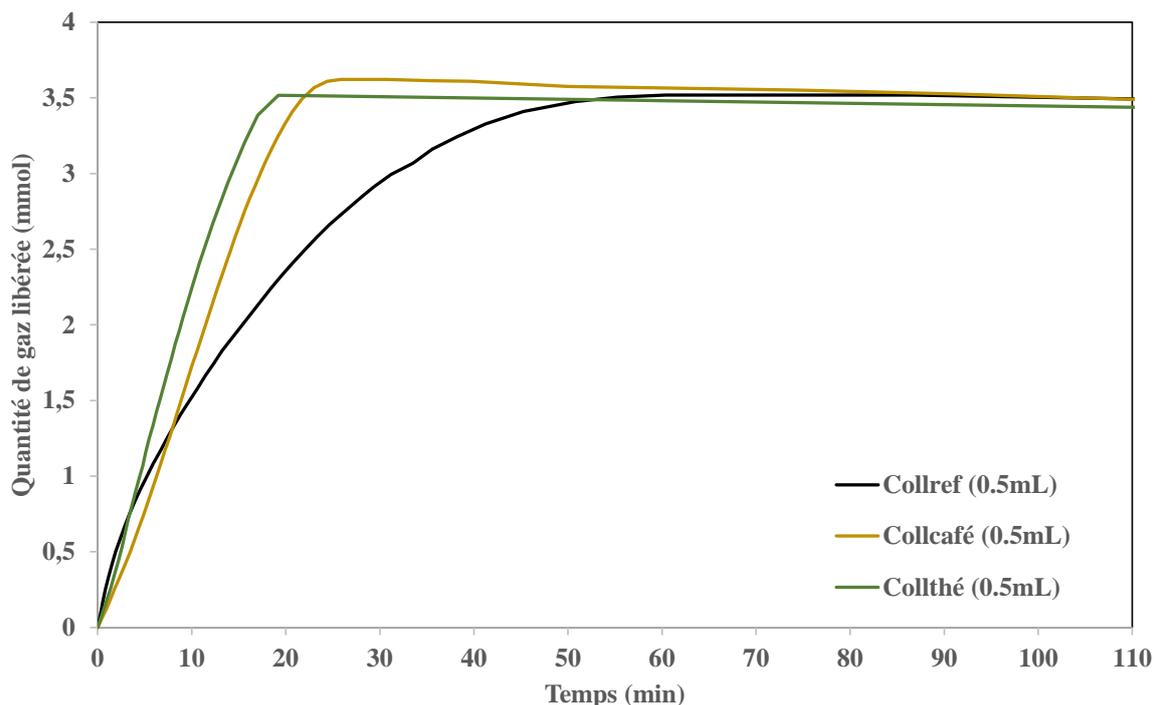


Figure IV. 11 : Cinétique de la production d'hydrogène en utilisant des suspensions colloïdales à des quantités réduites (catalyse semi-homogène)

La quantité de gaz libéré est presque identique, mais il faut noter que la réaction est environ deux fois plus rapide en présence de thé (0,1969 mmol/min) et de café (0,1662 mmol/min) que lorsque la molécule tensioactive HEA16Cl est utilisée (0,063 mmol/min) avec une cinétique d'ordre zéro (voir **Figure IV. 12**), impliquant que la vitesse de production d'hydrogène est indépendante de la concentration du réactif [26].

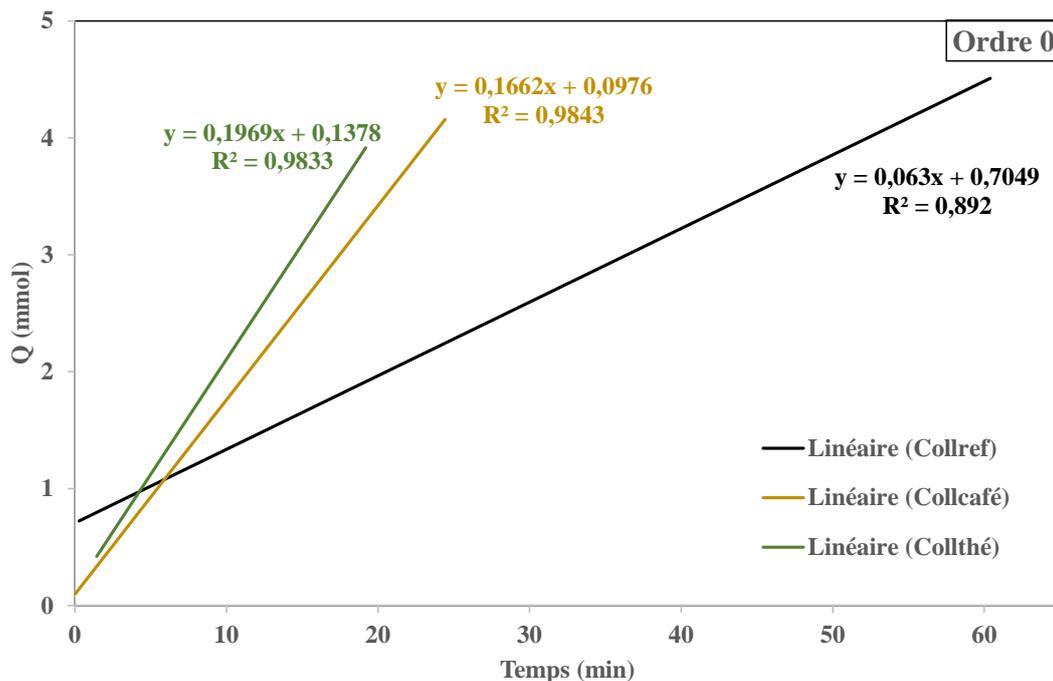


Figure IV. 12 : Modélisation linéaire de la cinétique d'ordre 0 à $T=20^{\circ}\text{C}$ de la production d'hydrogène en utilisant des suspensions colloïdales à des quantités réduites (catalyse semi-homogène)

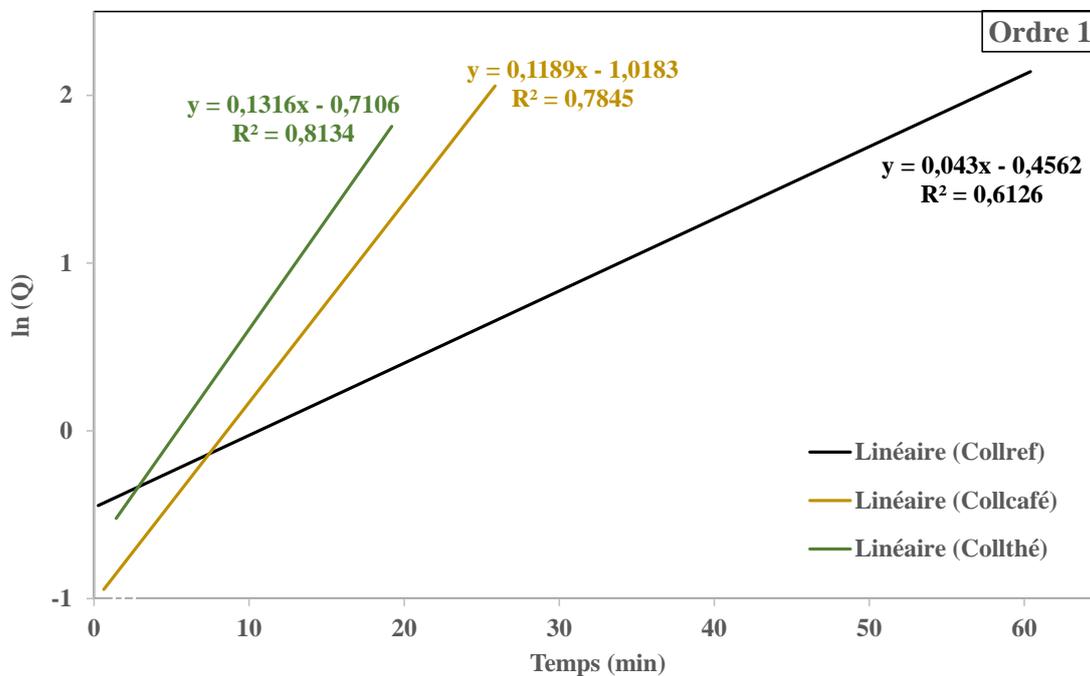


Figure IV. 13 : Modélisation linéaire de la cinétique d'ordre 1 à $T=20^{\circ}\text{C}$ de la production d'hydrogène en utilisant des suspensions colloïdales à des quantités réduites (catalyse semi-homogène)

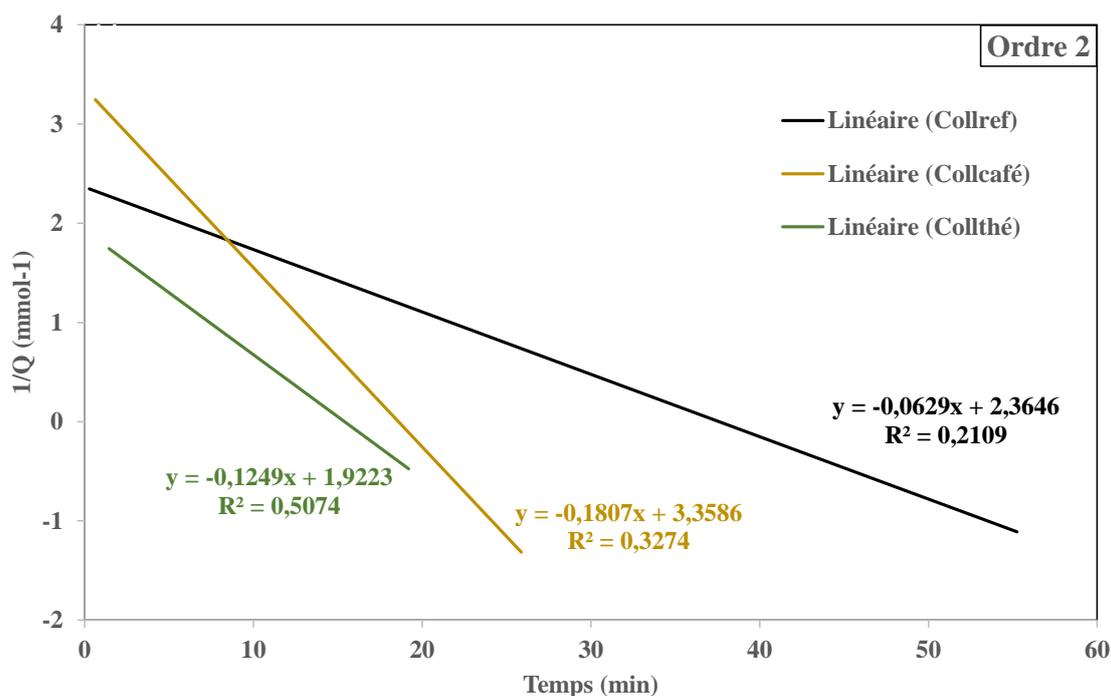


Figure IV. 14 : Modélisation linéaire de la cinétique d'ordre 2 à $T=20^{\circ}\text{C}$ de la production d'hydrogène en utilisant des suspensions colloïdales à des quantités réduites (catalyse semi-homogène)

De plus, nous avons entrepris d'évaluer les trois méthodes d'imprégnation mentionnées dans la section **III.3.3.** du **Chapitre III** afin de déterminer la méthode qui présentait les performances catalytiques les plus optimales. Pour établir un critère de sélection fiable, nous avons réalisé le test catalytique hétérogène, en se basant sur les résultats de la catalyse semi-homogène. Il convient de noter que la suspension colloïdale Coll_{café_2.4_B5.6} (Coll_{café}) pour le café et Coll_{thé_2.4_B5.6} (Coll_{thé}) pour le thé ont affiché les meilleures performances en termes de rendement en quantité de H_2 généré ainsi qu'en vitesse de génération.

Les résultats obtenus, présentés dans la **Figure IV. 15** révèlent que l'échantillon de référence, Rh/SBA15-Coll_{ref}-IMP à froid, a libéré 2,7 mmol d'hydrogène. En revanche, l'échantillon imprégné de café selon la même méthode (Rh/SBA15-Coll_{café}-IMP à froid) a généré une quantité limitée de gaz, soit seulement 0,4 mmol de H_2 . Ce constat suggère que les particules de rhodium n'ont pas été correctement imprégnées dans la silice, ce qui est en accord avec l'hypothèse formulée en raison de la couleur blanche de la poudre récupérée après le lavage cité dans la section **III.3.3.** du **Chapitre III**. L'échantillon imprégné de Rh^{3+} dans l'extrait de café directement en utilisant le chauffage (Rh/SBA15-Café-IMP à chaud) a généré 2 mmol de gaz sur une période de 2 heures. En revanche, l'échantillon imprégné de café en utilisant la

méthode sèche (Rh/SBA15-Coll_{café}-IMP à sec) a généré une libération de gaz allant jusqu'à 3,4 mmol, dépassant ainsi la quantité de gaz H₂ généré par l'échantillon de référence.

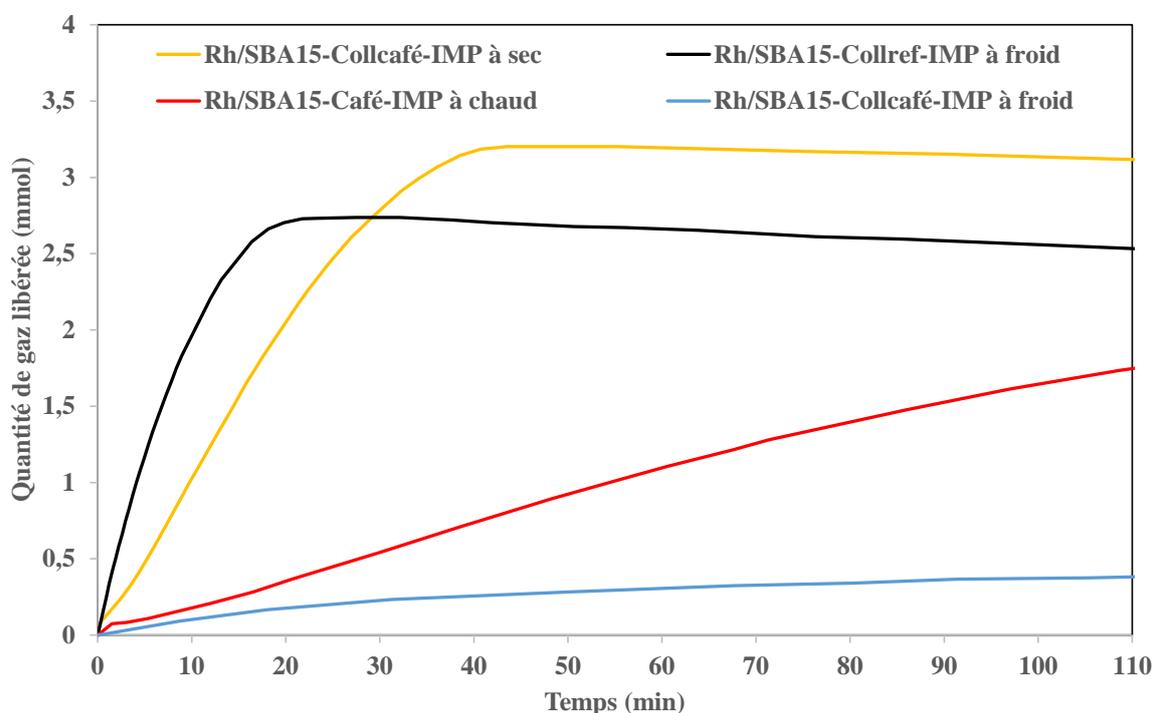


Figure IV. 15 : Cinétique de la production d'hydrogène en présence d'un même type d'échantillon en utilisant différentes méthodes d'imprégnation (catalyse hétérogène)

Afin de déterminer la nature de la réaction et de déduire la loi de vitesse associée, des modélisations linéaires de la cinétique aux ordres 0, 1 et 2 ont été réalisées et présentées sur les **Figure IV. 16**, **Figure IV. 17** et **Figure IV. 18**, respectivement. Les données de coefficient de détermination proche de 1 obtenues sur la **Figure IV. 16** indiquent un ajustement du modèle cinétique d'ordre zéro, cela signifie que la vitesse de réaction est indépendante de la concentration des réactifs.

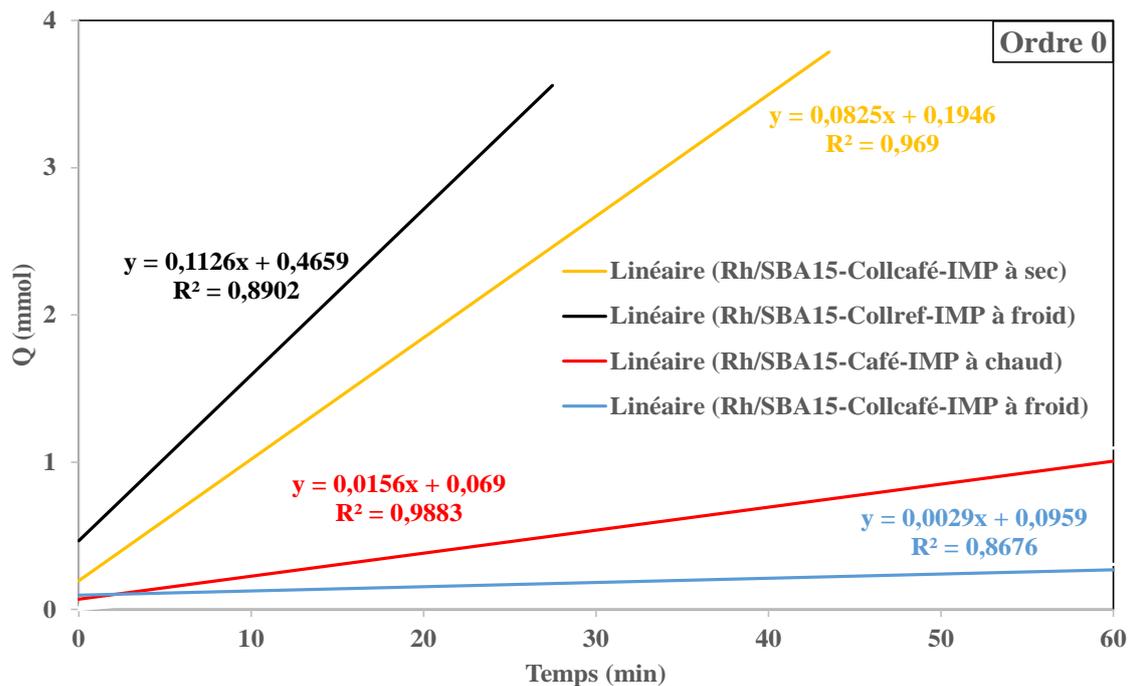


Figure IV. 16: Modélisation linéaire de la cinétique d'ordre 0 à $T=20^{\circ}\text{C}$ de la production d'hydrogène en présence d'un même type d'échantillon en utilisant différentes méthodes d'imprégnation (catalyse hétérogène)

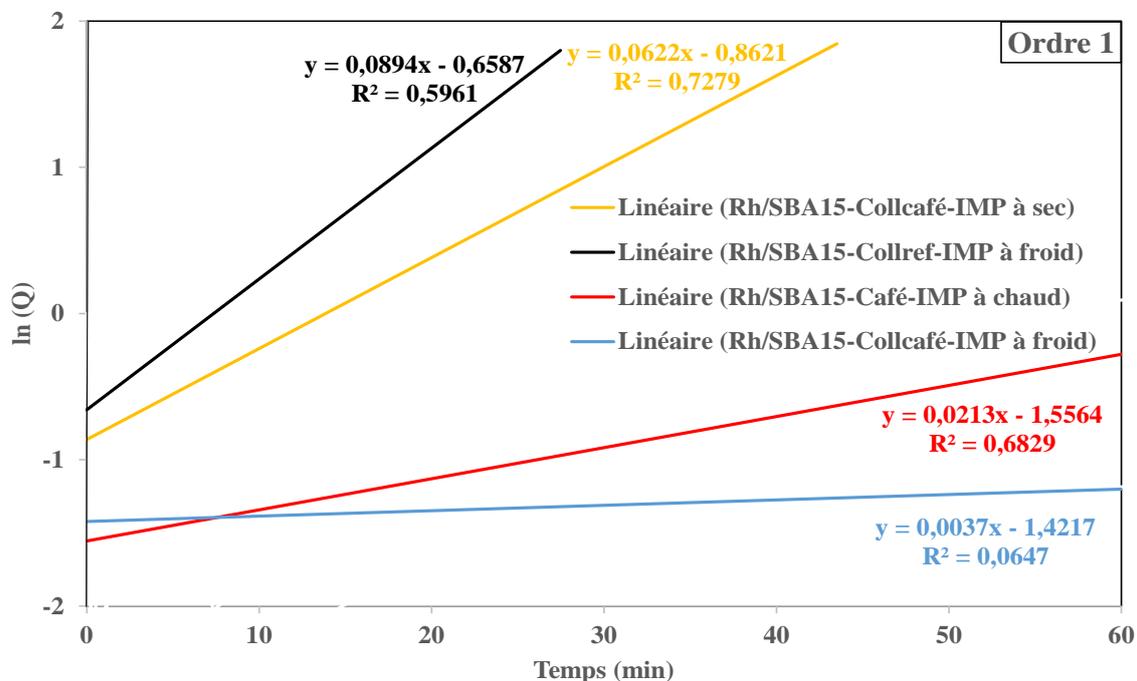


Figure IV. 17: Modélisation linéaire de la cinétique d'ordre 1 à $T=20^{\circ}\text{C}$ de la production d'hydrogène en présence d'un même type d'échantillon en utilisant différentes méthodes d'imprégnation (catalyse hétérogène)

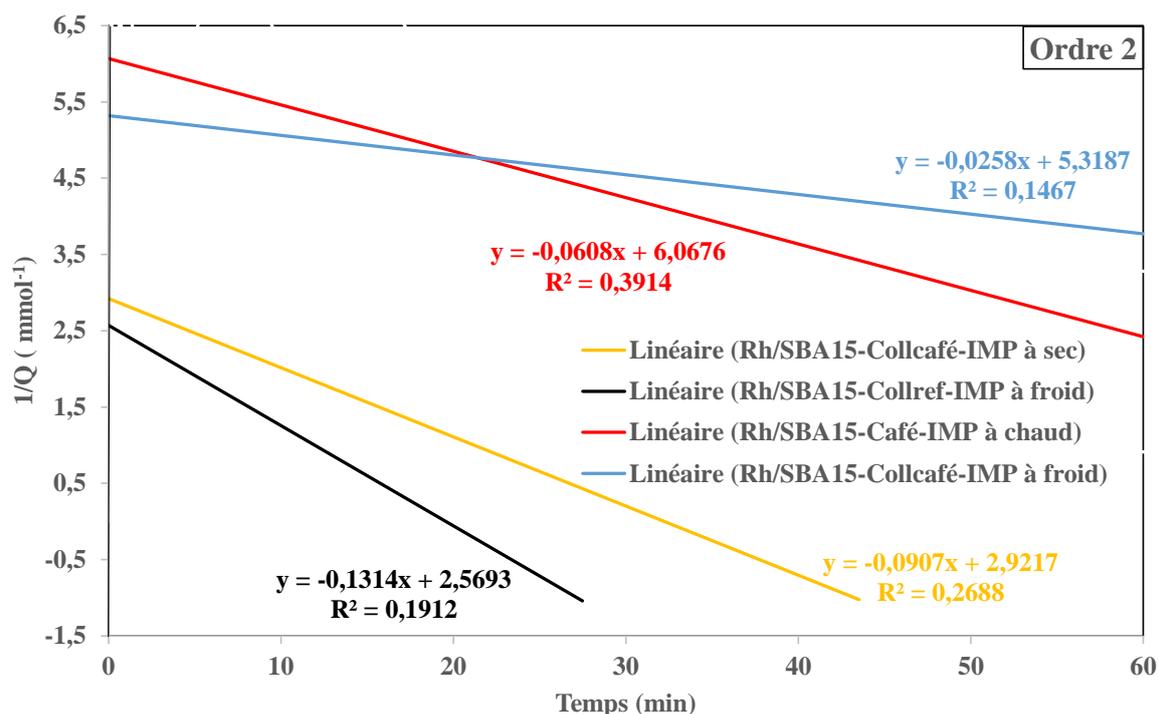


Figure IV. 18 : Modélisation linéaire de la cinétique d'ordre 2 à $T=20^{\circ}\text{C}$ de la production d'hydrogène en présence d'un même type d'échantillon en utilisant différentes méthodes d'imprégnation (catalyse hétérogène)

Dans le domaine de la catalyse, la production d'hydrogène à partir de la décomposition de l'ammoniac borane (NH_3BH_3) est considéré comme une pratique courante. Lorsque nous comparons notre catalyseur, Rh/Coll_{café}-IMP à sec, à certaines autres études [26-33] utilisant du rhodium dans des conditions de température ambiante et de pression atmosphérique, nous constatons que notre catalyseur produit un peu plus d'hydrogène par rapport à la littérature.

Cette amélioration peut être attribuée au rapport molaire $\text{NH}_3\text{BH}_3/\text{Rh}$ élevé, qui est de 867, par rapport à d'autres catalyseurs comme Rh(0)-Zeolite-Y, Rh(0)/CNTs, Rh/NPC, Rh/C-SC, Rh/graphene, GQDs-RhNPs, Rh/ γ - Al_2O_3 et $[\text{Rh}(1,5\text{-COD})(\mu\text{-Cl})_2]$, qui ont des rapports molaires $\text{NH}_3\text{BH}_3/\text{Rh}$ plus faibles, allant de 55 à 500 comme indiqué dans le

Tableau IV. 1. Ce rapport molaire présente une preuve de l'efficacité de notre catalyseur dans l'utilisation meilleure du NH_3BH_3 pour chaque mole de rhodium, ce qui se traduit par une meilleure efficacité dans la production d'hydrogène par rapport à certains travaux dans la littérature. Cependant, il est important de noter que d'autres facteurs tels que la vitesse de réaction et la stabilité du catalyseur affectent également l'efficacité globale et nécessitent des études plus approfondies.

Tableau IV. 1 : Activité catalytique de différents catalyseurs hétérogènes à base de Rh utilisés pour la décomposition du Borazane à température ambiante et sous pression atmosphérique

Catalyseurs	NH ₃ BH ₃ (mmol) ^a	NH ₃ BH ₃ /Rh ^b	H ₂ (mmol) ^c	H ₂ /NH ₃ BH ₃ ^d	Référence
Rh/SBA15-Coll _{ref} - IMP à froid	1,3	867	2,7	2	Ce travail
Rh/SBA15-Coll _{café} - IMP à froid	1,3	867	0,4	0,3	Ce travail
Rh/SBA15-Coll _{café} - IMP à sec	1,3	867	3,4	2,5	Ce travail
Rh/SBA15-Café- IMP à chaud	1,3	130	2	1,5	Ce travail
Rh(0)-Zeolite-Y	1	500	3	3	[27]
Rh(0)/CNTs	2	400	6	3	[28]
Rh/NPC	1	333	3	3	[29]
Rh/C-SC	1,1	263	3	3	[26]
Rh/graphene	1	250	3	3	[30]
GQDs-RhNPs	0,5	125	1	2	[31]
Rh/ γ -Al ₂ O ₃	0,7	111	2,2	3	[32]
[Rh(1,5-COD)(μ -Cl)] ₂	/	55	/	2,5	[33]

^a Quantité de NH₃BH₃ initialement introduite.

^b Le rapport molaire de NH₃BH₃ à la quantité de métal utilisée, théoriquement.

^c Le montant le plus élevé libéré en pratique.

^d Le rapport molaire du gaz libéré à la quantité de NH₃BH₃ utilisée.

L'analyse des résultats expérimentaux révèle que le catalyseur Rh/SBA15-Coll_{café}-IMP à sec affiche les résultats les plus favorables en termes de production de gaz d'hydrogène, atteignant une efficacité d'environ 87 % par rapport à la quantité calculée théoriquement. Afin de consolider cette conclusion et d'évaluer les performances de la méthode d'imprégnation à sec, une série complète de tests catalytiques a été menée avec différents échantillons préparés

selon cette méthode, incluant Rh/SBA15-Coll_{café}-IMP à sec, Rh/SBA16-Coll_{café}-IMP à sec, Rh/SBA15-Coll_{thé}-IMP à sec et Rh/SBA16-Coll_{thé}-IMP à sec. Les résultats de ces expériences sont présentés dans la **Figure IV. 19**, mettant en évidence des taux de production d'hydrogène variant entre 3,2 et 3,4 mmol, avec une constante de vitesse moyenne de libération de 0,08 mmol/min, calculé à partir de la pente de droite correspondant au modèle cinétique d'ordre zéro (voir **Figure IV. 20**). Ces données renforcent la validité de la méthode d'imprégnation à sec et ouvrent de nouvelles perspectives dans ce domaine d'étude.

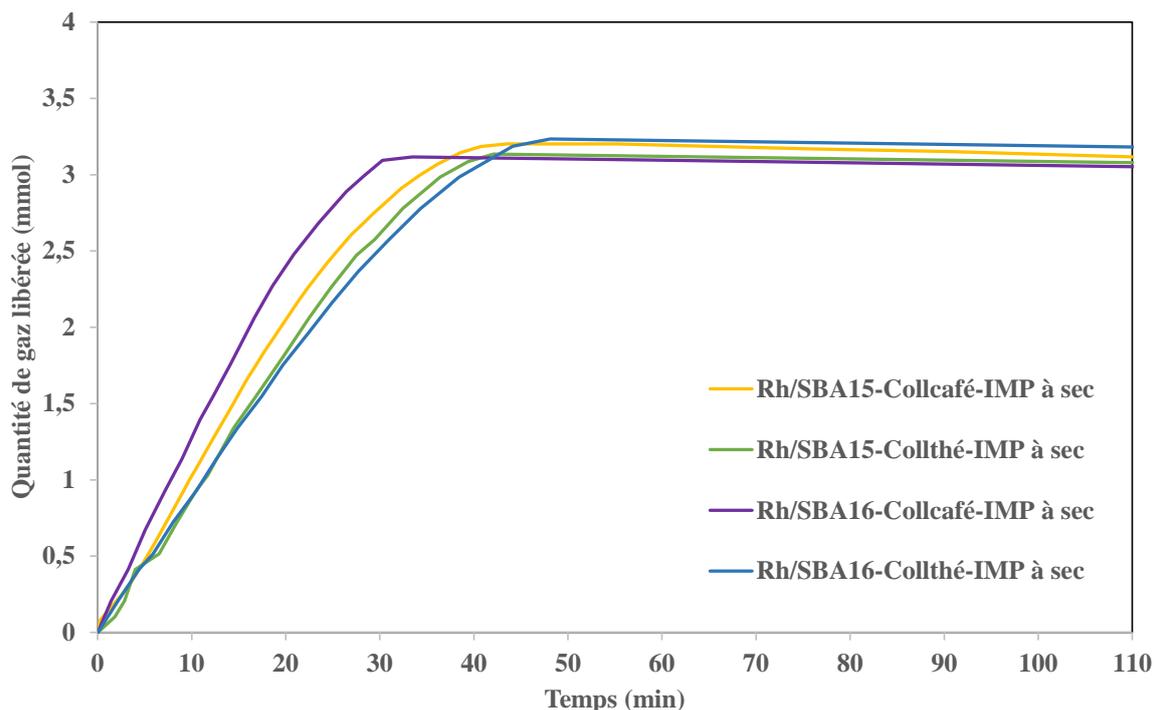


Figure IV. 19 : Cinétique de la production d'hydrogène en présence de différents types de catalyseurs imprégnés à sec (catalyse hétérogène)

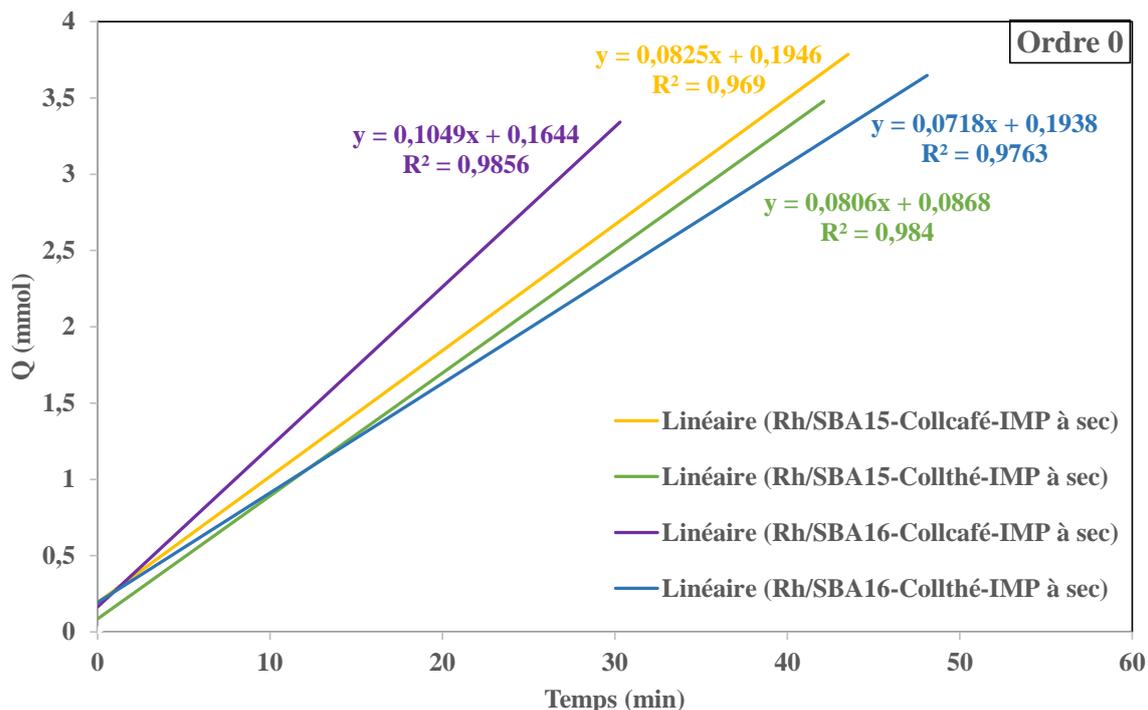


Figure IV. 20 : Modélisation linéaire de la cinétique d'ordre 0 à T=20°C de la production d'hydrogène en présence de différents types de catalyseurs imprégnés à sec (catalyse hétérogène)

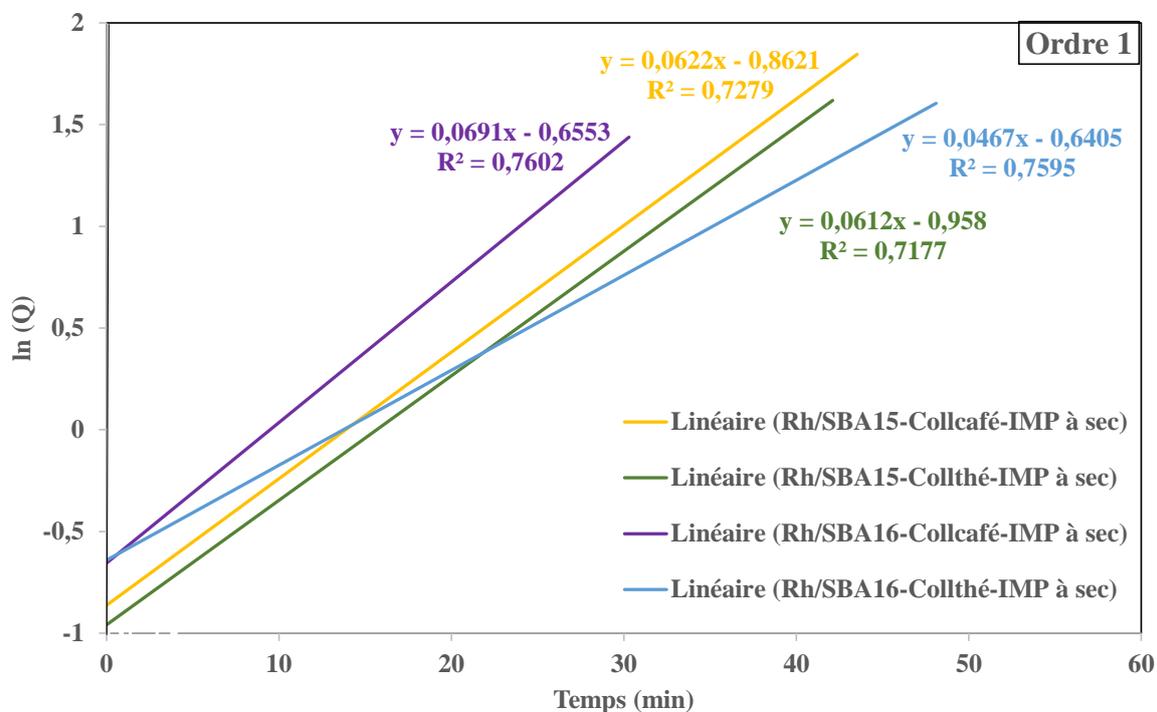


Figure IV. 21 : Modélisation linéaire de la cinétique d'ordre 1 à T=20°C de la production d'hydrogène en présence de différents types de catalyseurs imprégnés à sec (catalyse hétérogène)

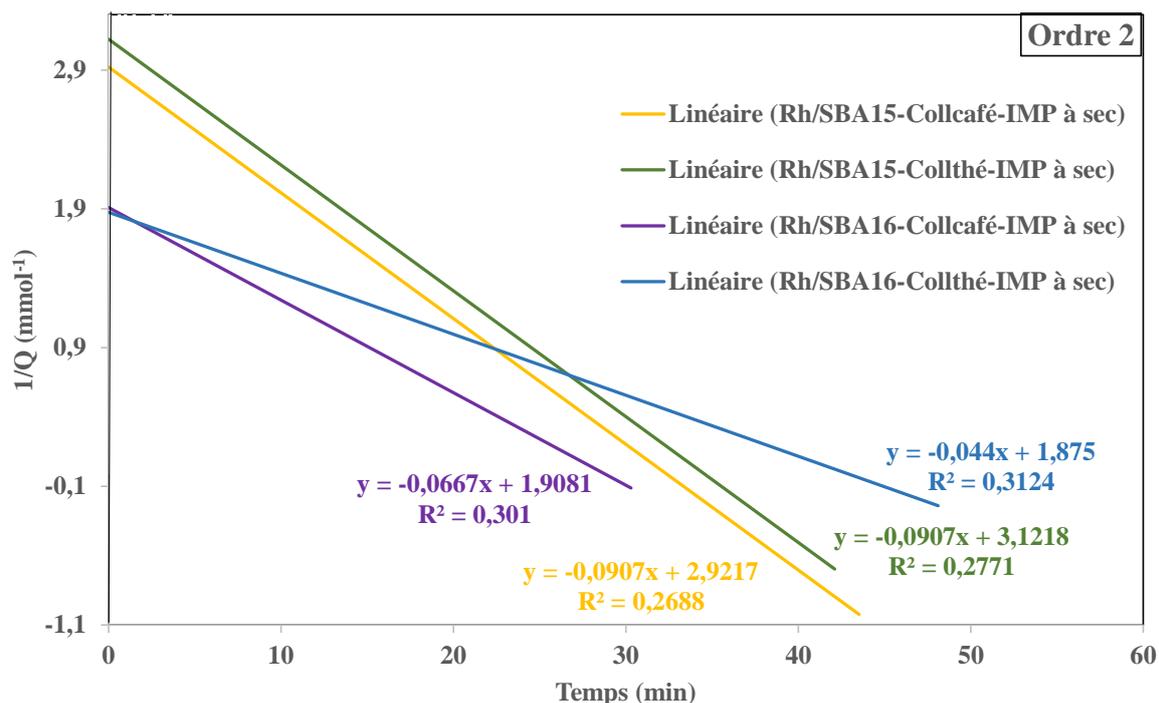


Figure IV. 22 : Modélisation linéaire de la cinétique d'ordre 2 à $T=20^{\circ}\text{C}$ de la production d'hydrogène en présence de différents types de catalyseurs imprégnés à sec (catalyse hétérogène)

IV.3.4. Hydrogénation

L'hydrogénation est une réaction chimique qui consiste à ajouter de l'hydrogène à un composé organique [34]. Dans le contexte spécifique de l'hydrogénation du styrène par catalyse hétérogène, les catalyseurs à base de métaux tel que le palladium et le rhodium sont souvent utilisés [35]. Cette réaction est d'une grande importance dans l'industrie chimique, car elle permet de modifier les propriétés des composés organiques et de créer des produits chimiques à haute valeur ajoutée. La catalyse hétérogène offre une voie efficace pour réaliser cette transformation, contribuant ainsi à des processus chimiques plus propres et plus respectueux de l'environnement.

IV.3.5. Matériels et méthodes

Les tests catalytiques d'hydrogénation du styrène ont été réalisés en suivant le protocole illustré dans la **Figure IV. 23** et en utilisant les catalyseurs (Rh/SBA15-Coll_{café}-IMP à sec et Rh/SBA15-Coll_{ref}-IMP à froid) synthétisés auparavant dans le **Chapitre III**. Initialement, 0,05 g du catalyseur a été pesé avec précision et placé dans un tube de Schlenk, auquel un barreau

magnétique a été ajoutée pour assurer l'agitation. Ensuite, 10 mL d'hexane ont été ajoutés au tube et soigneusement agité pour assurer une dispersion homogène du catalyseur dans le solvant. Le tube de Schlenk a été évacué à l'aide d'une pompe à vide jusqu'à ce que l'hexane atteigne son point d'ébullition, garantissant ainsi l'élimination des éventuelles impuretés résiduelles. Pour purger le système, un ballon d'hydrogène préalablement rempli a été introduit, suivi de l'injection précise de 480 μL de styrène à l'aide d'une seringue. Un deuxième ballon d'hydrogène a été ajouté pour assurer un approvisionnement continu de gaz réactif. Le dispositif préparé a été laissé en place pendant 15 h. Le jour suivant, le surnageant a été collecté sélectivement à l'aide d'une pipette pour obtenir l'échantillon à analyser.

Afin d'évaluer la conversion du styrène et la nature des produits formés dans cette réaction d'hydrogénation, les échantillons obtenus, ainsi qu'un blanc constitué de styrène pur, ont été soumis à une analyse détaillée par chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectrométrie de masse (GC-MS) à l'aide d'un appareil GCMD-QP2010 SE (Shimadzu) équipé d'une colonne RTX-5MS (longueur : 30 m, épaisseur : 0,25 μm , diamètre : 0,25 mm) et avec He (Alfagaz 1) comme gaz vecteur.

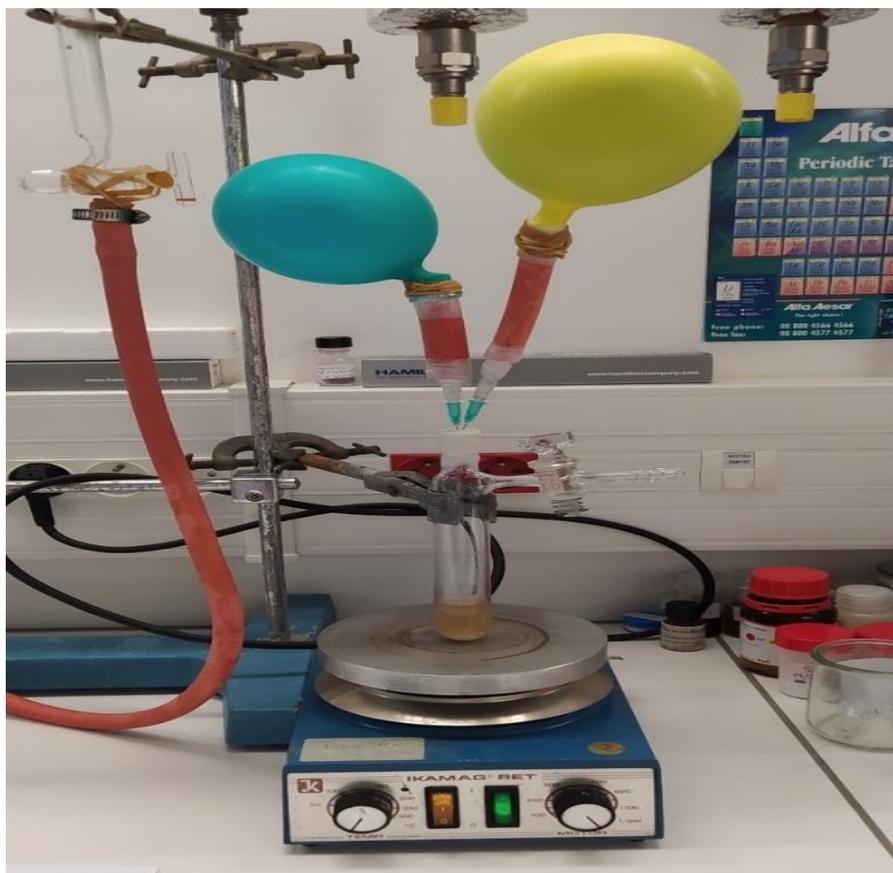


Figure IV. 23 : Photo du montage utilisé pour l'hydrogénation

IV.3.6. Résultats et discussions

D'un point de vue théorique et selon les résultats énoncés dans la référence que nous avons consulté [36], la rupture de la double liaison externe du styrène serait plus favorable que celle du noyau aromatique des molécules, entraînant ainsi la formation d'éthylcyclohexane (EC) et de son intermédiaire éthylbenzène (EB) (voir **Figure IV. 24**).

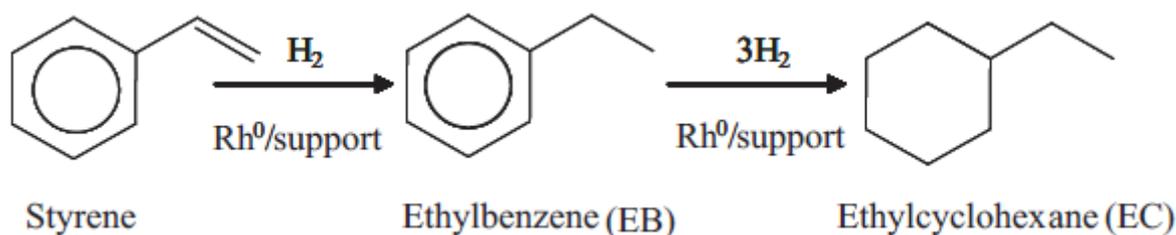


Figure IV. 24 : Schéma illustrant les résultats anticipés de l'hydrogénation du styrène [36]

Les résultats expérimentaux obtenus de cette réaction se sont révélés décevants (voir **Tableau IV. 2**). L'utilisation de notre catalyseur $Rh/SBA15-Coll_{café}-IMP$ à sec a affiché une nette prédominance du substrat (styrène) à une valeur de 97,56%, avec seulement 2,44% de nouveau produit formé (voir **Figure IV. 26**). Pour tenter de comprendre l'inefficacité de nos catalyseurs, nous avons reproduit le test en utilisant l'échantillon de référence ($Rh/SBA15-Coll_{ref}-IMP$ à froid) dans des conditions identiques. Cependant, les résultats de la GC-MS (voir **Figure IV. 27**) ont indiqué une similitude marquée avec 94,33% de substrat. Cette constatation suggère que la source du problème pourrait ne pas résider dans la nature de l'échantillon, mais plutôt dans les conditions expérimentales elles-mêmes. Il est ainsi envisageable que des paramètres tels que la température et la pression doivent être ajustés pour obtenir des résultats plus en adéquation avec les attentes.

Tableau IV. 2 : Résultats de la GC-MS de l'hydrogénation du styrène

Catalyseur utilisé	Pics du produits obtenus	Temps de réaction (min)	Aire	Aire (%)
Blanc	Styrène	7,37	6322,77	100
Rh/SBA15- Coll _{café} -IMP à sec	Styrène	7,08	7572,69	97,56
	Nouveau produit	6,57	189,75	2,44
Rh/SBA15- Coll _{ref} -IMP à froid	Styrène	6,93	6279,7	94,33
	Nouveau produit	6,48	377,78	5,67

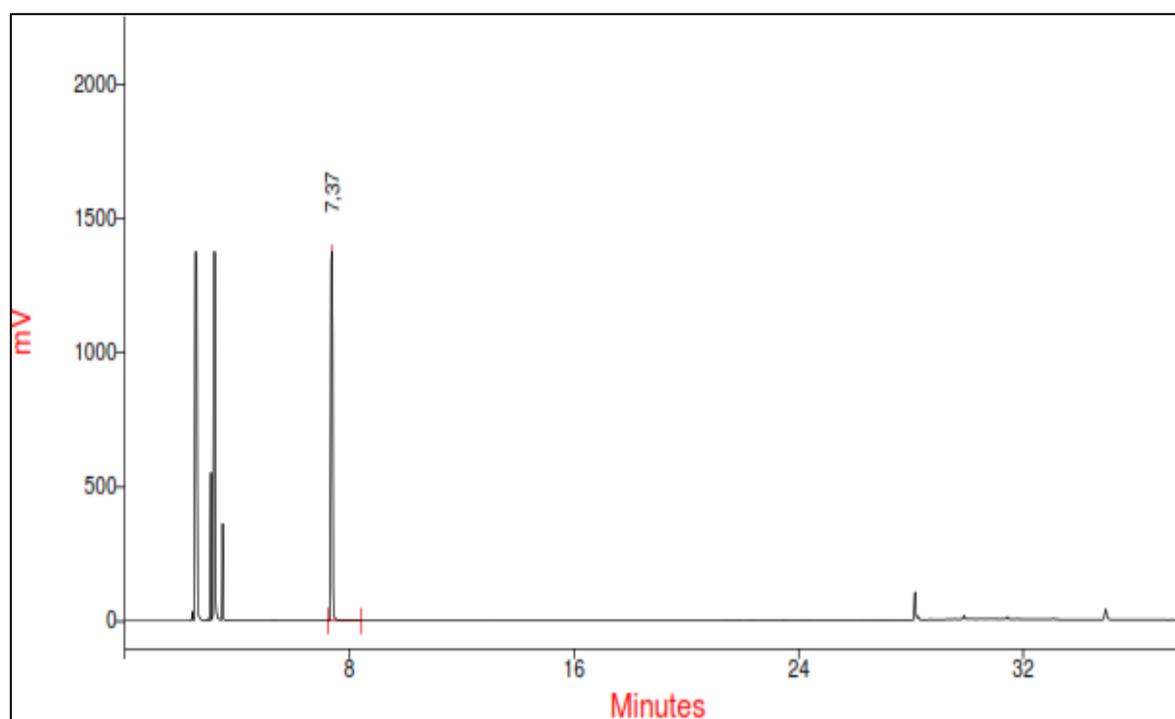


Figure IV. 25 : Spectre de masse d'identification du styrène

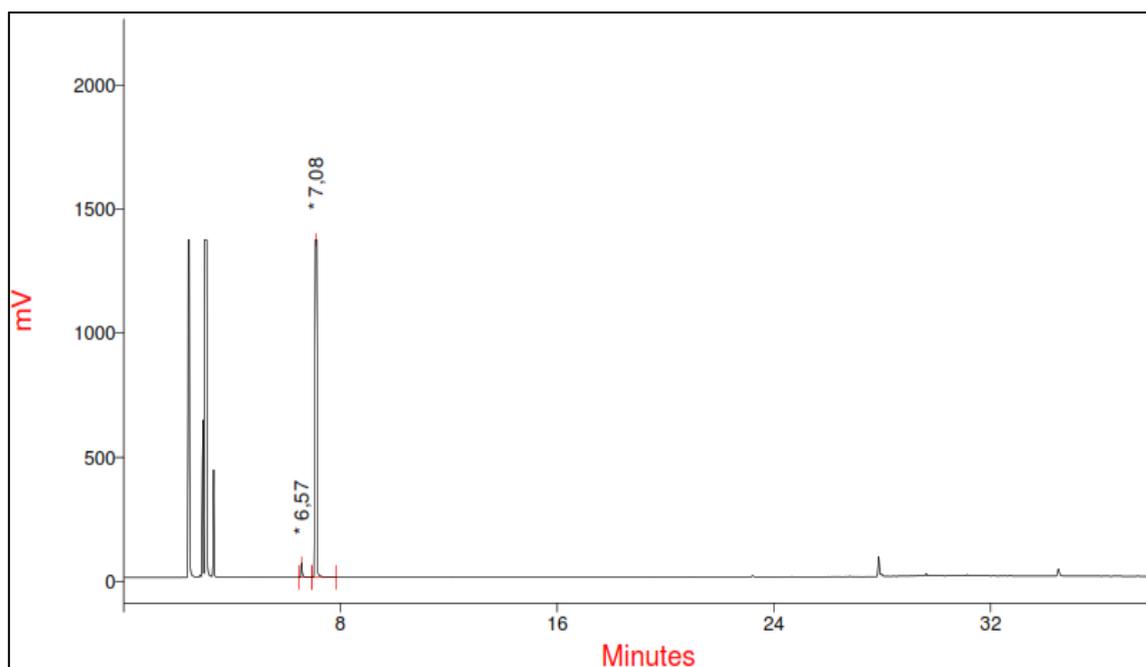


Figure IV. 26 : Chromatogramme de l'échantillon après hydrogénation du styrène en utilisant le catalyseur Rh/SBA15-Coll_{café}-IMP à sec

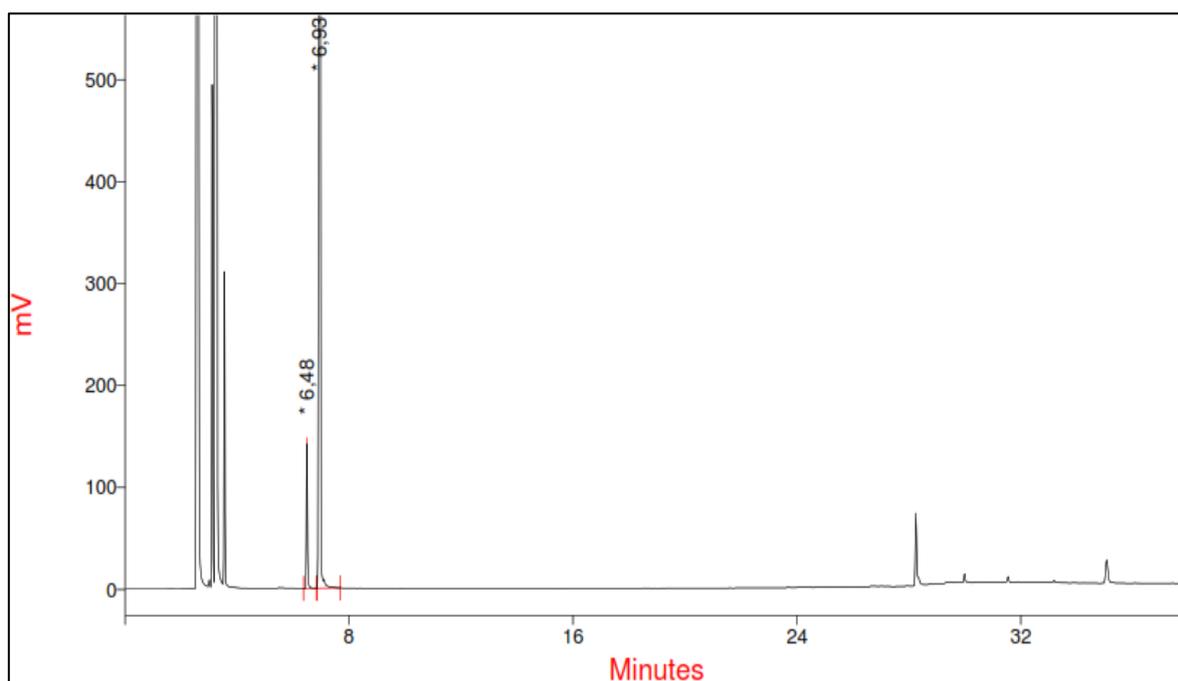


Figure IV. 27 : Chromatogramme de l'échantillon après hydrogénation du styrène en utilisant le catalyseur de référence Rh/SBA15-Coll_{ref}-IMP à froid

IV.4. Conclusion

Nos expérimentations ont révélé des avancées significatives dans le domaine de l'application des nanoparticules, dévoilant à la fois des succès notables et des défis prometteurs. Tout d'abord, l'utilisation des nanoparticules de cuivre dans l'adsorption du dioxyde de carbone (CO₂) a démontré leur potentiel pour contribuer de manière significative à la réduction des émissions de gaz à effet de serre. Leur capacité à retenir à la fois le CO₂ et l'humidité, grâce à une interaction optimale entre les particules et les molécules cibles, ouvre des perspectives passionnantes dans la lutte contre le changement climatique.

D'autre part, notre exploration de la catalyse hétérogène en utilisant les nanoparticules de rhodium dans la production d'hydrogène par la décomposition du borazane a abouti à des résultats très encourageants. Nos catalyseurs ont surpassé ceux de la référence suivie, affichant des performances supérieures en termes de production de gaz d'hydrogène et de vitesse de réaction. Ces succès témoignent clairement du potentiel de ces catalyseurs pour des applications futures dans la production d'hydrogène, une ressource énergétique propre et renouvelable.

Enfin, bien que les résultats de l'hydrogénation du styrène aient présenté des défis par rapport à nos attentes initiales, il est essentiel d'aborder cette expérience comme une opportunité dynamique d'apprentissage. Cette étude a non seulement ouvert de nouvelles perspectives, mais a également tracé des voies prometteuses pour des recherches futures. Elle met en évidence l'importance cruciale de l'ajustement des conditions opératoires pour affiner les performances, offrant ainsi une base solide pour des investigations ultérieures.

IV.5. Références bibliographiques

- [1] D. A. Farber, "Basic compensation for victims of climate change," *U. Pa. L. Rev.*, vol. 155, p. 1605, 2006.
- [2] S. N. Abdul Latif, M. S. Chiong, S. Rajoo, A. Takada, Y.-Y. Chun, K. Tahara, *et al.* (2021, The Trend and Status of Energy Resources and Greenhouse Gas Emissions in the Malaysia Power Generation Mix. *Energies* 14(8).
- [3] F. A. Rahman, M. M. A. Aziz, R. Saidur, W. A. W. A. Bakar, M. R. Hainin, R. Putrajaya, *et al.*, "Pollution to solution: Capture and sequestration of carbon dioxide (CO₂) and its utilization as a renewable energy source for a sustainable future," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 71, pp. 112-126, 2017/05/01/ 2017.
- [4] M. N. Anwar, A. Fayyaz, N. F. Sohail, M. F. Khokhar, M. Baqar, W. D. Khan, *et al.*, "CO₂ capture and storage: A way forward for sustainable environment," *Journal of Environmental Management*, vol. 226, pp. 131-144, 2018/11/15/ 2018.
- [5] R. Ouargli, S. Larouk, I. Terrab, R. Hamacha, N. Benharrats, A. Bengheddach, *et al.*, "Intrinsic Activity of SBA-like Silica in the Catalytic Ozonation of Organic Pollutants," *Ozone: Science & Engineering*, vol. 38, pp. 48-61, 2015.
- [6] M. Sulpizi, M.-P. Gageot, and M. Sprik, "The Silica-Water Interface: How the Silanols Determine the Surface Acidity and Modulate the Water Properties," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 8, pp. 1037-1047, 2012.
- [7] R. Ouargli, N. Bouazizi, M. Khelil, S. Nousir, R. Benslama, S. Ammar, *et al.*, "SBA-15-supported iron nanoparticles with improved optical properties, conductance and capacitance," *Chemical Physics Letters*, vol. 673, pp. 30-37, 2017.
- [8] R. Ouargli-Saker, N. Bouazizi, S. Lassouad, S. Ammar, J. Vieillard, F. Le Derf, *et al.*, "Copper-loaded SBA-15 Silica with Improved Electron Mobility-Conductance and Capacitance Properties," *J. Inorg. Organomet. Polym Mater.*, vol. 30, pp. 5108-5117, 2020/12/01 2020.
- [9] R. Ouargli-Saker, N. Bouazizi, B. Boukoussa, D. Barrimo, A. Paola-Nunes-Beltrao, and A. Azzouz, "Metal-loaded SBA-16-like silica - Correlation between basicity and affinity towards hydrogen," *Applied Surface Science*, vol. 411, pp. 476-486, 2017.
- [10] N. Bouazizi, R. Ouargli, S. Nousir, and A. Azzouz, "Copper and palladium loaded polyol dendrimer-montmorillonite composites as potential adsorbents for CO₂ and H₂," *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, vol. 30, pp. 8182-8190, 2019.
- [11] N. Bouazizi, R. Ouargli, S. Nousir, R. B. Slama, and A. Azzouz, "Properties of SBA-15 modified by iron nanoparticles as potential hydrogen adsorbents and sensors," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 77, pp. 172-177, 2015.
- [12] F. C. F. Marcos, J. M. Assaf, and E. M. Assaf, "CuFe and CuCo supported on pillared clay as catalysts for CO₂ hydrogenation into value-added products in one-step," *Mol. Catal.*, vol. 458, pp. 297-306, 2018.
- [13] M. Bhagiyalakshmi, P. Hemalatha, M. Ganesh, M. M. Peng, and H. T. Jang, "Synthesis of copper exchanged heteropolyacids supported on MCM-48 and its application for CO₂ adsorption," *J. Ind. Eng. Chem*, vol. 17, pp. 628-632, 2011.
- [14] A. Azzouz, S. Nousir, N. Bouazizi, and R. Roy, "Metal-Inorganic-Organic Matrices as Efficient Sorbents for Hydrogen Storage," *ChemSusChem*, vol. 8, pp. 800-803, 2015.

- [15] J. Neumann, R. C. da Rocha, P. Debiagi, A. Scholtissek, F. Dammel, P. Stephan, *et al.*, "Techno-economic assessment of long-distance supply chains of energy carriers: Comparing hydrogen and iron for carbon-free electricity generation," *Applications in Energy and Combustion Science*, vol. 14, p. 100128, 2023/06/01/ 2023.
- [16] D. N. Gemechu, A. M. Mohammed, M. Redi, D. Bessarabov, Y. S. Mekonnen, and K. O. Obodo, "First principles-based approaches for catalytic activity on the dehydrogenation of liquid organic hydrogen carriers: A review," *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023/05/25/ 2023.
- [17] U. K. Zore, S. G. Yedire, N. Pandi, S. Manickam, and S. H. Sonawane, "A review on recent advances in hydrogen energy, fuel cell, biofuel and fuel refining via ultrasound process intensification," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 73, p. 105536, 2021/05/01/ 2021.
- [18] K. Batalović, J. Radaković, B. Kuzmanović, M. Medić Ilić, and B. Paskaš Mamula, "Machine learning-based high-throughput screening of Mg-containing alloys for hydrogen storage and energy conversion applications," *Journal of Energy Storage*, vol. 68, p. 107720, 2023/09/15/ 2023.
- [19] A. I. Bashir, M. Irfan, S. Azam, and H. Ahmad, "Density-functional quantum computations on bandgap engineering and tuning of optoelectronic properties of MgH₂ via Mo doping: Prospects and potential for clean energy hydrogen-storage fuel and optoelectronic applications," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 48, pp. 20419-20429, 2023/06/26/ 2023.
- [20] D. B. Pal, A. Singh, and A. Bhatnagar, "A review on biomass based hydrogen production technologies," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 47, pp. 1461-1480, 2022/01/08/ 2022.
- [21] J. Tao, N. Lv, L. Wen, Y. Qi, and X. Lv, "Hydrogen-release mechanisms in LiNH₂BH₃·NH₃BH₃: A theoretical study," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1081, pp. 437-442, 2015/02/05/ 2015.
- [22] H. Umemoto, A. Miyata, and T. Nojima, "Decomposition processes of H₃NBH₃ (borazane), (BH)₃(NH)₃ (borazine), and B(CH₃)₃ (trimethylboron) on heated W wire surfaces," *Chemical Physics Letters*, vol. 639, pp. 7-10, 2015/10/16/ 2015.
- [23] T. A. Semelsberger, "FUELS – HYDROGEN STORAGE | Chemical Carriers," in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, J. Garche, Ed., ed Amsterdam: Elsevier, 2009, pp. 504-518.
- [24] A. Kantürk Figen, M. B. Pişkin, B. Coşkuner, and V. İmamoğlu, "Synthesis, structural characterization, and hydrolysis of Ammonia Borane (NH₃BH₃) as a hydrogen storage carrier," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 16215-16228, 2013/12/13/ 2013.
- [25] S. K. Singh, X.-B. Zhang, and Q. Xu, "Room-Temperature Hydrogen Generation from Hydrous Hydrazine for Chemical Hydrogen Storage," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, pp. 9894-9895, 2009/07/29 2009.
- [26] J. Chen, M. Hu, M. Ming, C. Xu, Y. Wang, Y. Zhang, *et al.*, "Carbon-supported small Rh nanoparticles prepared with sodium citrate: Toward high catalytic activity for hydrogen evolution from ammonia borane hydrolysis," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, pp. 2718-2725, 2018/02/01/ 2018.

- [27] M. Zahmakıran and S. Özkar, "Zeolite framework stabilized rhodium(0) nanoclusters catalyst for the hydrolysis of ammonia-borane in air: Outstanding catalytic activity, reusability and lifetime," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 89, pp. 104-110, 2009/07/03/ 2009.
- [28] Q. Yao, Z.-H. Lu, Y. Jia, X. Chen, and X. Liu, "In situ facile synthesis of Rh nanoparticles supported on carbon nanotubes as highly active catalysts for H₂ generation from NH₃BH₃ hydrolysis," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, pp. 2207-2215, 2015/02/09/ 2015.
- [29] F. Zhong, Q. Wang, C. Xu, Y. Wang, B. Xu, Y. Zhang, *et al.*, "Catalytically active rhodium nanoparticles stabilized by nitrogen doped carbon for the hydrolysis of ammonia borane," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, pp. 22273-22280, 2018/12/06/ 2018.
- [30] J. Shen, L. Yang, K. Hu, W. Luo, and G. Cheng, "Rh nanoparticles supported on graphene as efficient catalyst for hydrolytic dehydrogenation of amine boranes for chemical hydrogen storage," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, pp. 1062-1070, 2015/01/12/ 2015.
- [31] J. Shen, W. Chen, G. Lv, Z. Yang, J. Yan, X. Liu, *et al.*, "Hydrolysis of NH₃BH₃ and NaBH₄ by graphene quantum dots-transition metal nanoparticles for highly effective hydrogen evolution," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, pp. 796-805, 2021/01/01/ 2021.
- [32] M. Chandra and Q. Xu, "Room temperature hydrogen generation from aqueous ammonia-borane using noble metal nano-clusters as highly active catalysts," *Journal of Power Sources*, vol. 168, pp. 135-142, 2007/05/25/ 2007.
- [33] M. Chandra and Q. Xu, "A high-performance hydrogen generation system: Transition metal-catalyzed dissociation and hydrolysis of ammonia–borane," *Journal of Power Sources*, vol. 156, pp. 190-194, 2006/06/01/ 2006.
- [34] A. J. Dijkstra, "Selectivities in Partial Hydrogenation," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 87, pp. 115-117, 2010/01/01 2010.
- [35] J. Spielmann, F. Buch, and S. Harder, "Early main-group metal catalysts for the hydrogenation of alkenes with H₂," *Angewandte Chemie*, vol. 120, pp. 9576-9580, 2008.
- [36] M. Boutros, G. Shirley, T. Onfroy, and F. Launay, "Dispersion and hydrogenation activity of surfactant-stabilized Rh(0) nanoparticles prepared on different mesoporous supports," *Applied Catalysis A: General*, vol. 394, pp. 158-165, 2011/02/28/ 2011.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

Dans le contexte de cette recherche doctorale, l'investigation a débuté par une revue bibliographique exhaustive afin d'acquérir une compréhension approfondie des matériaux mésoporeux et des nanoparticules, un domaine de recherche en constante expansion offrant un potentiel révolutionnaire dans diverses applications. Cette exploration a permis de mettre en évidence les développements actuels axés sur l'amélioration des propriétés et de la polyvalence de ces matériaux. Cette étape préliminaire a constitué une analyse rigoureuse sur le domaine des matériaux mésoporeux et des nanoparticules, établissant ainsi une base conceptuelle robuste pour les objectifs expérimentaux de ce travail.

Les travaux expérimentaux de cette thèse ont commencé par l'élaboration de matrices mésoporeuses structurées, à savoir SBA-15 et SBA-16, servant de supports à la synthèse de nanoparticules métalliques, comprenant celles de cuivre, de fer et de rhodium. Une approche innovante a été adoptée pour atténuer l'impact environnemental dans l'élaboration des nanoparticules, impliquant l'utilisation d'extraits naturels de café et de thé en tant que réducteurs pour les nanoparticules de cuivre/fer et stabilisateurs pour celles de rhodium. Les analyses effectuées, à savoir, DRX, SAXS, BET, ATG, IRTF, MET, EDX, ICP et UV-vis ont validé l'efficacité des méthodes de synthèse élaborées, attestant de la capacité de ces extraits à remplacer avec succès les réactifs chimiques conventionnels, contribuant ainsi à une chimie plus respectueuse de l'environnement.

Par la suite, une exploration des applications potentielles des nanoparticules nouvellement synthétisées a été entreprise. Initialement, dans le contexte de la lutte contre le changement climatique, les nanoparticules de cuivre ont été exploitées en raison de leur capacité de rétention réversible du dioxyde de carbone, affichant une valeur de rétention de CO₂ de 200 à 300 µmol/g offrant ainsi une solution prometteuse pour la capture des gaz à effet de serre et en même temps l'utilisation du gaz carbonique piégé, participant ainsi à la réduction des émissions et à la préservation de l'environnement. Plutôt que de simplement stocker le CO₂, il peut être utilisé à des fins utiles, telles que la production de carburants synthétiques, de matériaux ou même pour stimuler la croissance des plantes en agriculture.

Notre attention s'est ensuite tournée vers l'utilisation des nanoparticules de rhodium dans le domaine de la catalyse. Les résultats ont été satisfaisants, notamment dans la production d'hydrogène par décomposition du borazane à température ambiante et pression atmosphérique, avec des rendements dépassant les 80%. Cette avancée revêt une importance considérable,

ouvrant la voie à une source d'énergie propre et renouvelable, répondant aux besoins énergétiques futurs tout en réduisant notre dépendance aux combustibles fossiles. Il est à noter qu'un test d'utilisation des mêmes nanoparticules de rhodium dans l'hydrogénation du styrène n'a pas atteint les résultats anticipés dans des conditions de pression et de température ambiantes.

En résumé, cette thèse représente une contribution significative à la chimie verte en démontrant la faisabilité de l'utilisation d'extraits de café et de thé dans l'élaboration de nanoparticules métalliques. Les applications environnementales et catalytiques des nanoparticules obtenues ouvrent des perspectives pour des avancées cruciales dans la lutte contre le changement climatique et la recherche de sources d'énergie propre. Les défis rencontrés dans le processus offrent des opportunités d'amélioration et soulignent l'importance de la recherche continue dans ce domaine.

En perspectives, l'approche novatrice d'utiliser des extraits naturels de café et de thé comme réactifs dans la synthèse de nanoparticules métalliques offre une base solide pour élargir cette méthode à d'autres métaux, enrichissant ainsi les applications environnementales et catalytiques. L'accent mis sur l'étude des conditions opératoires pour optimiser les performances des nanoparticules souligne l'importance d'une compréhension approfondie des paramètres réactionnels, ouvrant la voie à des recherches futures sur la manipulation précise des conditions de synthèse pour des résultats plus précis.