

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Introduction générale	01
Chapitre I: Etude Bibliographique	
Introduction.....	03
I.1. Les matériaux poreux	03
I.2. Les matériaux mésoporeux.....	04
I.2.1.Historique des matériaux Mésoporeuses Organisées.....	04
I.3. Synthèse des matériaux mésoporeux.....	06
I.3.1.Généralités sur les silices.....	06
I.3.1.1.Propriétés de surface des silices.....	07
I.3.2.les tensioactifs.....	10
I.3.2.1.Définition.....	10
I.3.2.2.Classification des agents tensioactifs.....	11
I.3.2.3.Comportement des tensioactifs en solution aqueuse.....	13
I.4. Les mécanismes de formation des matériaux mésoporeux.....	16
I.4.1.Le procédé sol-gel.....	16
I.4.2.Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM.....	21
I.4.3.Le mécanisme transcriptif LCT.....	21
I.4.4. Les différents types d'interactions possibles.....	22
I.5.Les différents types des matériaux silicatés.....	25
I.5.1.Matériaux préparés à partir du mécanisme CTM.....	25
I.5.2.Matériaux préparés à partir du mécanisme LCT.....	29
I.6. Types des tensioactifs utilisés	30
I.7. Les applications.....	35
I.8. Adsorption des composés organiques volatiles.....	37
Conclusion.....	38
Références bibliographiques.....	39

Chapitre II : Techniques De Caractérisation

Introduction.....	44
II.1.Diffraction des rayons X (DRX).....	45
II.2.Isotherme d'adsorption/désorption d'azote.....	50
II.2.1.Principe de la manométrie d'adsorption d'azote.....	50
II.2.2. Conditions d'analyse.....	51
II.2.3. Les isothermes.....	51
II.2.4.Calcul de la surface spécifique : la théorie BET.....	56
II.2.5.Calcul du volume poreux.....	58
II.2.6.Calcul de la taille des pores.....	59
II.3.Microscopie électronique (MEB/MET).....	61
II.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	61
II.3.2. Microscopie électronique à transmission (MET).....	62
Conclusion.....	63
Références bibliographiques.....	64

Chapitre III : Préparation Des Phases Siliciques Mésoporeuses

Introduction.....	65
III.1. Réactifs et composition massique du gel de synthèse.....	65
III.2. Protocoles et Résultats de synthèse.....	70
III.2.1. Synthèses utilisant le tensioactif CO-990.....	70
III.2.1.1. Cas de la silice fumée.....	70
III.2.1.2. Cas de TEOS sans apport d'eau.....	73
III.2.1.3. Synthèse avec beaucoup d'eau.....	75
III.2.1.4. Effet de la concentration de l'acide.....	78
III.2.2. Synthèses utilisant le tensioactif CO-890.....	79
III.2.2.1. Protocole de synthèse.....	79
III.2.3. Synthèses utilisant avec les tensioactifs Brij®35-58-78 et 98.....	92
III.3. Discussions.....	96
Références bibliographiques.....	101

Chapitre IV : Adsorption De Molécules Organiques Légères Sur Supports mésoporeux

Introduction.....	102
IV.1. Saturation des silices mésoporeuses à l'ambiante.....	103
IV.1.1. En présence de l'eau saturée par NaCl.....	103
IV.1.2. En présence de l'acétone.....	104
IV.1.3. En présence de Propanol-1.....	105
IV.1.4. En présence du Toluène.....	105
IV.2. Isothermes d'adsorption de CO ₂	106
IV.3. Cinétique d'adsorption de molécules légères.....	109
IV.3. 1. Introduction.....	109
IV.3.2. Cinétique d'adsorption de CO ₂ à 0°C sur des échantillons purement siliciques...	111
Conclusion.....	117
Références bibliographiques.....	118
Conclusion Générale	119

INTRODUCTIONS GENERALES

INTRODUCTION GENERALE

A l'heure actuelle les nanosciences sont un domaine de recherche en pleine expansion, grâce aux nombreuses applications auxquelles elles peuvent être associées, et en particulier à la course à la miniaturisation des systèmes. De plus, il a rapidement été montré que les propriétés physico-chimiques des matériaux sous forme nanoscopique sont exploitées dans le domaine industriel.

Le confinement de molécules ou de particules à l'échelle nanoscopique nécessite donc la fabrication de matériaux hôtes possédant ce qu'il convient d'appeler des sites de confinement, c'est-à-dire des sites possédant une taille voisine de celle du système à insérer. Ce type de matériau est désormais relativement commun, et deux familles monopolisent l'intérêt, à savoir la silice mesoporeuse et les nanostructures carbonées.

Dans le cas de la silice, dont la synthèse et les propriétés sont exposées dans cette thèse, les avantages sont la relative facilité de synthèse et une très large surface spécifique, mais également la possibilité – selon la méthode de synthèse – d'avoir à disposition une vaste gamme de matériaux avec des diamètres d'ouverture de pore différents. Ainsi les silices qui sont utilisées dans les travaux présentés ici ont des pores allant de 2 nm à une dizaine de nanomètres, mais il est tout à fait possible d'obtenir des silices avec des pores de diamètres plus grands encore !

En accord avec la classification IUPAC, les matériaux qui possèdent un diamètre situé dans le domaine de 2 à 50 nm sont considérés comme solides mésoporeux. Parmi eux, des matériaux mésoporeux périodiques inorganiques ont attiré une attention considérable pour concevoir des architectures nanométriques en appliquant des stratégies ascendantes depuis leur découverte en 1992. Ces matériaux sont chimiquement, mécaniquement et thermiquement stables en raison de la charpente inorganique et ne présentent pas seulement une surface élevée mais de tailles de pores et des arrangements réguliers de pores. Nombre de ces matériaux en poudre hautement ordonnés ont été produits en milieux basiques ou acides, et des phases de type vermiculaire ont été préparées dans des conditions neutres, toujours présentant une taille de pores uniforme. Leur préparation consiste en un mélange d'une source minérale (silice) et d'une source organique (tensioactif).

Nous avons préparé un batch d'échantillons de silice mésoporeuse par voie hydrothermal et selon un protocole de synthèse peu laborieux. Nous avons utilisé des molécules de type copolymère de formule $C_nH_{2n+1} - (EO)_x$, jamais utilisée auparavant dans la synthèse des matériaux mésoporeux.

Tout d'abord, nous présentons dans le chapitre I les généralités, les voies de synthèses et les propriétés texturales des principales familles de matériaux mésoporeux. Cette bibliographie nous permet de situer notre travail par rapport aux derniers développements des matériaux poreux, en général.

Nous décrivons dans le chapitre II les différentes méthodes d'analyse appropriées aux matériaux poreux. Chaque technique de caractérisation nous donne des informations sur la structure et la texture des produits obtenus. Nous montrons les équations théoriques qui par calcul nous renseignent sur les paramètres texturaux.

Le chapitre III regroupe tous les résultats de nos synthèses. En faisant varier les conditions de synthèses, telles la composition stœchiométrique du mélange réactionnel, l'acidité du milieu, la durée de synthèse, nous obtenons des phases siliciques diverses. Il apparaît que le comportement de la molécule tensioactive mais également le pH du milieu détermine la texture de ces phases. Nous illustrons et commentons ces résultats par des tableaux regroupant les valeurs des paramètres structuraux et texturaux déduits à partir de figures représentatives des résultats de la caractérisation.

Le chapitre IV nous permet d'étudier les propriétés d'adsorption de ces matériaux vis-à-vis de molécules organiques légères et volatiles considérées comme sources de pollution. Une étude thermodynamique de l'adsorption s'appuyant sur les modèles théoriques existants est menée, suivie par une étude cinétique où un modèle théorique de pseudo-ordre est utilisé pour déterminer les paramètres de la cinétique (ordre et constante cinétique).

Nous citons, à travers les chapitres, les références bibliographiques et donnons, à la fin, une conclusion générale qui reprend les principaux résultats de cette étude et à la possibilité pour ce type de matériaux d'être de bons supports pour l'adsorption et pour la catalyse hétérogène.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

Un matériau est une matière d'origine naturelle ou artificielle entrant dans la construction des objets pour en servir à la promotion de toute innovation technologique. Les matériaux sont sélectionnés en raison de propriétés particulières et mis en œuvre en vue des usages spécifiques. La nature chimique, la forme physique, l'état de surface, les différentes matières premières qui sont à leur base, confèrent à ceux-ci des propriétés particulières. Le souci de la chimie est de transformer des matériaux en d'autres, tout en améliorant les propriétés pour remplir les fonctions souhaitées par le consommateur.

I.1. Les matériaux poreux

Les matériaux poreux sont une classe de matériaux qui sont définis par leur taille de pores. L'union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) [1] a défini trois types de matériaux selon le diamètre de leurs pores. Les matériaux sont classés uniquement par leur taille de pore, leur composition n'influe pas sur leur appellation.

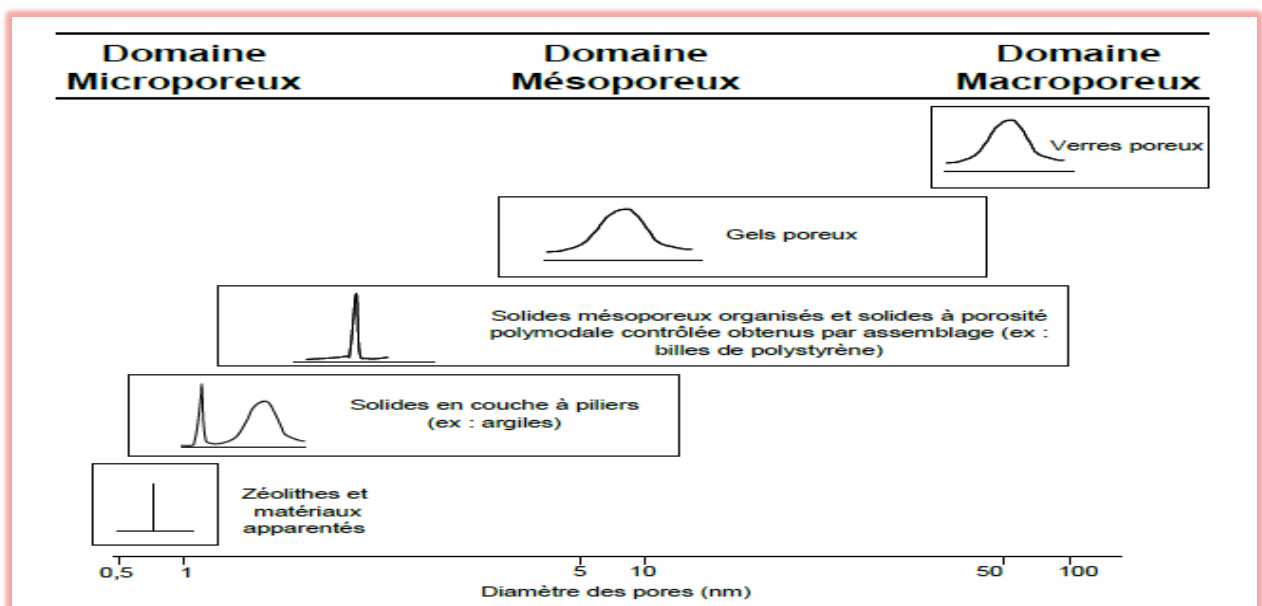


Figure I.1 : Principales familles de solides poreux et leur distribution en taille de pore [2].

Tout d'abord les matériaux microporeux sont constitués des matériaux ayant des diamètres de pores de moindre 2 nm. Pour donner quelques exemples, les principaux représentants des microporeux sont les zéolithes à base de silice et d'aluminium et les aluminophosphates [3] (figure I.1). À l'opposé, les matériaux macroporeux ont des diamètres de pore supérieurs à 50 nm. Cette classe incluse notamment des silices poreuses, des verres, des gels, ect. Entre ces deux classes, les matériaux mésoporeux ont des diamètres de pores situés entre 2 et 50 nm. Il existe des matériaux mésoporeux à base d'oxydes métalliques, des métaux nobles, des alumines, des carbones, des polymères et bien entendu des silices amorphes.

I.2. Les matériaux mésoporeux

Les matériaux mésoporeux organisés, découvert en 1992 par les chercheurs de la firme Mobil, font actuellement l'objet de nombreuses études axées sur leur préparation, leur caractérisation et leurs potentielles applications. Ces matériaux sont constitués de canaux, souvent organisés selon une symétrie hexagonale, mais il est également possible d'obtenir des structures cubiques et lamellaires. Ces structures sont analogues aux cristaux liquides à base de tensioactifs. Les canaux peuvent également adopter une structure vermiforme qui correspond à une mauvaise structuration du matériau. Les matériaux mésoporeux possèdent une surface spécifique élevée (de l'ordre de $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ dans le cas de la silice), une distribution homogène du diamètre des pores comprise entre 2 et 50 nm ainsi qu'un volume poreux important. Du fait de leurs propriétés spécifiques, ces matériaux sont des candidats potentiels pour des applications dans des domaines très variés tels que la catalyse[4], l'optique et l'électronique [5], le domaine médical [6] (transfection génétique, IRM, délivrance de médicaments), les procédés de séparation [7] et d'adsorption [8]. L'obtention de ces mésostructures organisées nécessite des méthodes de synthèses spécifiques. Les agents structurants organiques sont intéressants pour diriger la condensation de précurseurs inorganiques solubles. L'avantage des agents organiques est qu'ils permettent de modifier facilement la taille des pores en fonction de leur propre taille. Il s'agit donc de combiner deux types de chimie ; la physico-chimie de la matière molle, des agents structurants, et la chimie inorganique dite « douce » qui fait intervenir des réactions d'hydrolyse et de condensation de précurseurs minéraux dans divers milieux de réaction. Cette association donne naissance à des matériaux hybrides organiques/inorganiques. Cette catégorie de matériaux offre une grande diversité de compositions et de structures, liée à la grande variété d'agents structurants disponibles (ammonium quaternaire, copolymères séquencés amphiphiles, biopolymères, etc.) ainsi qu'aux conditions variées de condensation inorganique (nature des précurseurs, solvant, pH, agent complexant, conditions d'humidité contrôlée, etc.).

I.2.1. Historique des matériaux Mésoporeuses Organisées

La découverte des matériaux mésoporeux organisés au début des années 90 a offert de nouvelles perspectives grâce à des pores plus larges avec possibilité de fixer des molécules organiques sur le squelette inorganique mésostructuré du matériau [9,10].

Les premiers travaux sur les solides mésoporeux organisés datent de 1990 [9]. Yanagisawa et al. Publient la synthèse de matériaux formés à partir de tensioactif de type ammonium quaternaire de formule $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ou C_nTMA^+ avec $12 < n < 18$. Ces tensioactifs s'intercalent entre les feuillets d'un silicate de sodium hydraté de structure lamellaire, la kanémite de formule $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, et permettent de former un réseau hexagonal de mésopores cylindriques après restructuration

de l'ensemble. Les solides obtenus sont appelés FSM-n (**FSM** : Folded Sheets Mesoporous materials), avec $12 < n < 18$.

Une équipe de recherche de la société Mobil Oil dépose un brevet en 1992 sur des matériaux similaires, obtenus en introduisant dans un milieu de synthèse précurseur de zéolithes ces mêmes agents tensioactifs de type ammonium quaternaire [11]. Ces molécules organisées en micelles jouent le rôle d'agent structurant et présentent des tailles plus importantes que celles habituellement utilisées pour la synthèse de zéolithes. Dès lors une nouvelle famille de silicates et aluminosilicates, appelée M41S, a été découverte [10,12,13]. Elle regroupe notamment les phases MCM-41 de structure hexagonale, MCM-48 de structure cubique et MCM-50 de structure lamellaire (**MCM** : Mobil Composition of Matter). D'autres travaux ont suivi ces découvertes, motivés par l'engouement et les potentialités offertes par ces matériaux aux pores plus larges.

En 1994 l'équipe de G. D. Stucky a ouvert une nouvelle voie de synthèse des matériaux mésoporeux organisés appelée famille des SBA-n (**SBA** : Santa Barbara Amorphous). Huo et al rapportent la synthèse des premiers matériaux mésoporeux de type SBA-n préparés à partir de tensioactifs anioniques et cationiques [14]. Ces synthèses ont conduit à la formation des matériaux de type SBA-1, SBA-2 et SBA-3 [15,16]. En 1995, Tanev et al. [17] proposent une nouvelle voie de synthèse en utilisant des tensioactifs neutres. La première famille de matériaux obtenue a été nommée HMS (**HMS** : Hexagonal Mesoporous Silica) synthétisée à partir d'amines primaires. Bagshaw et al présentent par la suite, une deuxième famille de matériaux appelée MSU-n (**MSU** : Michigan State University) synthétisée à partir des oxydes polyéthoxylés [18]. En outre, Zhao et al ont synthétisés à partir de tensioactif non ionique d'autres types de matériaux de la famille SBA-n comme les SBA-11 et SBA-12 en utilisant des tensioactifs polyoxyéthylés ou des SMO de type SBA-15 et SBA-16 à partir des copolymères à blocs [19,20].

De nombreuses autres structures ont été découvertes au cours des dernières années telles que les structures de type CMI [21], FDU [22], KIT [23], TUD [24], KSW-2[25], LMU[26], MCF[27], HOM[28], MOF-5[29] ... L'ensemble de ces solides méso-structurés est présenté par Zhao [30].

I.3. Synthèse des matériaux mésoporeux

C'est à partir des sources siliciques ou alumino-siliciques et des tensioactifs organiques, qu'on peut synthétiser les matériaux mésoporeux et, cela sous des conditions bien définies. Pour mieux comprendre le phénomène, on a fait toute une étude sur les différents constituants des matériaux mésoporeux, en commençant par la source de silice.

I.3.1. Généralités sur les silices

➤ Les silices pures

La silice est un polymère inorganique de formule général SiO_2 ou $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, consistant en un assemblage de molécules d'acide silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$ condensées en géométrie tétraédrique. Elle est abondamment présente à l'état naturel dans des minéraux, tels que le quartz, dans des plantes comme le bambou et le riz ou les organisme marins, par exemple les éponges et les diatomées. Il a également été démontré que la silice soluble, même à l'état de trace, intervient dans le développement des mammifères. Néanmoins, les silices employées dans le cadre d'applications chimiques sont synthétique.

➤ Les silices naturelles

A l'état naturel, la silice existe majoritairement sous forme cristalline. Celle-ci se caractérise par un haut degré d'organisation et une structure dense. Dans ce cas, la surface active du matériau, qui est impliquée dans le processus d'interactions chimiques et physiques avec le milieu extérieur, est limitée à la surface externe des particules. La surface spécifique de la silice, de l'ordre du m^2/g voir moins, correspond à sa surface géométrique.

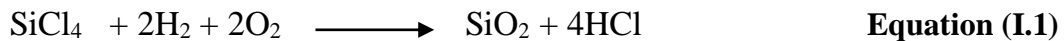
➤ Les silices synthétiques

Contrairement aux silices naturelles, ces silices sont majoritairement produites sous forme amorphe. Leur intérêt majeur réside dans leur porosité, qui permet d'introduire une large surface à l'intérieur des particules. Elles ont ainsi une aire spécifique (de 30 jusqu'à $1500 \text{ m}^2/\text{g}$) est une surface active beaucoup plus importantes que les silices cristallines, ce qui leur confère un intérêt particulier pour des applications physique ou chimiques.

La surface spécifique, la taille des particules, le volume et la taille de pores sont autant de facteurs gouvernant la réactivité de la silice et qui peuvent être contrôlés indépendamment les uns des autres par le choix de la méthode de préparation et des paramètres spécifiques de celles-ci.

Trois grandes voies de synthèse des silices amorphes peuvent être distinguées en fonction de la nature du précurseur silicique engagé [31] :

1. les silices phylogéniques sont des silices produites par décomposition thermique d'halogénures de silicium en phase gazeuse en présence d'hydrogène et d'oxygène.



Cette réaction est réalisée à haute température, typiquement entre 1000 et 1100 °C, par l'emploi du plasma, d'une flamme ou d'un arc.

2. la synthèse peut être effectuée en milieu aqueux acide à partir de silicates solubles, Principalement Na_2SiO_3 . L'hydrolyse puis la condensation de ces composés conduit à un sol, qui peut évoluer en fonction du PH en un gel de silice ($\text{PH} < 7$) ou en une silice de précipitation ($\text{PH} > 7$).



3. l'hydrolyse d'alkoxysilanes (avec $\text{R} = \text{Me}$ ou Et) en milieu hydroalcoolique conduit, après condensation et polymérisation, à un gel de silice.



Lorsque cette réaction est menée en présence d'ammoniac, des fibres mono dispersés de silice, appelée silice de Stöber, sont obtenues [32].

Tandis que les silices pyrogéniques (Equation I.1) sont anhydres, les silices préparées en milieu aqueux (Equations I.2 et I.3) ont une surface hydroxylée et elles présentent d'ailleurs des propriétés assez similaires entre elles. Leurs synthèses sont souvent rassemblées sous le terme de procédés sol-gel, procédé dont la description sera faite plus loin dans ce chapitre.

I.3.1.1. Propriétés de surface des silices

La réactivité de la silice est conditionnée par ses propriétés de surface, puisque c'est au niveau de cette dernière que se déroulent les processus d'interactions chimiques et physiques avec le milieu. La caractérisation et l'étude de la surface de la silice ont pour cette raison fait l'objet de nombreux travaux [33]. Dans notre cas, nous nous intéresserons surtout à sa réactivité en milieu aqueux.

➤ Nature des groupements de surface

La réactivité de la silice est essentiellement gouvernée par la nature des groupements présents à sa surface, parmi lesquels les groupements silanol (Si-OH) et les groupements siloxane (Si-O-Si)

a) Groupements siloxane

De par leur caractère hydrophobe et leur faible réactivité, ces groupements sont très peu impliqués dans la chimie de surface en solution aqueuse. Ils constituent l'essentiel des groupements de surface des silices pyrogéniques. Dans le cas de silices préparées en phase liquide, ils peuvent être générés par déhydroxylation à haute température (environ 1000°C). Cette réaction consiste en la condensation de deux groupements silanol voisins avec élimination d'eau, comme représenté (figure I.2).

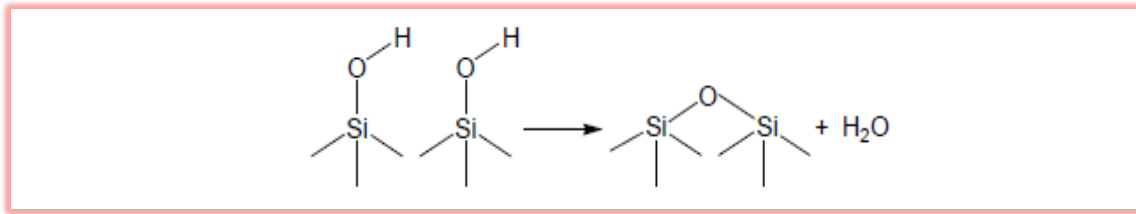


Figure I.2 : Formation d'un pont siloxane par condensation de groupements silanol.

b) Groupements silanol

Les groupements silanol conditionnent la réactivité de la silice. En effet, ils s'avèrent être des sites acide-base et d'adsorption, mais ils sont également impliqués dans les procédés de fonctionnalisation de la silice, on distingue plusieurs types de groupements silanol (figure I.3) parmi lesquels les silanols libres sont considérés comme les plus réactifs.

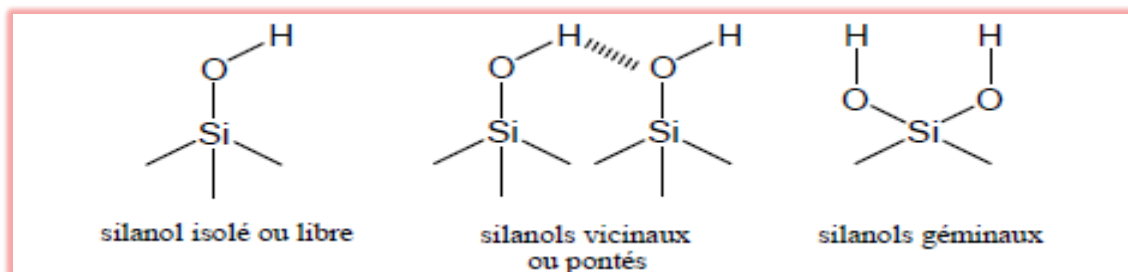


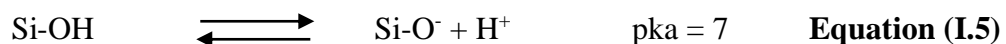
Figure I.3 : différents types de groupements silanol.

Depuis leur découverte en 1936, par Kiselev, les groupements silanol à la surface de la silice ont fait l'objet de nombreuses études visant à évaluer leur nombre par nm² [33]. Il en ressort que leur concentration varie entre 4.5-8 groupes par nm² [34, 35, 36, 37] Carteret a déterminé une valeur de 7.5 OH par nm² pour la silice commerciale. La densité de silanols varie localement au sein d'un même matériau et dépend également de la température à laquelle est soumise la silice [35]. Pour les matériaux de type MCM, le nombre de silanols mesuré est généralement inférieur à celui des silices non organisées. Des valeurs de l'ordre de 2 OH⁻ par nm² peuvent être mesurées [38,39], de plus il dépend du mode de synthèse du matériau. Ainsi, lorsque le tensioactif est éliminé par calcination, les hautes températures employées conduisent à la condensation de silanols en groupements siloxane, alors que dans le cas de l'extraction du tensioactif (en milieu solvant à reflux ou à température ambiante en milieu alcoolique), cette condensation est limitée [40,41].

➤ Propriétés acido-basiques

Les mesures de potentiels électrocinétiques ont permis d'évaluer à 2.5 le PH auquel la silice amorphe est neutre en milieu aqueux [10]. Cela signifie qu'au-delà de cette valeur, la silice possède une charge de surface négative, favorable à la fixation d'espèces chargées positivement. Cette propriété a d'ailleurs été étudiée par Despas et mise à profit pour la fixation d'ions Cu^{2+} [42].

Les groupements silanol ont un caractère amphotère, résumé par les deux équations ci-dessous :

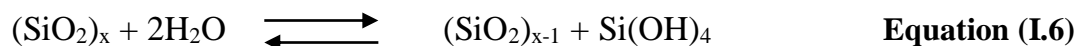


Le pka du couple $\text{SiOH}_2/\text{SiOH}$ étant de -2, il n'intervient donc pas en milieu aqueux, il ne faut alors tenir compte que la seconde équation [35].

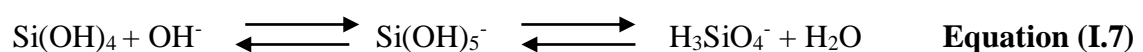
Les études indiquent que les différentes formes de groupements silanol ont des pka différents, il serait d'environ 5 pour les silanols libres et de 9 pour ceux vicinaux [43]. La mesure globale du pka conduit à une valeur aux alentours de 7, qui fait des groupements silanol des acides faibles, déprotonés par l'ammoniaque ou des amines organiques [44, 45, 46]. Cette ionisation permet d'accroître la fixation de cations métalliques à la surface de la silice.

➤ Stabilité en milieu aqueux

Le domaine de stabilité de la silice en milieu aqueux s'étend de PH 2 à 8. Dans de telles conditions, la mise en solution de la silice s'accompagne de la mise en place d'un équilibre correspondant à la réaction de désorption-adsorption de l'acide silicique Si(OH)_4 à la surface de la silice (équation I.6).



Cette réaction correspond à la solubilisation de la silice qui est mesurée par la concentration de Si(OH)_4 en solution à l'équilibre. Au-delà de PH=9, la solubilisation de la silice augmente très rapidement, elle est catalysée par les ions OH^- et aboutit à la dissolution du matériau. En effet, le monomère Si(OH)_4 formé est immédiatement déprotoné sous la forme d'un silicate anionique, ce qui entraîne le déplacement de l'équilibre (équation I.6) vers la solubilisation de la silice, engendrant la dissolution progressive de l'édifice silicaté, résumée par l'équation I.7.



La dissolution de la silice est favorisée par la présence de cation en solution, qui vient complexer les silicates formés. Elle dépend également d'autres paramètres, tel que la nature de la silice ou la taille de ses particules. De plus, la solubilisation de la silice diminue avec la fraction volumique de l'eau dans le milieu [35].

Dans le cas de matériaux mésostructurés, cette instabilité de la silice en milieu aqueux est d'autant plus préjudiciable qu'elle se traduit par l'altération voire la destruction de l'organisation à longue distance du réseau silicaté [47,48]. Ce phénomène peut intervenir par simple contact avec l'humidité de l'air [49]. D'ailleurs, Sayen a démontré que le traitement en milieu aqueux d'une silice MCM par NaOH engendre une perte totale de toute organisation du matériau, caractérisée par l'écrasement spectaculaire du diffractogramme de la silice ainsi traitée. Le même traitement en milieu éthanol à 95% aboutit à une altération de l'organisation de la structure, mais toutefois beaucoup moins agressif [50].

L'introduction à la surface de la silice de groupements triméthyle ou de composés organiques permet de stabiliser ces matériaux [51, 52], l'hydrophobie de ces groupements limite les interactions de la silice avec l'eau et donc sa solubilisation. Si cela est vrai pour des silices modifiées par des groupements thiol [53], il n'en est pas de même pour les silices aminopropylées. En cause, la basicité des fonctions amines, qui impose un PH locale élevée au niveau de la silice. Il en résulte la dissolution de la charpente de silice en solution aqueuse et même en simple présence d'humidité dans l'air [54].

I.3.2.les tensioactifs

I.3.2.1.Définition

Les mots surfactant (Surface Active Agent) [55] ou agent structurant (Template) ou encore amphiphile, désignent tous la même substance : une molécule de structure amphi-phatique constituée de deux parties de nature antagoniste. Une partie hydrophobe, peu polaire et donc insoluble dans l'eau et une partie hydrophile ionique ou polaire et donc soluble en milieu aqueux comme schématisé sur la figure I.4 .La chaîne hydrophobe de la molécule amphiphile est une longue chaîne hydrocarbonée linéaire ou branchée qui peut contenir des hétéroatomes comme l'oxygène, l'azote, le soufre ou le fluor, alors que la tête polaire comporte toujours un groupement hydrophile chargé ou de nature polaire.

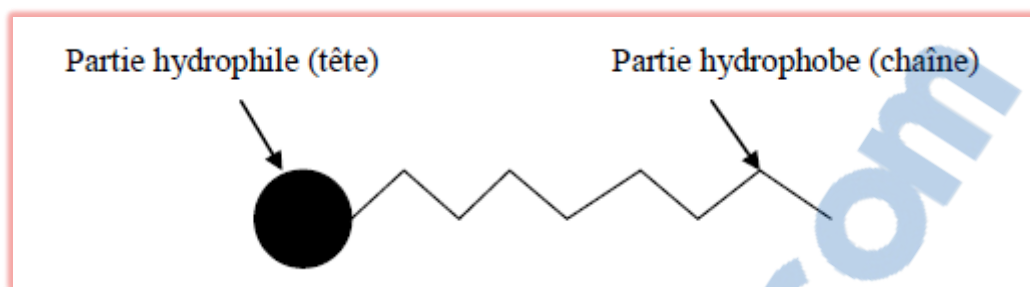


Figure I.4 : Représentation schématique d'une molécule amphiphile.

Cet antagonisme au sein de la structure de la même molécule confère des propriétés particulières et complexes aux solutions aqueuses de molécules tensioactives. En effet, ces dernières se trouvent préférentiellement adsorbées[56] à l'interface, ce qui détermine un ensemble de propriétés telles que la stabilisation des émulsions, des microémulsions et des miniémulsions [57] au niveau donc d'une interface liquide/liquide, un pouvoir détergent et mouillant au niveau d'une interface liquide/solide sans oublier la formation de mousse (liquide/gaz).

I.3.2.2. Classification des agents tensioactifs

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

➤ **Non-ioniques**

Durant les dernières décennies, les tensioactifs non ioniques ont pris chaque jour plus d'importance, jusqu'à représenter plus de 35 % de la production mondiale [58]. Ces surfactifs sont constitués de substances qui ne s'ionisent pas en solution aqueuse : leur charge est donc a priori nulle. Cependant, ils ont la particularité de posséder une tête constituée de longues chaînes polaires capables de former des liaisons hydrogène avec des molécules d'eau [59]. Ils sont constitués par une chaîne hydrocarbonée saturée ou faiblement insaturée à laquelle sont fixés plusieurs groupements polaires de type éther, alcool, carbonyle, amine ou une chaîne polymérique en particulier une chaîne polyoxyéthylénée comme par exemple [60]: les alkyles oxydes de polyéthylène $R(OCH_2CH_2)OH$.

La solubilité des surfactants non ioniques diminue lorsqu'on augmente la température alors qu'ils forment à froid des solutions limpides. Ces tensioactifs sont caractérisés par une température critique appelée température de trouble à partir de laquelle leurs solutions aqueuses deviennent diphasiques.

➤ **Cationiques**

Les surfactants cationiques sont formés dans les réactions où les halogénures alkyliques réagissent avec des amines primaires, secondaires, ou tertiaires ; la partie insoluble dans l'eau de la molécule a une charge positive et la partie hydrosoluble de la molécule est négativement chargée ;

ce sont généralement les sels d'ammonium quaternaire [61]. Le CTAB (hexadecylammonium bromide) (figure I.5) est la molécule utilisée par les chercheurs de la firme Mobil pour la synthèse des matériaux mésoporeux de type M41S.

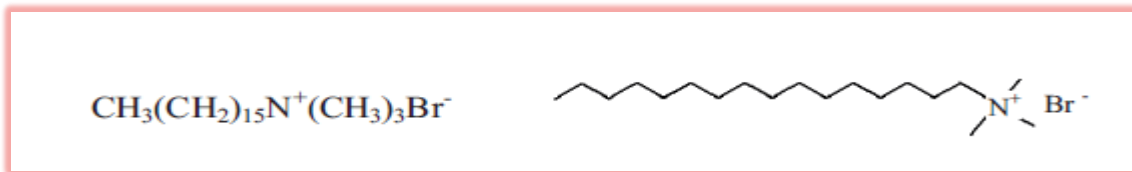


Figure I.5 : Le CTAB, hexadecyl trimethylammonium bromide.

Les agents tensioactifs cationiques réduisent la tension superficielle et sont employés comme agents mouillants dans les milieux acides [61].

➔ Anioniques

Un surfactant anionique est le produit de réaction d'un composé organique tel qu'un acide ou un alcool de masse moléculaire élevée avec un composé minéral tel que l'hydroxyde de sodium ou l'acide sulfurique, donnant un produit où la partie organique de la molécule (insoluble dans l'eau) a une charge négative et la partie hydrosoluble de la molécule (l'ion de sodium ou de potassium) a une charge positive [61].

Les principaux groupes polaires pour les tensioactifs anioniques de synthèse sont les suivants :

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

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

➔ zwitterioniques

La combinaison dans une même molécule, des deux caractères anionique et cationique produit un tensioactif appelé zwitterionique ou amphotère, comme les aminoacides, les phospholipides. Les amphotères les plus courants sont les N-Alkyles, qui sont dérivés du trimethylglycine $(CH_3)_3NCH_2COOH$. Une autre classe des tensioactifs amphotères sont les propionates aminés de structure $R-NHCH_2CH_2COOH$. Dans la plupart des cas, c'est le pH qui détermine le caractère dominant, du fait qu'il favorise l'une ou l'autre des dissociations possibles : anionique à pH alcalin, cationique à pH acide. Au point isoélectrique ils sont réellement amphotères, c'est -à-dire qu'ils possèdent les deux charges à la fois [61].

➔ Fluorés

Les surfactants fluorés diffèrent des composés hydrogénés par l'introduction d'un ou de plusieurs atomes de fluor dans la chaîne hydrophobe. Des propriétés remarquables telles que la

réduction de la tension superficielle des milieux aqueux, ainsi que la formation de micelles à de très faibles concentrations ont été rapportées pour ce type de tensioactifs, d'où des applications diverses telles que celles dans les domaines pharmaceutiques et cosmétiques. Ceci est dû aux propriétés particulières de l'atome de fluor qui est très électronégatif et possède une énergie d'ionisation et une affinité électronique des plus élevées [61].

I.3.2.3. Comportement des tensioactifs en solution aqueuse

➤ *Effet de la concentration :*

Les nombreuses applications des tensioactifs reposent, en partie, sur leur capacité à former des micelles. La concentration à partir de laquelle un composé tensioactif s'autoassocie sous forme de micelles en solution aqueuse est dénommée concentration micellaire critique (CMC). La valeur de la concentration micellaire critique est une caractéristique du tensioactif : elle dépend de la nature chimique du tensioactif (longueur de la chaîne hydrophobe, nature de la tête polaire) mais également de facteurs externes tels que la concentration en électrolytes, la température, ou le contre ion [62]. Lorsque les molécules s'autoassemblent sous formes de micelles sphériques ou bien de micelles tubulaires, on peut parler de phases micellaires isotropes. Pour des concentrations en tensioactifs généralement plus importantes, l'agencement de ces derniers peut être décrit par une phase « cristal liquide » [63]. Parmi les phases plus étudiées, on a les phases hexagonales, cubiques et lamellaires.

➤ *Influence de la nature du surfactant :*

Au-delà de la CMC les molécules de tensioactifs sont auto-assemblées de façon à réduire le contact entre leur partie hydrophobe et l'eau, sous forme de micelle sphérique ou de morphologie différentes qui remplissent aussi cette condition. Les morphologies des autoassemblages sont très diverses et peuvent être corrélées à la structure de l'amphiphile. Le concept de paramètre d'empilement introduit par Israel achvili [64], peut être utilisé comme un moyen pour prédire qualitativement la forme adoptée par les micelles en fonction de la structure moléculaire du tensioactif.

Le paramètre d'empilement p de l'amphiphile, dont la valeur correspond à une morphologie de l'agrégat est défini comme suit :

$$p = \frac{V_H}{a_0 l_c}$$

V_H : est le volume effectif de la chaîne hydrophobe.

a_0 : la surface de la tête polaire.

l_c : la longueur de la chaîne alkyle.

Selon la valeur de p il se forme des agrégats comme des micelles sphériques ($p < 0.33$), les tensioactifs possédant un paramètre d'empilement comprise entre $1/3$ et $1/2$ vont avoir tendance à s'auto-assembler sous forme de cylindre. Entre $1/2$ et 1 des vésicules, des lamelles seront favorisées alors que pour $p = 1$ il y a formation des structures bicouche. Enfin si $p > 1$ des micelles inverses seront préférentiellement formées.

Cette règle permet donc de prédire qualitativement la forme que va adopter une micelle composée d'un tensioactif donné. Les différentes géométries sont représentées schématiquement figure I.6.

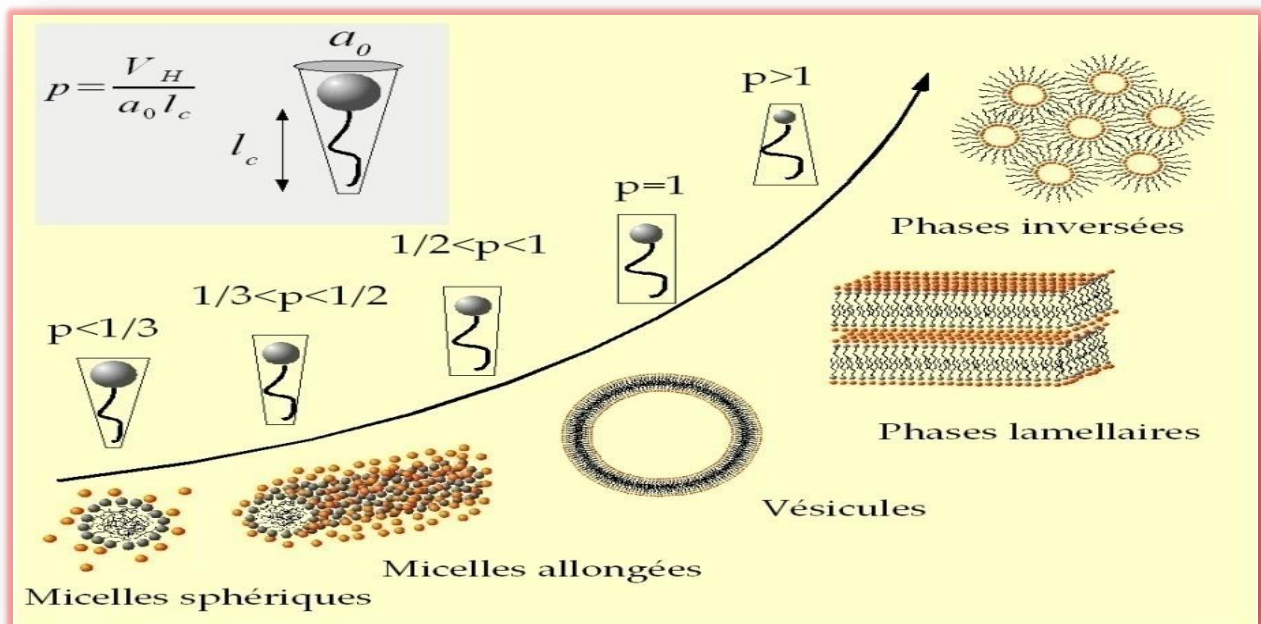


Figure I.6 : Morphologies d'agrégats d'amphiphiles en fonction de leur paramètre d'empilement p [61,64].

➤ **Influence du contre ion :**

Les modifications structurales de la tête polaire ont un impact important sur la micellisation. Dans le cas des tensioactifs ioniques, le contre-ion peut être considéré comme faisant partie intégrante de la tête polaire car il influence beaucoup les propriétés. Ainsi, la nature de contre-ion a un impact important sur les processus sensibles aux modifications de la partie hydrophile du tensioactif.

Les travaux de Sepulveda *et al.* [65] montrent clairement l'influence du contre-ion sur le degré d'ionisation de la paire d'ion $C_{16}TMA+X^-$ (avec $X^- = OH^-, Br^-, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}$ et CO_3^{2-}).

La force de la liaison électrostatique entre X^- et l'ammonium quaternaire est plus intense avec Br^- qu'avec Cl^- et beaucoup plus qu'avec OH^- : $F(Br^-) > F(Cl^-) \gg F(OH^-)$ [66]. Autrement dit, dans la paire d'ions $C_{16}TMA+Br^-$ les ions sont plus intimement associés que dans $C_{16}TMA+Cl^-$. Plus le

degré d'ionisation est élevé, moins les micelles résultantes seront stables. Ces considérations sont également à mettre en parallèle avec les observations du groupe de Stucky [67], indiquant que plus le degré de dissociation de la paire d'ion est élevé, plus la transition micelles sphériques, micelles tubulaires est importante. Ainsi HBr ne favorise que la phase hexagonale [68] alors que l'acide chlorhydrique favorise la formation des 3 phases (hexagonale, cubique et lamellaire).

➔ **Influence de la température :**

La température est également un facteur qui va fortement influencer la stabilité de ces mésophases. Bien que les travaux de Steel et al. [69] aient permis de montrer par RMN de l'azote 14, que l'ensemble des mésophases pouvait être observé à 90°C (figure I.7), leur stabilisation ne peut être obtenue que pour des concentrations en surfactant supérieures à celles nécessaires pour leur formation à température ambiante [70].

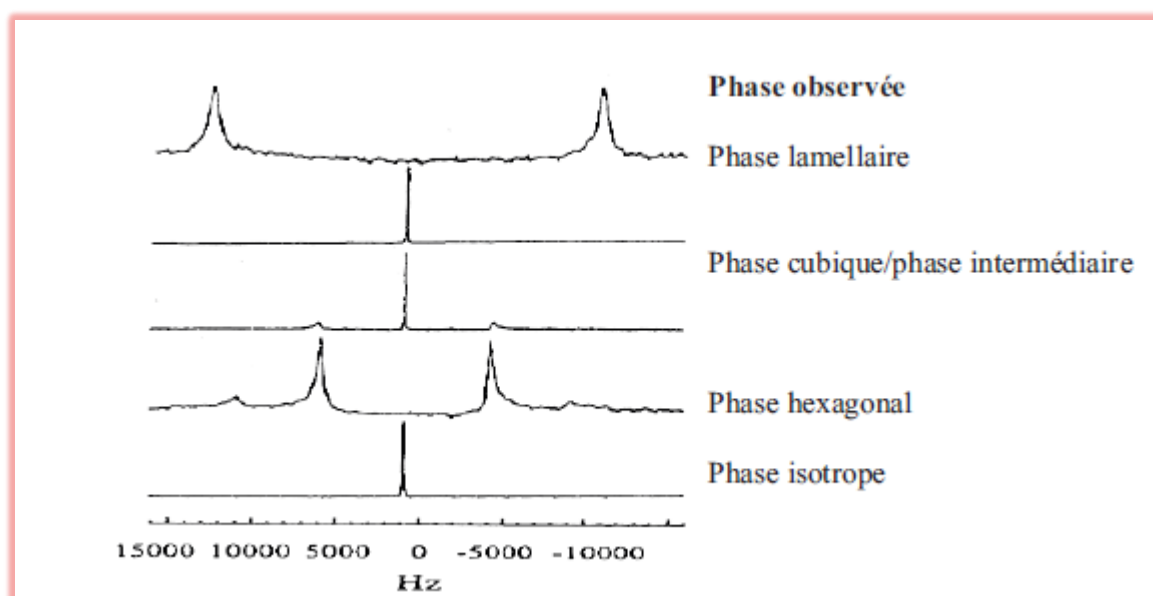


Figure I.7 : Spectre RMN de l'azote 14 du système $C_{16}TMACl-H_2O$ à 90°C pour différentes concentrations (en pourcentage massique) ; $C_{16}TMACl$: chlorure d'hexadécyltriméthylammonium (d'après Steel et al. [69]).

L'analyse de ces données de la littérature montre bien que la formation des phases cristal liquide est dépendante d'un grand nombre de paramètres (température, concentration, nature du contre-ion, etc...). Toutefois, il est en fait possible de synthétiser des mésophases surfactant /espèces inorganiques avec des quantités de tensioactifs bien inférieures à celles qu'il faudrait engager dans un simple système mixte surfactant/eau. Ceci s'explique par le fait qu'il existe un mécanisme coopératif par lequel ce sont les interactions espèces inorganiques/molécules de tensioactif qui vont générer la mésophase (hexagonale, cubique ou lamellaire) et non pas le surfactant lui-même.

I.4. Les mécanismes de formation des matériaux mésoporeux

I.4.1. Le procédé sol-gel

Le procédé Sol-Gel permet à partir de composés natifs d'obtenir des matériaux inorganiques tels que des oxydes métalliques. Comme ce procédé met en jeu des précurseurs qui sont généralement des petites molécules facilement purifiables, il est possible d'obtenir un matériau avec une grande pureté. Toutefois l'intérêt de ce procédé est limité à la préparation de films minces ou de particules.

Les premiers travaux sur le procédé Sol-Gel datent de 1846. Ebelman a observé la formation d'oxyde de silicium à partir de tétraéthoxysilanes stockés à température ambiante pendant plusieurs mois. Depuis, de nombreux travaux ont été consacrés à la conception et à la caractérisation de ces systèmes.

Avant d'aborder en détail le procédé Sol-Gel, il n'est pas inutile de définir les termes suivants [71] :

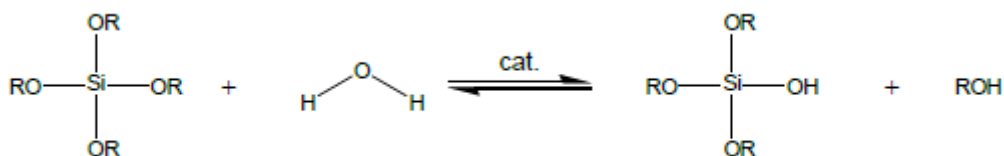
✚ Le sol : c'est une dispersion de particules colloïdales dans un solvant.

✚ Les particules colloïdales : ce sont des particules en suspension dans un liquide dont la taille est comprise de 1-1000nm. Les forces de gravitation sur ces particules sont négligeables, et les interactions entre elles sont de type Van der Waals ou interactions de charges.

✚ Le gel : c'est un réseau rigide et réticulé présentant des pores de taille inférieure aux longueurs de chaîne. Le solvant et les molécules ou macromolécules présents dans le milieu se retrouvent piégés au sein de ce réseau.

La synthèse des particules de silice met en jeu des alcoxy-silanes qui réagissent avec de l'eau en présence ou non d'un catalyseur. Cette réaction qui correspond à une hydrolyse permet l'initiation d'une seconde réaction qui est une condensation entre deux fonctions silanols. Cette dernière correspond à l'étape de polymérisation, dès lors que le nombre de motifs alcoxy pour un atome de silicium est supérieur ou égal à 2. Un réseau tridimensionnel se forme si le nombre de fonction est supérieur à 2.

- Hydrolyse



En catalyse acide, la première étape est une protonation rapide d'un atome d'oxygène d'un motif alcoxy.

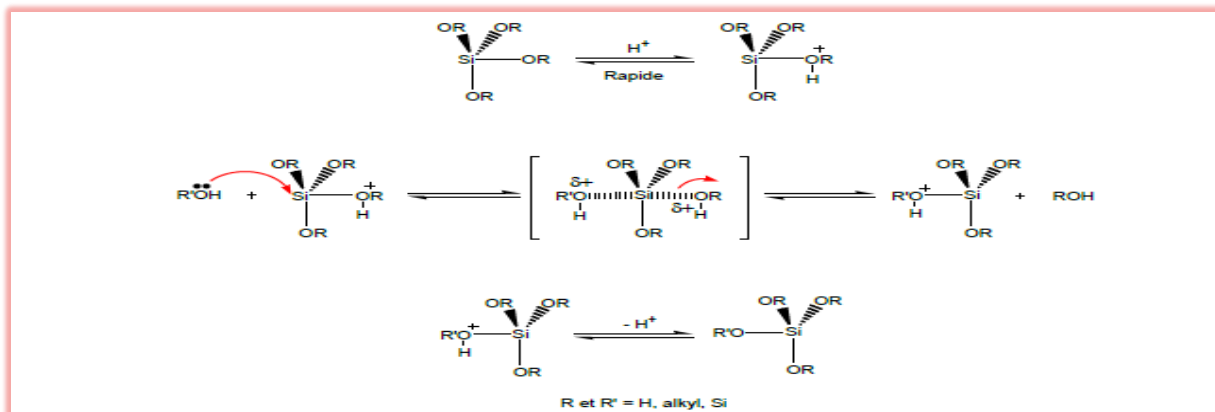


Figure I.9 : Mécanisme sous catalyse acide.

Cette protonation rend le motif alcoxy plus labile et le silicium plus électrophile. Dans une seconde phase, la nucléophile attaque le silicium selon un mécanisme de type SN_2 -Si. La dernière étape consiste en l'élimination du proton et donc à la régénération du catalyseur. Dans le cas de la catalyse basique, le mécanisme est légèrement différent. La première étape est l'attaque du nucléophile (OH^- ou R_3SiO^-). L'élimination du groupe partant n'est pas concertée. Il y a passage par un intermédiaire pentacoordonné où le silicium passe d'une hybridation sp^3 à sp^3d de forme trigonale bipyramidale [72-73].

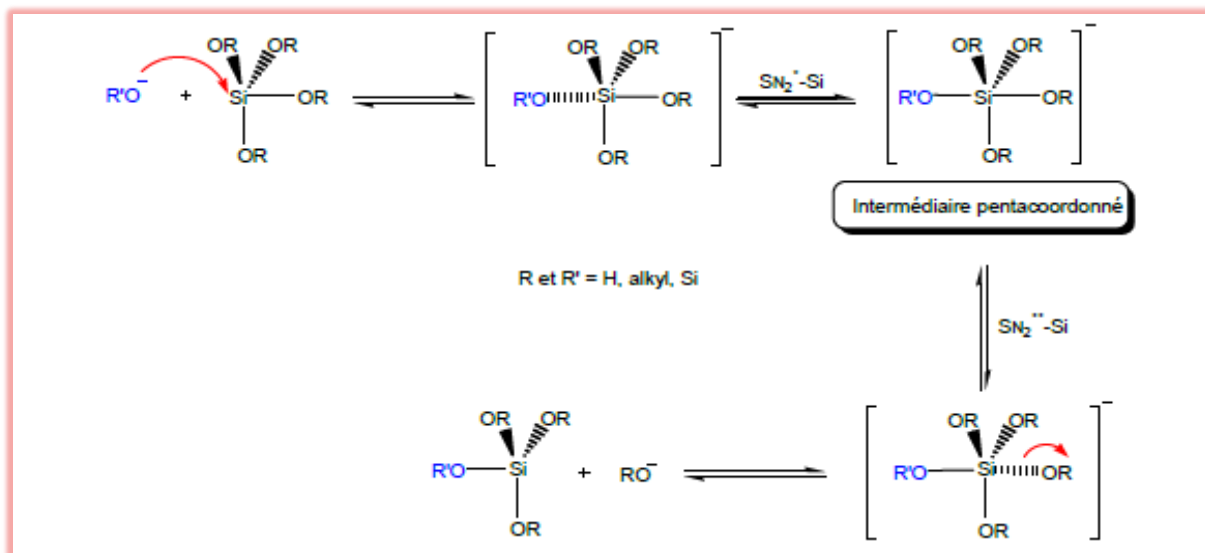


Figure I.10 : Mécanisme sous catalyse basique.

A partir de cet intermédiaire, la réaction peut soit retourner vers le réactif de départ (SN_2^* -Si), soit éliminer le groupe partant (SN_2^{**} -Si) et aboutir au produit désiré.

➤ Influence du catalyseur

Les catalyseurs des réactions d'hydrolyse et de condensation sont de trois sortes :

- ✓ Acide (HCl, H₂SO₄, HNO₃,...)
- ✓ Basique (NH₄OH, NaOH,...)
- ✓ Des ions fluorures (HF, NH₄F,...)

Nous avons vu que selon le catalyseur, la réaction va être activée de différentes manières. Ceci se traduit par des vitesses de réaction et de gélification du milieu différentes. De même la morphologie du matériau final sera spécifique à la voie de synthèse utilisée.

Tableau I.1 : Temps de gélification d'une solution de TEOS en fonction du catalyseur [74].

Catalyseur	Mole d'acide ou de base par mole de TEOS	pH initial	Temps de gel (heures)
HF	0,05	1,90	12
HCl	0,05	<0,05	92
HNO ₃	0,05	<0,05	100
H ₂ SO ₄	0,05	<0,05	106
CH ₃ COOH	0,05	3,70	72
NH ₄ OH	0,05	9,95	107
Sans catalyseur	-	5,00	1000

Il a été montré que les vitesses de réactions d'hydrolyse et de condensation en présence d'acide ou de base varient notamment avec la concentration en catalyseur et donc avec le PH 4, 5, 8, 9, 12. Ainsi, la figure I.11 nous montre que la réaction d'hydrolyse est rapide à forte concentration en catalyseur acide ou basique, tandis que la réaction de condensation est plus rapide à pH neutre.

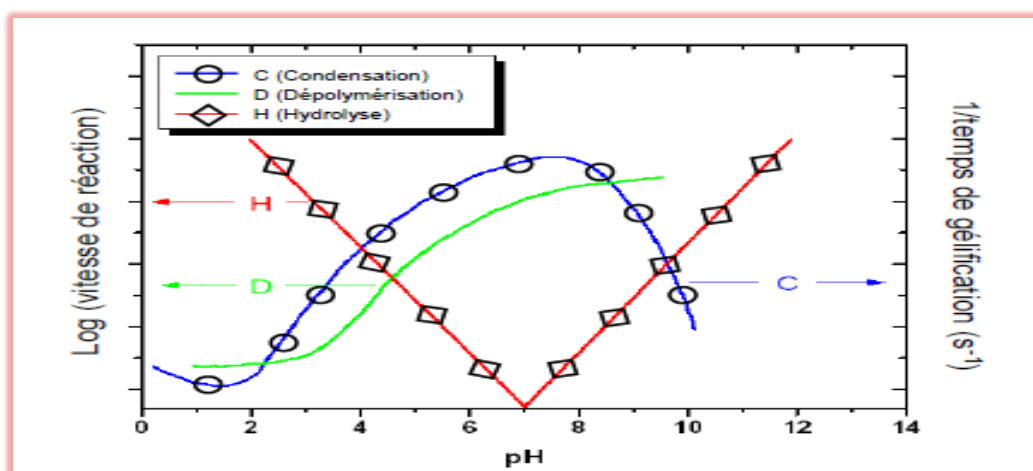


Figure I.11 : Evolution des vitesses de réaction en fonction du PH [71].

➤ Influence de l'eau

Il a été observé que l'eau peut jouer un rôle important dans la cinétique de réaction et dans la morphologie finale du matériau. D'un point de vue cinétique, Aelion [75] a étudié l'hydrolyse de tétraéthoxysilane en présence de différents catalyseurs. Il a montré que cette réaction est du premier ordre par rapport à la concentration en eau sous condition acide, et indépendante de celle-ci sous catalyse basique.

D'autres études [76] ont confirmé que la concentration en eau a bien un effet sur la cinétique du procédé Sol-Gel sous catalyse acide comme le montrent les courbes de la figure I.12. Nous pouvons constater que le temps de gel diminue jusqu'à un minimum avant d'augmenter ensuite en fonction de la quantité d'eau introduite. Cette valeur de minimum varie en fonction de la dilution du milieu, mais il est toujours observé pour un rapport $H_2O/TEOS > 4$, donc pour une quantité d'eau permettant l'hydrolyse complète de l'alcoxysilane.

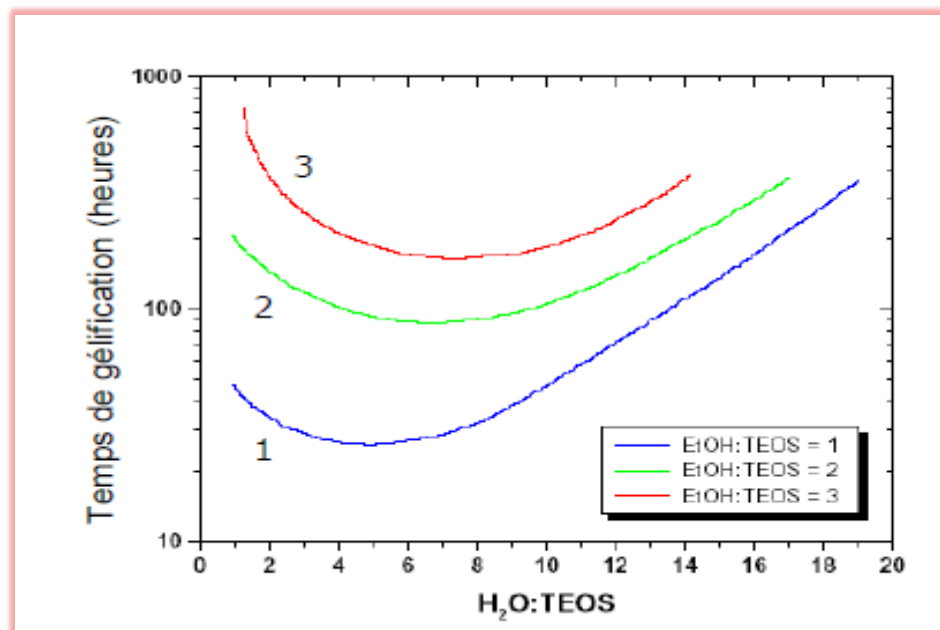


Figure I.12 : Influence de l'eau et de l'éthanol dans la vitesse de gélification d'une solution de TEOS sous catalyse acide [76].

Il a aussi été montré que les structures changeaient en fonction de la concentration en eau. Ainsi de faibles concentrations en eau ($H_2O/TEOS < 2$) favorisent une structure de réseau linéaire, et les fortes concentrations ($H_2O/TEOS > 2$) conduisent plutôt à une structure ramifiée et réticulée [77].

Brunet [78] a étudié par RMN haute résolution la formation des différentes espèces au cours de l'hydrolyse et de la condensation, notamment en faisant varier le rapport $w = H_2O/Si$ à pH constant. Ainsi à $pH = 3$, il a montré que pour $w = 0.5$, l'hydrolyse était très difficile, et il n'y a pas apparition d'espèces entièrement hydrolysées. Ces dernières n'apparaissent que pour $w > 1$. Il a

aussi montré qu'en présence d'un excès d'eau ($w = 8$), l'hydrolyse est rapide et complète, tandis que la condensation est plus lente et difficile. Les structures obtenues sont fortement branchées, ou cycliques (ou cage).

Avec des matériaux analogues, Sakka [79] a confirmé ces résultats pour une étude de la viscosité des systèmes étudiés.

I.4.2. Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM

Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif ou CTM consiste à faire polymériser un précurseur inorganique autour de micelles de tensioactif dans l'eau selon le procédé sol-gel.

Ce mécanisme a été découvert en 1992 par les chercheurs de chez Mobil et appliqué à la silice [80, 81].

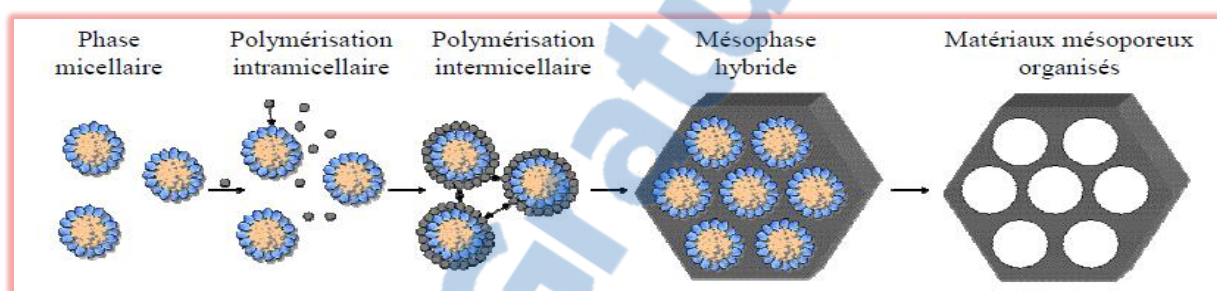


Figure I.13 : Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM

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

I.4.3. Le mécanisme transcriptif LCT

Le mécanisme transcriptif ou Liquid Crystal Templating a été proposé pour la première fois par Mobil en 1992 pour expliquer la formation des mésostructures organisées M41S. Toutefois, il s'avère que celui-ci n'était pas responsable de la formation des matériaux M41S, mais sa validité a été confirmée quelques années plus tard avec d'autres synthèses. Ce mécanisme consiste à utiliser directement des cristaux liquides comme empreinte pour préparer des matériaux mésoporeux organisés. Ce mécanisme a réellement été utilisé pour la première fois par Attard *et al.* En 1995[82] pour préparer des silices mésostructurés à partir de tensioactifs hydrogénés non ioniques.

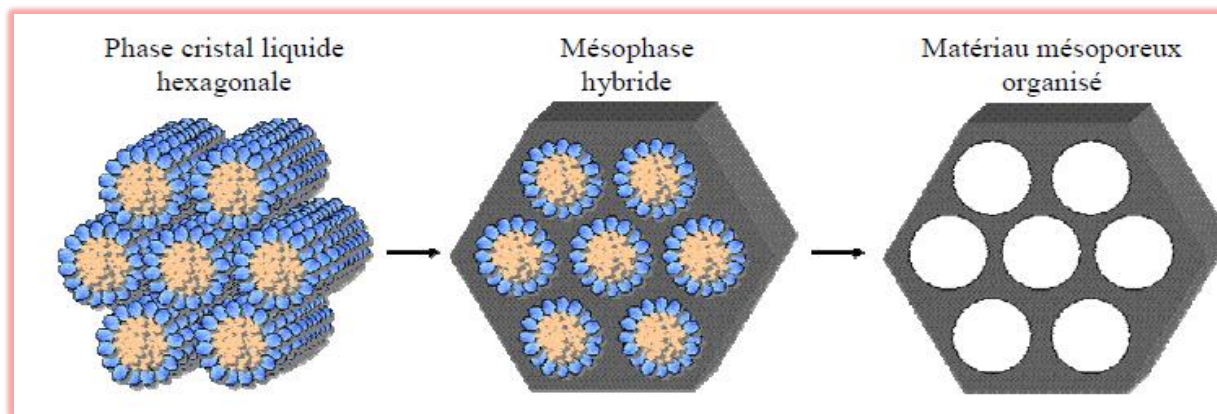


Figure I.14 : *Mécanisme transcriptif LCT*

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

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

I.4.4. Les différents types d'interactions possibles

La combinaison de la chimie organique et inorganique ne s'effectue pas au hasard. Il est nécessaire que des interactions attractives entre les deux parties soient présentes. Le type d'interaction mise en jeu dépend donc de la nature de l'agent structurant et de l'espèce silicique en solution.

Ce type d'interactions permet d'obtenir les différents types de matériaux désirés. L'agent tensioactif utilisé peut être anionique, cationique ou neutre, sa charge pouvant être modulée selon le pH de la solution aqueuse dans lequel il se trouve. Il en est de même pour le précurseur de silice, sa charge dépendant du pH réactionnel ($-\text{SiOH}_2^+$ à pH acide, $-\text{SiO}^-$ à pH basique et $-\text{SiOH}$ à pH neutre). Afin d'améliorer certaines interactions entre les deux entités, un contre-ion peut être ajouté au milieu (Figure I.15) [83].

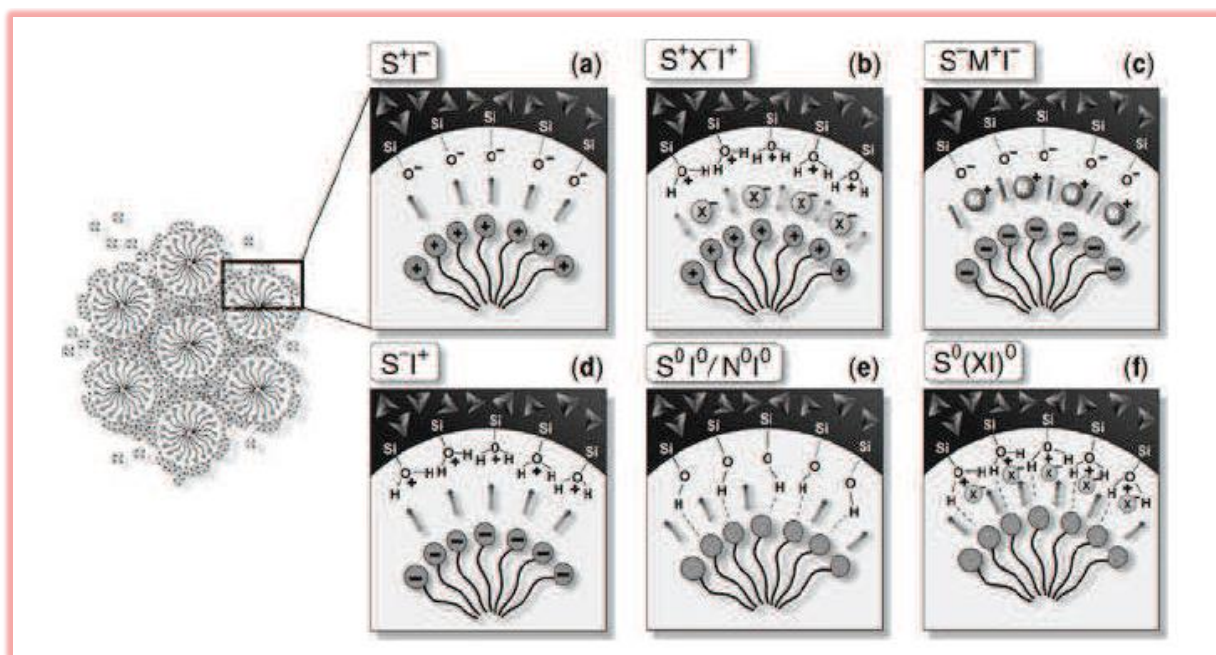


Figure I.15 : Interactions entre molécules de tensioactif et silanols de surface ;
 a), b) cas du tensioactif cationique ; c), d) anionique ;
 e) neutre ou non ionique (HMS et MSU) et f) neutre (SBA-15) [84].

Huo et al ont donc étendu le concept [85] en inversant la charge de la phase inorganique en milieu acide ($S^+/X^-/I^+$) afin de permettre un même auto-assemblage coopératif grâce à la présence du contre-ion (X^-). Ainsi, la forte interaction permet à la phase inorganique de former une structure ordonnée.

✚ Mécanisme (S^+I^-) :

L'addition d'un précurseur silicique (Silicate de sodium, silice de combustion, silice colloïdale, tétraéthylorthosilicate) en milieu basique entraîne la condensation des espèces de silice chargées négativement (I^-) autour des micelles chargées positivement (S^+) où S représente le surfactant et I la phase minérale inorganique. Ce processus conduit au complexe organique-inorganique hexagonal (S^+I^-). Par la suite de nombreuses autres voies de synthèse ont été explorées notamment par l'équipe de Stucky [67]. Outre le mécanisme S^+I^- correspondant à la synthèse des chercheurs de Mobil-Oil.

✚ Mécanisme (S^-I^+) :

Dans cette voie, c'est un agent structurant anionique (S^-) qui est mis en œuvre pour diriger l'autoassemblage d'espèces inorganiques cationiques (I^+) (par exemple Pb^{2+} ou Fe^{2+}) par les paires d'ions S^-I^+ . La formation de mésostructures hexagonales ou lamellaires, d'oxyde de plomb (Pb^{2+}) et de fer (Fe^{2+}) a été réalisée de cette façon [67, 70]. En revanche cette voie ne conduit pas aux silices mésoporeuses structurées.

✚ Mécanismes ($S^+X^-I^+$) :

De façon surprenante l'assemblage coopératif de surfactants et d'espèces inorganiques de même charge est également possible, toutefois, celui-ci met en jeu un contre-ion médiateur de charge opposée à ces dernières. Cette voie de synthèse a permis d'obtenir, pour la première fois la formation de matrices hexagonales, cubiques et lamellaires siliciques et aluminosiliciques en milieu hautement acide

(De 5 à 10 moles d'HCl ou de HBr pour une mole de précurseur silicique et environ 0,1 mole de surfactant) [67,68]. La synthèse du matériau MCM41 suit cette voie en utilisant un structurant cationique ammonium quaternaire $C_nH_{2n+1}(C_2H_5)_3N^+$, $n=12,14,16,18$ dans un milieu très acide ($pH < 1$).

✚ Mécanisme ($S^-X^+I^-$) :

Cette voie est analogue à la précédente avec inversion des charges, citons la phase aluminique lamellaire obtenue à partir de l'association d'aluminates et d'un surfactant anionique, $C_{12}H_{25}PO_3^{2-}$, par l'intermédiaire du cation Na^+ . Quelle que soit la voie suivie en se plaçant en milieu très acide (au-dessous du point isoélectrique de la silice), l'hydrolyse du précurseur TEOS, engendre des espèces siliciques cationiques telles que $Si-OH^{2+}$. La forte concentration en acide HX ($X^- = Cl^-$ ou Br^-) entraîne la formation d'une couche S^+X^- dans laquelle les ions halogénures entourent la région hydrophile du surfactant cationique. Ces interactions électrostatiques (S^+X^-) sont les forces dominantes qui initient le processus d'autoassemblage en milieu acide concentré.

✚ Mécanisme (S^0I^0) :

En général les synthèses employant des agents structurants neutres, sont réalisées sous des conditions acides ou neutres. Pinnavaia et al [86-87]. En utilisant des surfactants neutres tels que les amines primaires et les poly (oxyde d'éthylène) ont préparé une série des matériaux mésoporeux siliciques (désordonnés) via des liaisons hydrogène. Les matériaux préparés sont nommés HMS [86], MSU-n ($n=1-4$), MSU-V [87]. Zhao et al. [88,89], par l'emploi de copolymères constitués de plusieurs chaînes de polyoxydes d'alkylènes, ont synthétisé en milieu fortement acide de nouveaux matériaux notés SBA-15 et qui sont décrits par une structure hexagonale.

Tableau I.2 : Illustration des différentes voies d'interaction dans les matériaux mésoporeux.

Type de Tensioactif	Interaction		Conditions		Exemples
			pH	TA utilisé	
Ioniques	Electrostatique directe	S ⁺ I ⁻	basique	CTMABr	MCM-41 (hex) MCM-48 (cub) MCM-50 (lam)
		S ⁻ I ⁺	neutre basique	Sulfates Phosphates	Oxydes de Mg, Al, Fe, Pb (lam), de Sn et Ti (hex)
	Electrostatique indirecte	S ⁺ X ⁻ I ⁺	acide	CTMABr	SBA-1 (cub), SBA-2 (hex), SBA-3 (hex)
		S ⁻ M ⁺ I ⁻	basique	Phosphates	Oxyde de Zn (lam) Alumine (lam)
Non ioniques	Liaisons hydrogène	S ⁺ I ⁺	neutre	amine primaire	HMS
		(S ⁺ H ⁺)(X ⁻ I ⁺)	acide	C _n (EO) _x OH	MSU, CMI
			Très acide	C _n (EO) _x OH	SBA-11 (cub), SBA-12 (hex)
				Pluronic	SBA-15 (hex) SBA-16 (cub)
				Esters de Sucres	Analogues des SBA-11 (cub)

I.5. Les différents types des matériaux silicatés

I.5.1. Matériaux préparés à partir du mécanisme CTM

Les premiers matériaux mésoporeux de la famille M41S (Figure I.17) préparés par les chercheurs de chez Mobil ont été synthétisés à partir de micelles de tensioactifs cationiques, les sels d'ammonium quaternaires $C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)$ (avec $8 < n < 18$). Les précurseurs inorganiques utilisés sont des silicates ou des aluminosilicates et la synthèse est réalisée en milieu basique. La formation de la mésophase hybride met en jeu des interactions directes de type S⁺I⁻. Le mécanisme CTM correspond à la voie 1 du mécanisme proposé par Mobil présenté sur la Figure I.16, la voie 2 étant le mécanisme transcriptif ou Liquid Crystal Templating [80,81].

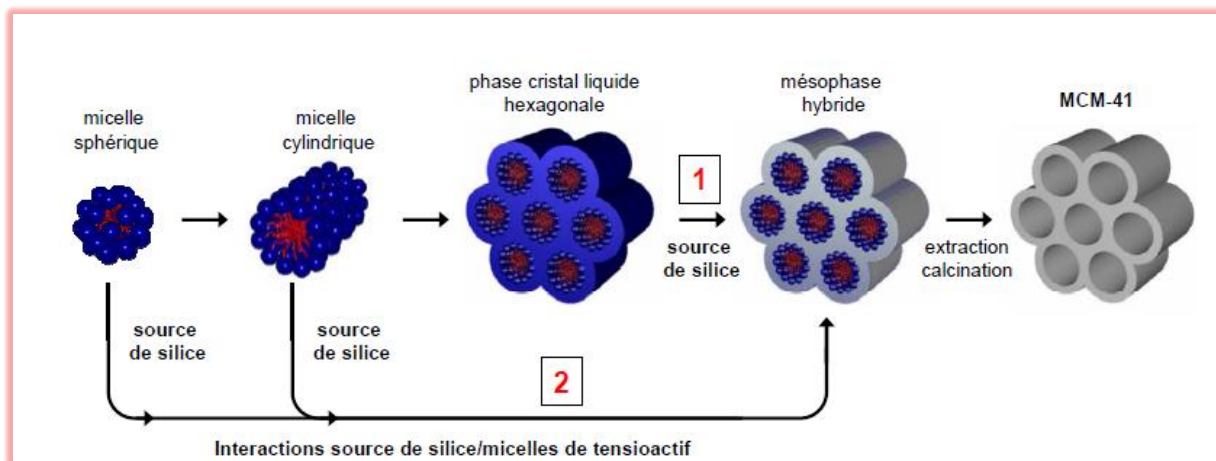


Figure I.16 : Mécanisme de formation des MCM-41 proposé par Mobil

Vartuli *et al.* ont montré que les conditions de synthèse utilisées ne permettaient pas de former des cristaux liquides, puisque la concentration en tensioactif dans l'eau a été prise à 25% [90]. De plus, des études *in situ* par RMN ^{14}N ont également montré que la phase cristal liquide ne se développe pas pendant la synthèse [91]. La formation des MCM-41 est donc gouvernée par un mécanisme d'auto-association CTM. Les matériaux ainsi obtenus présentent des structures poreuses ordonnées et une distribution de taille des pores homogène, souvent centrée entre 2 et 10 nm. En faisant varier le rapport tensioactif/silice, différentes structures analogues à celles des cristaux liquides ont été obtenues et sont reportées sur la Figure I.17. Ainsi, pour des rapports cetyltriméthylammonium/silice ($\text{CTA}^-/\text{SiO}_2$) inférieurs à 1, les matériaux présentent une structure hexagonale (MCM-41) de symétrie $P6mm$, pour un rapport $\text{CTA}^-/\text{SiO}_2$ de 1 les matériaux présentent une structure cubique (MCM-48) de symétrie $Ia3d$ et pour des rapports $\text{CTA}^-/\text{SiO}_2$ compris entre 1 et 2 les matériaux présentent une structure lamellaire (MCM-50) [80, 92].

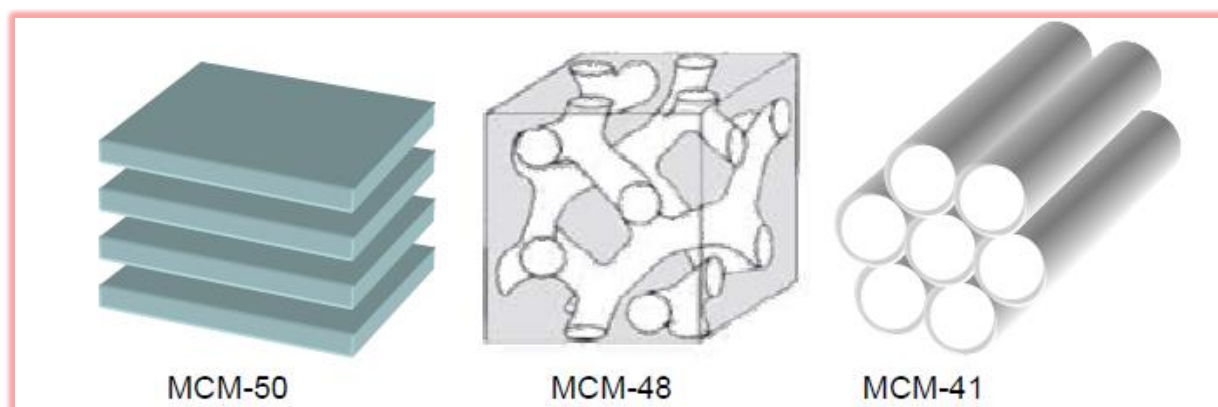


Figure I.17 : Représentation des matériaux de la famille des M41S.

L'effet de la longueur de la chaîne hydrophobe a été étudié par Beck *et al.* Ils ont mis en évidence l'augmentation du diamètre des pores avec l'augmentation du nombre de carbones de la

chaîne hydrophobe. L'augmentation de la taille des pores, par ajout d'un agent gonflant hydrophobe qui se solubilise au cœur de la micelle, a également été mise en évidence. L'ajout de méthylène a permis d'augmenter le diamètre des pores jusqu'à 10 nm [81].

En 1994, Huo *et al.* Préparent à partir du même tensioactif les premiers matériaux mésoporeux de type SBA (Santa Barbara Amorphous), équivalent des structures MCM-41, mais en se plaçant en milieu acide [93, 94]. Les SBA sont préparés à température ambiante et, par rapport au MCM-41, le temps de synthèse est réduit. En milieu acide, les interactions entre les espèces organiques et minérales sont de type électrostatique directe (S^+X^-).

En 1994, Tanev et Pinnavaia ont publié les premières synthèses de matériaux mésoporeux silicatés à partir de tensioactifs non ioniques [95, 96]. Les tensioactifs utilisés sont des amines primaires de type $C_nH_{2n+1}NH_2$ (avec $8 < n < 18$) et la mésophase hybride est formée par liaisons hydrogène (interaction S^0I^0). L'utilisation de tensioactifs non ioniques permet d'éliminer facilement le tensioactif par lavage à l'éthanol. Ces matériaux appartiennent à la famille des HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) et présentent une structure moins ordonnée que les matériaux de la famille des M41S, mais l'épaisseur des parois des pores est plus importante.

En 1995, Bagshaw *et al.* Publient les premières synthèses de matériaux mésoporeux à partir de tensioactifs hydrogénés non ioniques de type alcool gras polyéthoxylés et de copolymères à blocs amphiphiles. Ces composés non ioniques sont moins toxiques que les amines utilisées pour les matériaux de type HMS [97]. Les synthèses sont effectuées en milieu acide et les interactions entre le tensioactif et la silice sont de type S^0I^0 . La structure de ces matériaux est vermiforme ce qui correspond à un arrangement irrégulier des pores (Figure I.18).

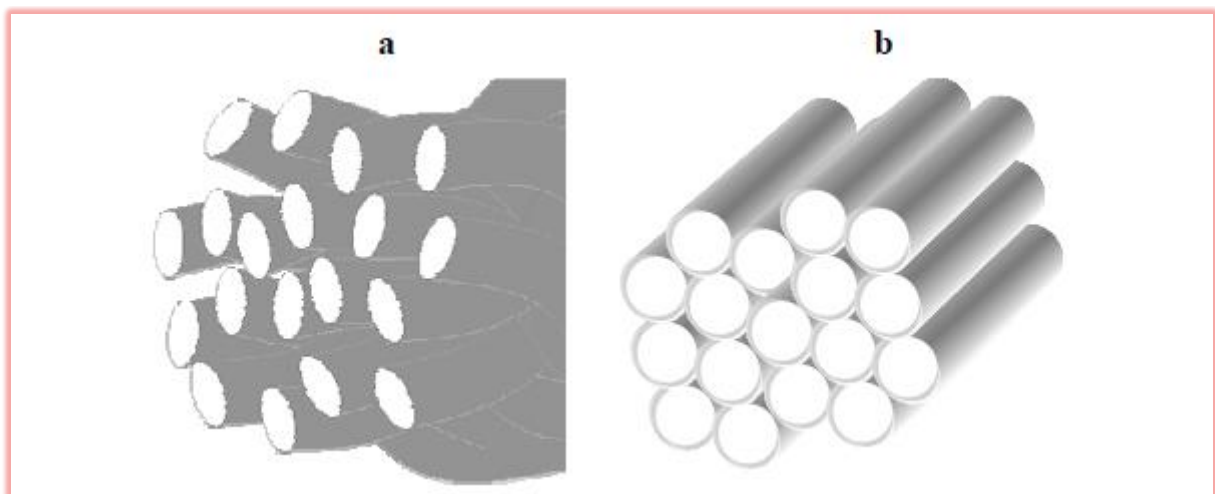


Figure I.18 : Structure vermiforme de type HMS ou MSU (a) et structure hexagonale de type MCM-41 (b)

Le groupe de Pinnavaia a ensuite utilisé, toujours dans des conditions de pH neutre et en solution diluée, une série de tensioactifs neutres de faibles masses moléculaires à base de POE (S^0I^0). Une grande variété de matériaux a ainsi pu être synthétisée et ils sont appelés MSU-X (pour Michigan State University) où X est un nombre ou une lettre. Le nombre et la lettre sont utilisés pour différencier les matériaux. Par exemple, le MSU-1 [98] est fabriqué avec le Tergitol, le MSU-2 [98] avec le Triton X, le MSU-3 [98] avec Pluronic, MSU-4 avec les Tween [99]. Du fait que la synthèse se produit en milieu neutre, les interactions (mécanisme S^0I^0) entre le tensioactif et la source inorganique sont plus faibles que les interactions électrostatiques (S^+I^-) dans le cas des M41S. Une extraction du tensioactif avec un solvant organique par opposition à la calcination après la synthèse se produit alors plus facilement. Les matériaux obtenus ne sont pas très bien organisés et présentent souvent un réseau mésoporeux avec des organisations locales vermiculaires avec des diamètres de pores uniformes de 2 à 5,8 nm. Des matériaux mésoporeux plus ordonnés dénommés MSU-H [99,100] (Hexagonal), MSU-G [101] ou MSU-F [102] sont obtenus lorsque des agents gonflants comme le mésitylène (1,3,5 triméthylbenzène) (TMB) sont utilisés. Comme c'est le cas pour la préparation de tous les matériaux mésoporeux obtenus avec des agents structurants, il est également possible de faire varier les propriétés structurales et morphologiques des MSU en contrôlant soigneusement les paramètres de synthèse (température, temps, type d'agent structurant, pH additifs...). Ces synthèses impliquent souvent l'addition d'ions fluorures, car ils produisent une minéralisation plus importante par des interactions ($(S^0M^+) (XI^0)$) et améliore la qualité du matériau final sans changer le pH.

En 1998, Zhao *et al.* Préparent à partir de copolymères à blocs amphiphiles des matériaux mésoporeux organisés dont les pores sont plus larges. La synthèse se déroule en milieu super acide et l'interaction entre le tensioactif et la silice est de type ($S^0H^+) (XI^+)$. Ces matériaux appartiennent à la famille des SBA. Le diamètre des pores peut atteindre 30 nm après ajout de triméthylbenzène qui joue le rôle d'agent gonflant. Les SBA présentent une importante stabilité hydrothermale [103]. Cette même méthode a été utilisée à partir d'une large gamme de tensioactifs hydrogénés non ioniques pour préparer des matériaux qui présentent une grande diversité de structure [104].

Attard *et al.* Ont utilisé des tensioactifs hydrogénés non ioniques de type alcools gras polyéthoxylés C_mEO_n en milieu acide pour préparer des matériaux mésoporeux organisés. Les matériaux présentent un arrangement hexagonal des pores pour des rapports eau/tensioactif bien définis. L'organisation des matériaux est mise en relation avec le diagramme de phase du tensioactif dans l'eau. Les structures hexagonales sont obtenues lorsque le rapport eau /tensioactif utilisé pour

la synthèse correspond soit à la présence de micelles, soit à celle de cristaux liquides de phase hexagonale [105].

Les premiers matériaux mésoporeux organisés à partir de tensioactif fluoré ont été synthétisés au laboratoire à partir d'un composé non ionique de formule $C_8F_{17}C_2H_4(OCH_2CH_2)_9OH$ noté $R^F_8(EO)_9$ [106]. Les matériaux préparés présentent un degré d'organisation plus important que ceux préparés à partir du tensioactif hydrogéné analogue en terme d'hydrophobie $C_{16}H_{33}(EO)_{10}$ ainsi qu'une bonne stabilité hydrothermale [107]. Un nouveau mécanisme d'élargissement des pores à partir d'un agent gonflant, la perfluorodécane (PFD), a été proposé. La solubilisation de l'huile fluorée se réalise dans la mésophase hybride et non dans les micelles, comme c'est le cas habituellement [108].

I.5.2. Matériaux préparés à partir du mécanisme LCT

La première vraie synthèse de matériaux mésoporeux selon le mécanisme transcriptif TLCT (True Liquid Crystal Templating), correspondant à la voie 2 du mécanisme proposé par Mobil (Figure I.18), a été réalisée par Attard *et al.* en 1995 [82]. Des matériaux présentant un arrangement hexagonal des canaux ont été préparés à partir de la phase cristal liquide hexagonale du tensioactif $C_{12}EO_8$ avec une concentration en tensioactif dans l'eau s'élevant à 50%. La quantité de méthanol produit lors de l'hydrolyse du précurseur silicaté (tétraméthoxysilane noté TMOS) étant suffisante pour détruire la phase cristal liquide, l'alcool est éliminé pendant la synthèse par évaporation sous vide. Afin de varier les structures des matériaux, les phases cubiques et lamellaires du système à base de $C_{16}EO_8$ ont également été utilisées comme empreintes pour préparer des matériaux mésoporeux aux structures analogues.

Göltner *et al.* ont préparé des matériaux mésoporeux organisés selon le mécanisme transcriptif en utilisant comme moule des copolymères à blocs amphiphiles. Ces matériaux présentent des diamètres de pores plus larges, des murs plus épais et une meilleure stabilité comparés aux matériaux synthétisés avec des tensioactifs de poids moléculaire plus faible [109]. Cependant comme le montre la Figure I.19, la structure hexagonale n'est pas parfaite [110].

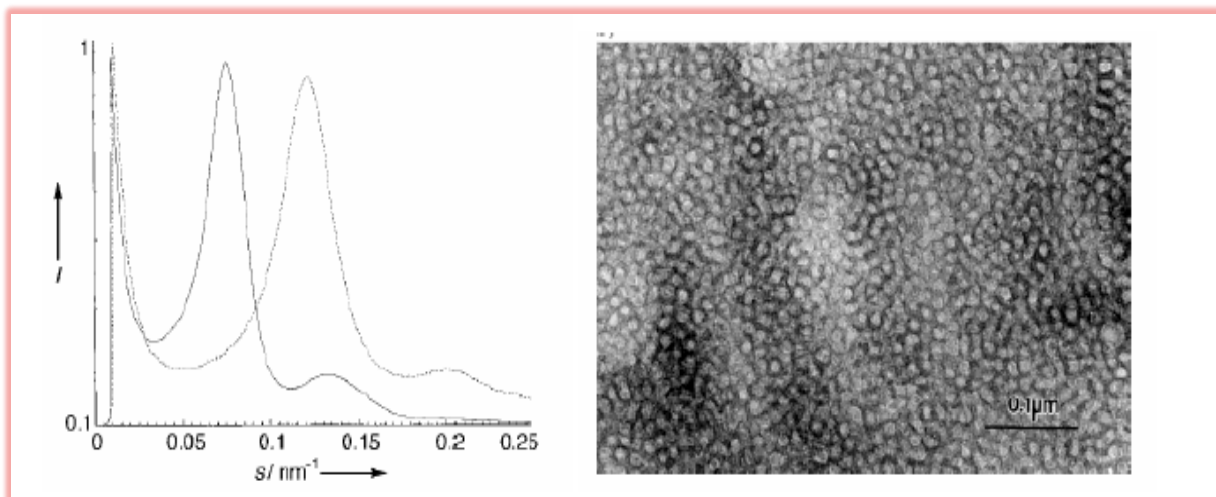


Figure I.19 : Diffractogramme SAXS des matériaux préparés à partir d'un copolymère à blocs amphiphiles et cliché MET correspondant d'après [110].

Par la suite, Feng *et al.* ont préparé des matériaux mésoporeux organisés à partir de copolymères à blocs amphiphiles avec des systèmes ternaires eau/tensioactif/butanol et quaternaires eau/tensioactif/butanol/huile [111]. Le butanol joue ici le rôle de Co-tensioactif et l'huile celui d'agent gonflant. Cette méthode permet de préparer des matériaux mésoporeux en gardant un bon contrôle de la structure de la silice et de la taille des pores.

En 2002, Safty *et al.* Réussissent à réaliser l'empreinte de divers cristaux liquides du système à base de $C_{18}EO_{10}$ dans l'eau. En changeant le rapport eau/tensioactif, différents types de cristaux liquides sont formés et il est ainsi possible de préparer des matériaux ayant des structures diverses [112].

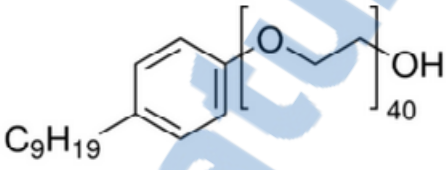
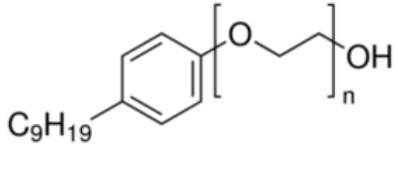
Safty *et al.* ont également préparé, à partir de tensioactifs hydrogénés et de plusieurs alcanes, des matériaux mésoporeux organisés désignés HOM (Highly Ordered Silica Monoliths) [113, 114]. En fonction des rapports eau/tensioactif et tensioactif/TMOS ainsi que de la nature de l'huile incorporée, les matériaux obtenus adoptent une grande variété de structures.

I.6. types des tensioactifs utilisés

Comme nous avons travaillé à base des tensioactifs non ioniques ; on a résumé quelques caractéristiques :

1- Le copolymère (CO-890, CO-990) : constitué de deux chaînes moléculaires, l'une hydrophobe et l'autre hydrophile, commercialisé par Aldrich (tableau I.3).

Tableau I.3 : Caractéristiques techniques des copolymères (CO-890, CO-990)

Nom de produit	IGEPAL® CO-890	IGEPAL® CO-990
Synonymes	polyoxyéthylène (40) éther de nonylphénol	Polyoxyéthylène (100) nonylphényl éther
Formule moléculaire MF	C ₉₅ H ₁₈₄ O ₄₁	C ₂₁₅ H ₄₂₄ O ₁₀₁
Formule linéaire	(C ₂ H ₄ O) _n · C ₁₅ H ₂₄ O n=40	(C ₂ H ₄ O) _n · C ₁₅ H ₂₄ O n=100
Structure		
Masse moléculaire MW	1982.45	4625.72
Mp	46-47 °C(lit.)	57-58 °C(lit.)
Fp	>230 °F	212 °F
Balance hydrophile-lipophile HLB (Hydrophilic-lipophilic balance)	17	19

2- **Les tensioactifs de type Igépal** : ce sont des di- block copolymères commercialisés par Aldrich, sous le nom Brij® (35,58, 78, 89). La molécule est formée également de deux parties hydrophobes et hydrophiles et qui se distingue par l'absence du groupement phényle. Selon la taille de la chaîne aliphatique (C_nH_{2n+1}) et oxyéthyléniques (EO)_x, il leur est attribué des noms. Nous donnons les caractéristiques des principales molécules tensioactives de formule générale :



- ✓ R : chaîne aliphatique
- ✓ (EO)_x : segment oxyéthyléniques.

Tableau I.4 : Caractéristiques techniques du copolymère Brij®35.

Paramètres	Brij® 35
Synonyme	polyéthylène glycol dodécyle, polyoxyéthylène (23) Lauryléther
Formule linéaire	$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_nOH$, $n \sim 23$
Structure	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2(OCH_2CH_2)_nOH$
Poids moléculaire (g)	1199.56
La pression de vapeur	<1 mm de Hg (20 ° C)
pb	100 ° C
mp	41-45 ° C
Densité	1.05g/ml à 25°C
Balance hydrophile –lipophile HLB (Hydrophile Lipophile Balance)	16

Tableau I.5 : Caractéristiques techniques du copolymère Brij®58.


Paramètres	Brij® 58
Synonyme	Polyethylene glycol éther d'hexadécyle, le polyoxyéthylène (20) éther cétylique
Formule moléculaire	$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_{20}OH$
Formule linéaire	$HO(CH_2CH_2O)_{20}C_{16}H_{33}$
Structure	
Poids moléculaire (g)	1123.5
Point de fusion (F°)	302
Point d'ébullition (C°)	>149
mp	38°C
Balance hydrophile –lipophile HLB (Hydrophile Lipophile Balance)	15.7

Tableau I.6 : Caractéristiques techniques du copolymère Brij®78.

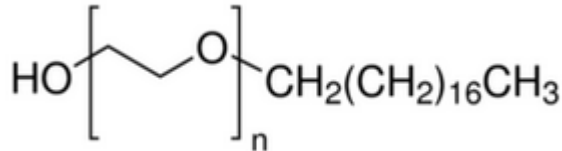
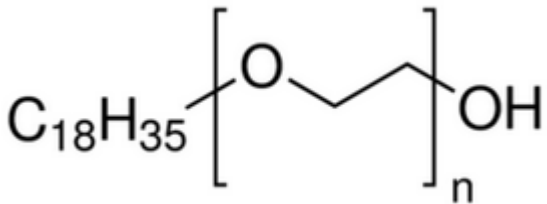
Paramètres	Brij® 78
Synonyme	l'éther glycol octadécylvinyle eicosaéthylène , Polyoxyéthylène (20) stearyl ether
Formule moléculaire	$C_{18}H_{37}(OC_2H_4)_{20}OH$
Structure	
Poids moléculaire (g)	1151.57
Pb	100°C
mp	40-45°C
Balance hydrophile –lipophile HLB (Hydrophile Lipophile Balance)	15.3

Tableau I.7 : Caractéristiques techniques du copolymère Brij®98.

Paramètres	Brij® 98
Synonyme	polyoxyéthylène (20) oléyl éther
Formule moléculaire	$C_{18}H_{35}(OCH_2CH_2)_nOH, n \sim 20$
Structure	
Poids moléculaire (g)	1149,53
mp	25-30°C
Densité	1.07 g/ml
Balance hydrophile –lipophile HLB (Hydrophile Lipophile Balance)	15

Dans une étude menée par Touati et al. La synthèse d'un certain nombre d'échantillons à partir de ces types des tensioactifs a conduit à la formation de phases mésoporeuses dont la texture varie avec la longueur de la chaîne hydrophobe et celle de la chaîne hydrophile.

Tableau I.8 : Paramètres texturaux des composés obtenus à partir du couple TEOS/ Brij® selon le protocole de synthèse sol-gel [115].

Nom commercial	Formule chimique du tensioactif non ionique	solide	S _{BET} (m ² /g)	V _{poreux} (cm ³ /g)	Ø (nm)	t (nm)
Brij® 35	C ₁₂ H ₂₅ (OCH ₂ CH ₂) ₂₃ OH	MSU-1	505	0.74	3.83	1.27
Brij® 58	C ₁₆ H ₃₃ (OCH ₂ CH ₂) ₂₀ OH	//	548	0.31	2.33	2.40
Brij®78	C ₁₈ H ₃₇ (OCH ₂ CH ₂) ₂₀ OH	//	403	0.44	3.19	2.04

La structure mésoporeuses du matériau silicaté varie en fonction de l'augmentation du volume du groupement hydrophile PEO-hydrophobe PPO du tensioactif (du lamellaire au hexagonal-2D, hexagonal 3D, phase cubique...) (Figure I.20)

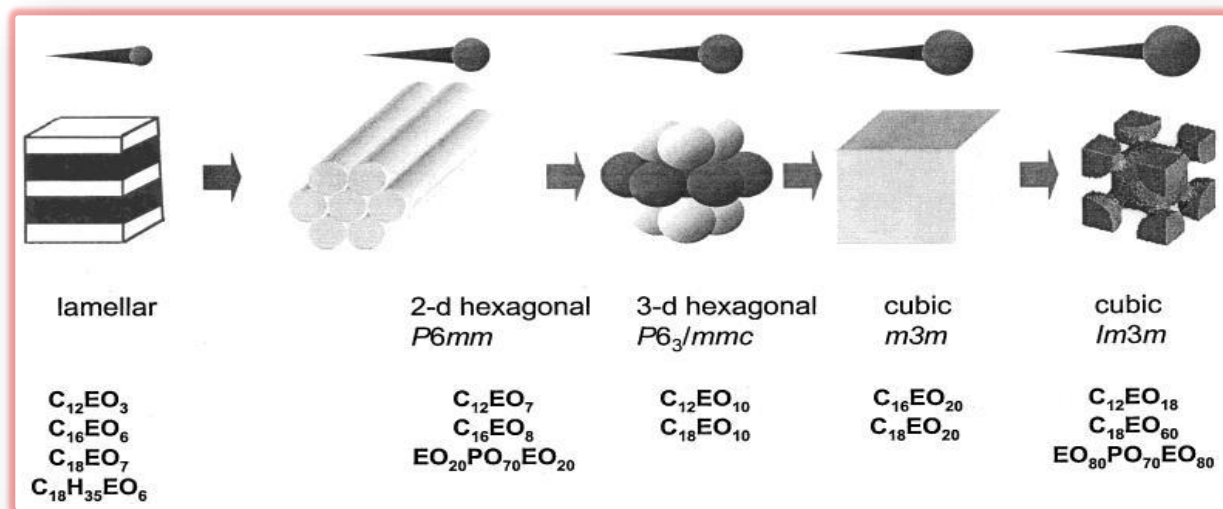


Figure I.20 : Propositions des structures mésoporeuses en fonction de la balance hydrophile hydrophobe du copolymère [116].

En fait, les valeur de n de la chaîne radicalaire C_nH_{2n+1} et de x de la chaîne oxyéthylénique (EO)_x déterminent la structure du matériau mésoporeux. Les travaux de J.KIM et al [116] donnent le domaine des phases existantes pour ce type de matériaux en fonction du rapport V_H et V_L que nous nous proposons de vérifier pour nos produits.

D'abord, le volume molaire de la partie hydrophile est calculé selon la relation :

$$V_H = x V_{EO} + V_{OH}$$

Tandis que le volume molaire de la partie hydrophobe $V_L = n V_C$. Les valeurs de V_{EO} , V_{OH} et V_C tirées de la littérature [117,118] sont respectivement égales à $38.8 \text{ cm}^3/\text{g}$, $8.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ et $17.9 \text{ cm}^3/\text{g}$. Le rapport V_H / V_L déduit à partir de ces calculs donne la phase cristalline des échantillons comme le montre le tableau I.9.

Tableau I.9 : Les phases cristallines obtenues à partir de différents tensioactifs de type Igépal [117,118].

Tensioactif	n=12 ; x=23 (brij®35)	n=16 ; x=20 (brij®58)	n=18 ; x=20 (brij®78)	n=20 ; x=10 (brij®98)
V_H	910.3	784.8	784.8	396.8
V_L	214.8	286.4	322.2	358
V_H/V_L	4.23	2.74	2.44	1.10
Phase	Cubique Im3m	Cubique Fm3m	Cubique Fm3m	3d hexagonale

I.7. Les applications

Le grand intérêt des matériaux mésostructurés est constitué par la grande surface spécifique ($\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) exposée et accessible une fois que les pores ont été vidés de l'agent structurant. Les caractéristiques d'accessibilité et d'interconnexion du réseau poreux ainsi que la possibilité de modification chimique de la surface exposée ouvrent un nombre d'applications brièvement résumées par la suite.

I.7.1. Catalyse

La catalyse a été un des premiers domaines de recherche concernant les applications avec des matériaux à porosité organisée. Déjà en 1995, Armengol [119] et Corma [120] ont exploité des matrices de silice modifiées par la présence d'atomes d'aluminium, de nickel ou de molybdène pour réaliser des alkylations ou du craquage de pétrole. Depuis, le nombre d'études se multiplie et des articles scientifiques (voir Ying et al. [121]) rapportent des bilans périodiques sur les applications en catalyse. Les matrices siliciques de type MCM sont toujours modifiées par des sites acides performants comme Ti, V, Zr. De manière générale, l'efficacité des réactions catalytiques dépend de la taille des molécules.

La forte diffusion des petites molécules comme le norbornène (en présence de l'hydroperoxyde de tert-butyle comme oxydant) ou le n-heptane limite leur temps de résidence à la surface et, par conséquent, les réactions catalytiques [122]. Des résultats performants ont été montrés pour la transformation du 1,3,5-triisopropylbenzène en isopropylbenzène mono- et di-substitué pour la conversion de polyéthylène à faible densité (LDPE) en hydrocarbures [123]. Dans les deux cas, des atomes d'aluminium ont été introduits au sein de la matrice silicique.

I.7.2. Dépollution

Les applications en dépollution peuvent être classées en trois types principaux :

- ✓ Adsorption des VOC, Composants Organiques Volatiles comme le benzène et le toluène et le CO₂
- ✓ Adsorption de polluants organiques persistants comme les chlorophénols
- ✓ Adsorption de cations métalliques toxiques comme le chrome ou le mercure

La première catégorie d'applications a été illustrée par Zhao [124] et Serrano [125] sur des supports de type MCM et SBA. L'équipe de Zhao a montré une capacité d'adsorption plus importante du benzène, du tétrachlorure de carbone et du n-hexane de la part d'une matrice MCM-41 comparée au charbon actif, à une zéolite T et à une matrice silicalite-1. L'équipe de Serrano a employé une matrice MCM "as-made", une matrice modifiée par de l'aluminium et une matrice SBA-15 pour l'adsorption de toluène et isopentane. Ils trouvent une forte différence dans les quantités adsorbées selon le traitement chimique du départ, l'hydrophilie de la matrice et le type de réseau poreux.

Les applications des silices mésoporeuses en tant qu'adsorbants de polluants organiques dans l'eau ont été étudiées, entre autres, par Zhao [126] qui utilise des matrices MCM avec et sans tensioactif pour l'adsorption d'acide mono-, di- et trichloroacétique.

Di Renzo et al [127] a utilisé une matrice calcinée de MCM-41 et une matrice avec tensioactif et triméthylbenzène comme agent de gonflement. Les polluants adsorbés sont des chlorophénols dans l'eau. Les travaux de Vance et al [128].s'intéressent à un autre type de polluant (tri- et tétrachloroéthylène).

Les applications concernant l'adsorption de métaux lourds [129] dans l'eau passent pour la plupart du temps par une modification, pendant ou après-synthèse, de la surface de silice par des groupements organiques ayant une fonction amino (Cu²⁺, Zn²⁺, Cr³⁺, Ni²⁺) ou thiol (Hg²⁺).

I.8. Adsorption des composés organiques volatiles

Les composés organiques volatils (COV) sont les principaux polluants de l'air dans les procédés industriels et les activités environnementales qui doivent être contrôlés en vertu de réglementations environnementales rigoureuses dans de nombreux pays.

L'industrie manufacturière représente la part la plus importante : il s'agit essentiellement des solvants utilisés à différents stades des fabrications (dégraissages, peintures, colles...). Le transport routier intervient pour un quart des émissions : il s'agit des essences non brûlées et certains sous-produits de la combustion. Presque la moitié de ce quart provient des voitures particulières à essence non catalysées. Le secteur résidentiel, par le chauffage, représente un autre quart des émissions. Les mesures prises ont entraîné des réductions importantes des émissions au cours des dernières années, qui, toutefois ne concernent quasiment que deux secteurs :

✚ le transport (1,2 Mt en 1988 ; 0,42 Mt en 2001), essentiellement par la mise en œuvre du catalyseur sur les véhicules à essence.

✚ L'industrie et l'énergie (0,87 Mt en 1988, 0,58 Mt en 2001) par différentes actions (incinération, réduction, recyclage des solvants, notamment).

Il existe des technologies de contrôle des COV commercialisés comme la combustion, l'adsorption, l'absorption, la bio-filtration et l'oxydation catalytique. L'adsorption est l'une des méthodes les plus utilisées en exploitation industrielle pratique, en raison de la facilité d'utilisation et du faible coût, avec une récupération efficace de la plupart des COV (Ruhl, 1993). Les adsorbants poreux tels que le charbon actif (CA) et les zéolithes sont disponibles dans le commerce pour le traitement des COV. Et de nouveaux matériaux tels que la silice mésoporeuse MCM-41 ont été largement étudiés sur l'adsorption de composés organiques volatils (Zhao et al. 2001).

Les Composés Organiques Volatils (C.O.V.) sont définis comme les composés contenant du carbone et de l'hydrogène, ce dernier pouvant être substitué totalement ou partiellement par d'autres atomes (halogènes, oxygène, soufre, phosphore ou azote), dont la pression de vapeur saturante à 20°C est supérieure à 10 Pa (les oxydes et carbonates sont exclus). On voit que cette définition très large englobe un très grand nombre de composés. Les effets indésirables des COV sont multiples : contribution à la destruction de la couche d'ozone troposphérique et à l'effet de serre, mais aussi effets néfastes sur la santé des personnes (maladies respiratoires, effets cancérigènes et mutagènes) et générateurs d'odeurs. C'est pourquoi des mesures ont été édictées pour la réduction des émissions, les valeurs limites, tant en concentration qu'en flux, étant en constante diminution.

Nous nous sommes intéressés dans ce travail, à l'adsorption du dioxyde de carbone CO₂ et des molécules organiques légères avec un point d'évaporation peu élevé (acétone, Toluène,

propanol...) et donc hautement volatils. Nous avons retrouvé dans la littérature, beaucoup de travaux sur l'adsorption de ces composés par des matériaux mésoporeux et par des zéolithes modifiées. L'adsorption du dioxyde de carbone constitue un sujet abondamment traité dans cette littérature.

De nombreuses études citent les solides mésoporeux fonctionnalisés par des groupements amines [130-131] utilisés pour le piégeage et l'élimination de CO₂ selon les réactions suivantes ((Kohl and Nielsen,1997)

- Dissociation de l'eau : $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$
- Hydrolyse et dissociation du CO₂ dissous : $CO_2 + H_2O \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$
- Protonation de l'amine : $R - NH_2 + H^+ \leftrightarrow R - NH_3^+$
- Formation du Carbamate : $R - NH_2 + CO_2 \leftrightarrow R - NHCOO^- + H^+$

Ces réactions de dissociation sont valables dans le cas d'une valeur de pH élevé car la concentration des espèces ioniques OH⁻ et HCO₃⁻ dans la solution amine et affecte les autres réactions.

Les matériaux mésoporeux avec des pores uniformes et réguliers restent de potentiels adsorbants pour le dioxyde de carbone. Bien que la structure amorphe et les murs siliciques peu épais constituent une contrainte à cause d'une faible stabilité thermique [132].

Conclusion

La synthèse des matériaux mésoporeux organisés a connu un essor extraordinaire depuis leur découverte, elle a permis d'exploiter la richesse de la chimie en solution des espèces organiques lyotropes comme les tensioactifs ou les copolymères séquencés amphiphiles pour obtenir des matériaux organisés rigides macroscopiques. La structure de la porosité finale peut être finement contrôlée en jouant sur différents facteurs expérimentaux : le pH du milieu, la concentration en tensioactif, le rapport tensioactif/précurseur, le rapport hydrophile/hydrophobe de l'agent structurant, la température, la concentration en électrolyte (sels inorganiques), l'ajout d'agents organiques modifiant les volumes des parties hydrophobes ou hydrophiles des micelles.

Références bibliographiques

- [1]: K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem*, 1985, 57, 603.
- [2]: P. Behrens, *Adv. Mater*, 1993, 5, 127.
- [3]: Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Sanchez, C.; Lebeau, B.; Patarin, J., *Chemical Reviews* 2002, 102, 4093-4138. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky. *Science*. 279(1998)548.
- [4]: A. Corma, *Chem. Rev.* 1997, 97, 2373-2420.
- [5]: F. Schüth and W. Schmidt, *Adv. Mater.* 2002, 14, 629-638.
- [6]: L. Raehm and J.-O. Durand, *Techniques de l'ingénieur* 2009, Référence NM 4050.
- [7]: H. Yiu, C. Botting, N. Botting and P. Wright, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001, 3, 2983-2985.
- [8]: A.M. Liu, K. Hidajat, S. Kawi and D.Y. Zhao, *Chem. Commun.* 2000, 1145-1146.
- [9]: T. Yanasigawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1990, 63, 988.
- [10]: J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 10834.
- [11]: J.S. Beck, Brevet USA N° 5057296, 1991.
- [12]: C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, *Nature*, 1992, 359, 710.
- [13]: C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, Brevet USA N° 5102643, 1992.
- [14]: Q. Huo, D. Margolese, U. Ciesla, J. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature*, 1994, 368, 317.
- [15]: Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schüth, G.D. Stucky, *Chem.Mater*, 1994, 6, 1176.
- [16]: Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater*, 1996, 8, 1147.
- [17]: P. T. Tanev, T. J. Pinnavia, *Science*, 1995, 267, 865.
- [18]: S. A. Bagshaw, T. J. Pinnavia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1996, 35, 1102.
- [19]: D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G.D. Stucky. *Science*. 1998, 279, 548.
- [20]: D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120,6024.
- [21]: J-L Blin, A. Léonard, B-L. Su, *Chem. Mater*, 2001, 13, 3542.
- [22]: C. Yu, Y. Yu, D. Zhao, *Chem. Comm*, 2000, 575.
- [23]: J. R. Matos, M. Kruk, L. P. Mercuri, M. Jaroniec, L. Zhao, T. Kamiyama, O. Terasaki, T. J. Pinnavaia, Y. J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 821.
- [24]: J. C. Jansen, Z. Shan, L. Marchese, W. Zhou, N. von der Puil, T. Maschmeyer, *Chem. Commun.* 2001, 713.
- [25]: A. Steel, S. W. Carr, and M. W. Anderson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 13 (1994): 1571-1572.
- [26]: E. Prouzet and T. J. Pinnavaia. *Angevj. Chem. Int. Edit.*, 36, (1997): 516-518.
- [27]: C. Z. Yu, Y. H. Yu, and D. Y. Zhao. *Chem. Commun.*, (7), (2000): 575-576.
- [28]: K. Moller, T. Bein; *Inclusion Chemistry in periodic mesoporous hots. Chemistry of materials*, 10(10),(1998): 2950-2963

- [29]: Dario Buso , Kate M. Nairn, Michele Gimona, Anita J. Hill and Paolo Falcaro, Fast Synthesis of MOF-5 Microcrystals Using Sol–Gel SiO₂ Nanoparticles, *Chem. Mater.*, 2011, 23 (4), pp 929–934.
- [30]: Y. Wan, D. Zhao, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 2821.
- [31]: E. F. Vansant, P.Vander Voort, K.C.Vranken, Characterization and chemical modification of silica surface, 1995.
- [32]: W. Stober, A. Fink, E. Bohn, *journal of colloid and interface science*, 1968, 26, 62-69.
- [33]: P. Kiselev, S. Patel, B. K. Mishra, *Talanta*, 2004, 62, 1005-1028.
- [34]: J. B. Peri, A. L. Hensley, Jr, *The journal of physical chemistry*, 1968, 72, 2926-2933.
- [35]: R. K. Iler, *the chemistry of silica*, Wiley interscience publication, New York, 1979.
- [36]: L.T.Zhuravlev, *Langmuir*, 1987, 3, 316-318.
- [37]: R.F.Farias, C.Airoidi, *journal of thermal analysis*, 1998, 53, 751-756.
- [38]: T.I.Shikawa, M.Mastuda, A.Yasukawa, K.Kandori, S.Inagki, *journal of de chemical society*, 1996, 92, 1985-1989.
- [39]: D. Kumar, K.Shumacher, M. Grun, K.K. Unger, *colloids and surfaces, a physicochemical and engineering aspects*, 2001, 187-188, 109-116.
- [40]: M.H.Lim, A.Stein, *chemistry of materials*, 1999, 11, 3285-3295.
- [41]: L.Mercier, T.J.Pinnavaia, *environmental science and technology*, 1998, 32, 2749-2754.
- [42]: C.Despas, thèse de l'université H.poincaré Nancy I, Analyse des propriétés de sorption de la silice vis-à-vis des bases et des espèces cationiques, 1998.
- [43]: S.Ong, X.Zhao, K.B.Eisenthal, *chemical physics letters*, 1992, 191, 327-335.
- [44]: P.Schindler, H.R.Kamber, *Helvetica chimica acta*, 1968, 51, 1781-1786.
- [45]: J.Sonnefeld, *journal of colloid and interface science*, 1993, 155, 191-199.
- [46]: C.Despas, A.Walcarws, J.Bessier, *Talanta*, 1997, 45, 357-369.
- [47]: M.V.Landau, S.P.Varkey, M.Herskouitz, O.Regev, S.Pevzner, T.Sen, *Microporous and Mesoporous materials*, 1999, 33, 149-163.
- [48]: O.D.Tong, S.M.J.Zaidi, S.Kaliagune, *Microporous and Mesoporous materials*, 1998, 22, 211-224.
- [49]: X.S.Zhao, F.Audsley, G.Q.Lu, *journal of physical chemistry B*, 1998, 102, 4143-4146.
- [50]: S.Sayen, thèse de l'université H.poincaré Nancy I, Réactivité de nouveaux matériaux hybrides organo-minéraux à base de silices en solution aqueuse, 2003.
- [51]: K.A.Koyano, T.Tatsumi, Y.Tamaka, S.Nataka, *journal of physical chemistry B*, 1997, 101, 9436-9440.
- [52]: N.Igarashi, Y.Tamaka, S.Nataka, T.Tatsumi, *Chemistry letters*, 1999, 1, 1-2.
- [53]: M.Etienne, , thèse de l'université H.poincaré Nancy I, Approche analytique et électrochimique du comportement en solution de silices mésoporeuses organiquement modifiées, 2001.
- [54]: A.Walcarius, M.Etienne, B.Lebeau, *Chemistry of materials*, 2003, 15, 2161-2173.
- [55]: J.H.Clint, *Surfactant Aggregation*, Blackie Chapman and Hall, New York, 1992.
- [56] C.Zelmat, Micellation d'un système modèle tensioactif mixte cationique/non ionique, Thèse de magistère, Université d'Oran, 2008.
- [57]: F.Bouanani, D.Bendedouch, P.Hemery, B.Bounaceur, *Col.Surf.A: phys.chems.Eng.Aspects*, 317, 751, 2008.

- [58]: G.Bognolo, tensioactifs non ioniques: Mise en œuvre industrielle, Technique de l'ingénieur, paris, J2265, 2004.
- [59]: J.L.Salger, Surfactifs : types et usages, cahier FIRP 300 A, 2002.
- [60]: F.Boukraa, propriétés physico chimiques de phase micellaire d'un surfactant cationique partiellement fluoré, thèse de magister, Univ d'Oran, 2000.
- [61]: T.F. Tadros.« Applied Surfactants. Principles and Applications » WILEY-VCH (2005).
- [62]: Ching-Erh Lin, *J.Chromat A* 1037 (2004) 467.
- [63]: M. J. Lawrence, *Chem. Soc. Rev.* (1994) 417.
- [64]: S.Manet , thèse doctorat ,Ecole doctorale des sciences chimiques Bardeaux , (2007).
- [65]: L. Sepulveda, J. Cortés, *J.Phy.Chem.* 89 (1985) 5322.
- [66]: K.A. koyano, T. Tatsumi, *Micro.Mater.* 10 (1997) 259.
- [67]: Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A.Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schuth, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* 6 (1994) 1176.
- [68]: Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R.Leon, P.M. Petroff, F. Schuth, G.D. Stucky, *Nature.* 368 (1994) 317.
- [69]: A.Steel,S.W.Carr,M.W.Anderson, *J.Chem.Chem.Comm.* (1994) 1571.
- [70]: C. Y.Chen, S. L.Burkett, H. X.Li, M. E.Davis, *Micro.Mater.* 2 (1993) 27.
- [71]: C. J. Brinker and G. W. Scherer; Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol- Gel Processing (1990) H. B. Jovanovich, San Diego.
- [72]: F. D. Osterholz and E. R. Pohl; Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxysilanes : a review, in Silanes and Other Coupling Agents (1992) K. L. Mittal, Utrecht, 119-141.
- [73]: R. J. P. Corriu and C. Guerin; Nucleophilic displacement at silicon : Recent developments and mechanistic implications, *Advances in Organomet. Chem.* (1982)20; 265-312.
- [74]: E. J. A. Pope and J. D. Mackenzie; Sol-Gel processing of silica II. The role of the catalyst, *J. Non-Cryst. Sol.* (1986) 87; 185-198.
- [75]: R. Aelion, A. Loebel and F. Eirich; Hydrolysis of ethyl silicate, *J. Am. Chem. Soc.* (1950) 72; 5705-5712.
- [76]: L. C. Klein; Sol-Gel processing of silicates, *Ann. Rev. Mater. Sci.* (1985) 15; 227-248.
- [77]: J. Livage and C. Sanchez; Sol-Gel Chemistry, *J. Non-Cryst. Solids* (1992) 145; 11-19.
- [78]: F. Brunet, P. Lux and J. Virlet; New NMR tools for the characterization of hybrid systems, *New J. Chem.* (1994) 18; 1059-1064.
- [79]: S. Sakka and K. Kamiya; The sol-gel transition in the hydrolysis of metal alkoxides in relation to the formation of glass fibers and films, *J. Non-Cryst. Sol.* (1982) 48; 31-46.
- [80]: C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* 1992, 359, 710.
- [81]: J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10834.
- [82]: G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Goltner, *Nature* 1995, 378, 366.
- [83]: Soler-Illia, G.J. de A.A.; Sanchez, C.; Lebeau, B.; Patarin, J. *Chem. Rev.* 2002, 102, 4093-4138.
- [84]: F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Froba, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 45 (2006)

3216.

[85]: Huo, Q.; Margolese, D.I.; Ciesla, U.; Feng, P.; Gier, T.E.; Sieger, P.; Leon, R.; Petroff, P.M.; Schuth, F.; Stucky, G.D. *Nature* 1994, 368, 317-321.

[86]: S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science* 269 (1995) 1242

[87]: P. T. Tanev, Y. Liang, T. J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 8616.

[88]: D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson, B. F. Chmelka et G. D. Stucky, *Science*. 279 (1998) 548.

[89]: D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, Y. Han, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* 11 (1999) 2668.

[90]: J. C. Vartuli, C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, A. S. Chu, S. B. McCullen, I. D. Johnson, E. W. Sheppard, *Chem. Mater.* 1994, 6, 2070.

[91]: C. Chen, H. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.* 1993, 2, 17.

[92]: J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, *Chem. Mater.* 1994, 6, 2317.

[93]: Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* 1994, 6, 1176.

[94]: Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature* 1994, 368, 317.

[95]: P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature* 1994, 368, 317.

[96]: P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science* 1995, 267, 865.

[97]: S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science* 1995, 269, 1242.

[98]: S. A. Bagshaw, E. Prouzet and T. J. Pinnavaia, *Science* 1995, 269, 1242-1244.

[99]: E. Prouzet, F. Cot, G. Nabias, A. Larbot, P. Kooyman and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* 1999, 11, 1498-1503.

[100]: W. Zhang, B. Glomski, T. R. Pauly and T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.* 1999, 1803-1804.

[101]: A. Karkamkar, S. S. Kim, S. Mahanti and T. Pinnavaia, *Adv. Funct. Mater.* 2004, 14, 507-512.

[102]: S.-S. Kim, T. R. Pauly and T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.* 2000, 1661-1662.

[103]: D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* 1998, 279, 548.

[104]: D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 6024.

[105]: N. R. B. Coleman, G. S. Attard, *Microporous Mesoporous Mater.* 2001, 44, 73.

[106]: J. L. Blin, P. Lesieur, M. J. Stébé, *Langmuir* 2003, 20, 491.

[107]: F. Michaux, C. Carteret, M. J. Stébé, J. L. Blin, *Microporous Mesoporous Mater.* 2008, 116, 308.

[108]: J. L. Blin, M. J. Stébé, *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 11399.

[109]: C. G. Göltner, M. Antonietti, *Adv. Mater.* 1997, 9, 431.

[110]: C. G. Göltner, S. Henke, M. C. Weissenberger, M. Antonietti, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1998, 37, 613.

[111]: P. Feng, X. Bu, G. D. Stucky, D. J. Pine, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 994.

[112]: S. A. El-Safty, J. Evans, *J. Mater. Chem.* 2002, 12, 117.

[113]: S. A. El-Safty, T. Hanaoka, *Chem. Mater.* 2003, 15, 2892.

[114]: S. A. El-Safty, F. Mizukami, T. Hanaoka, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 9255.

[115]: K. TOUATI, Thèse Magister, Université Oran, 2006.

- [116]: S. A. Bagshaw, J. Mater. Chem, The effect of dilute electrolytes on the formation of non-ionically template [Si]-MSU mesoporous silica molecular sieves. 11, (2001), 831-840.
- [117]: I. N. Israelachvili, D. J. Mitchell and B. W. Ninham, "theory of self assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and layers", J. Chem. Soc. Faraday Trans.72, (1976), 1525-1568
- [118]: I. N. Israelachvili, Intermolecular and surface forces, Academic Press. (Ed) Hartcourt Brace &company Publishers, (1991).
- [119]: E. Armengol, M.L. Cano, A. Corma, H. Garcia, M.T. Navarro, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 519-520, 1995
- [120]: A. Corma, A. Martinez, V. Martinez-Soria, J. B. Monton, J. Catal., 153, 1995, 25
- [121]: J. Y. Ting, C. P. Mehnert, M. S. Wong, Angew. Chem. Int. Ed., 38, 1999, 56
- [122]: A. Corma, M. T. Navarro, J. Pérez-Pariante, J. Chem. Soc., Chemm. Comm., 1994, 147
- [123]: J. Aguado, D. P. Serrano, M. D. Romero, J. M. Escola, Chem. Comm., 1996, 783
- [124]: X. S. Zhao, Q. Ma, G. Q. Lu, Energy & Fuels, 12, 1998, 1051
- [125]: D. P. Serrano, G. Calleja, J. A. Botas, F. J. Gutierrez, Ind. Eng. Chem. Res., 43, 2004, 7010
- [126]: Zhao Y.X., Ding M.Y., Chen D.P., Anal. Chim. Acta, 542, 2005, 193
- [127]: K. Hanna, I. Beurroies, R. Denoyel, D. Desplandier-Giscard, A. Galarneau, F. Di Renzo, J. Coll. Inter. Sci.,252, 2002, 276
- [128]: H. Zhao, K.L. Nagy, J.S. Waples and G.F. Vance, Environ. Sci. Tech., 34, 2000, 4822
- [129]: a) A.M. Liu, K. Hidajat, S. Kawi and D.Y. Zhao, Chem. Comm., 2000, 1145; b) H. Yoshitake, T. Yokoi and T. Tatsumi, Chem. Mater., 14, 2002, 4603; c) A. Sayari, S. Hamoudi and Y. Yang, Chem. Mater., 17, 2005,212.
- [130]: Alan L. Chaffee, Gregory P. Knowles, Zhijian Liang, Jun Zhang, Penny Xiao, and Paul A. Webley, International Journal of Greenhouse Gas Control 1(2007), 11-18
- [131]: Wesley J.J. Stevens, Myrjam Mertens, Steven Mullens, Ivo Thijs, Gustaaf Van Tendeloo, Pegie Cool and Etienne F. Vansant, Microporous and Mesoporous Materials, 93 (2006), 119-124)
- [132]: M. Polanyi, The Potential Theory of Adsorption, Science 141 (1963)1010–1013.

CHAPITRE II

TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Introduction

Pour parfaire la synthèse de tous les matériaux poreux, il est nécessaire de les caractériser par des méthodes et des techniques appropriées.

Chaque technique de caractérisation est choisie en fonction de ce que les expérimentateurs veulent mettre en évidence. Lorsque l'on synthétise des matériaux solides et poreux, il est intéressant de connaître d'une part la texture du matériau et d'autre part sa structure. Ces deux caractéristiques principales d'un matériau poreux peuvent être atteintes grâce à des techniques classiques qui sont la diffraction des rayons X (DRX) pour la structure et les analyses de volumétrie pour la texture. Ces deux techniques sont à l'origine de la carte d'identité des matériaux poreux. C'est pourquoi une très bonne maîtrise théorique et expérimentale de ces deux techniques est obligatoire avant de pouvoir donner une interprétation objective sur la structure et la texture des matériaux.

Pour appuyer, confirmer ou infirmer les hypothèses de texture et structure déduites par diffraction des rayons X et analyse volumétrique, les techniques d'imagerie sont également utilisées. La microscopie sera un bon moyen pour « voir » le matériau à différentes échelles. La microscopie électronique à transmission (MET) permet d'atteindre des résolutions d'image de l'ordre de la dizaine de nanomètres et s'avère être un moyen indispensable à la caractérisation des matériaux présentant des mésostructures. Dans toutes les publications sur les MTS chaque analyse par DRX et analyse volumétrique est très souvent complétée par des clichés de MET ou MEB [1].

Dans ce travail, Nous allons décrire les deux premières techniques. Tout d'abord, un rappel théorique sur la DRX et les équations utilisées pour déterminer la structure de la phase silicique et ensuite, les principes de l'adsorption ainsi que les modèles théoriques connus.

II.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique non destructive pour l'échantillon consiste à faire diffracter un faisceau monochromatique de rayons X par un grand nombre de cristaux d'orientations aléatoires. Parmi ceux-ci, il s'en trouvera toujours un nombre suffisant pour lesquels la famille de plans réticulaires (hkl) fait avec le faisceau incident un angle défini par la relation de BRAGG et ces plans se comporteront alors comme des miroirs vis-à-vis des rayons X. Chaque microcristal orienté convenablement donne alors un rayon diffracté formant un angle 2θ avec le faisceau incident.

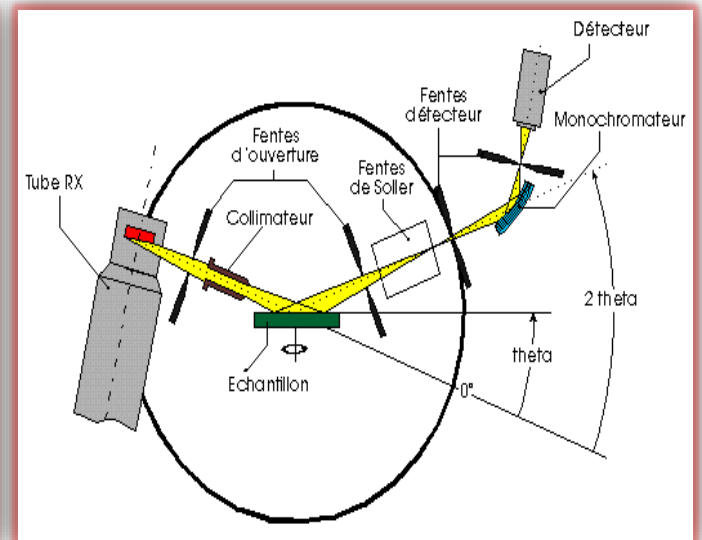
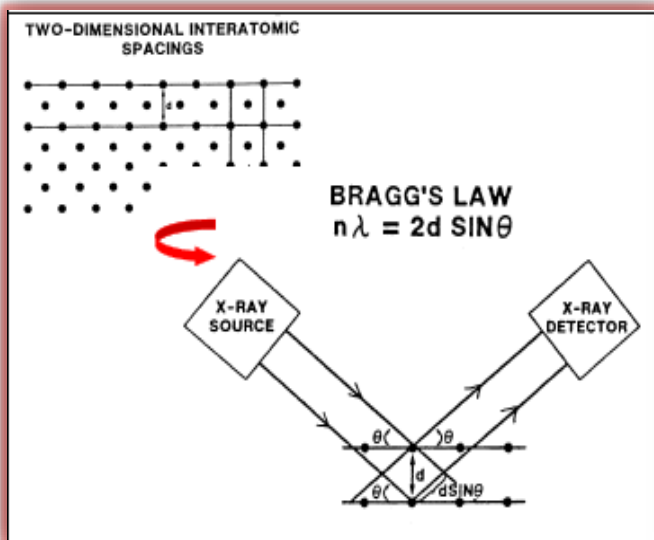


Figure II.1: Diffraction des RX sur un réseau cristallin [2]. **Figure II.2:** Schéma du principe de diffraction de DRX

A l'aide de la loi de Bragg, les distances de répétition au sein du réseau peuvent être ainsi déterminées [3] :

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

- d_{hkl} : Distance inter réticulaire entre 2 plans de diffraction (Å)
- θ : Angle de Bragg (demi-angle de séparation) en (° degré)
- n : Ordre de la diffraction
- λ : Longueur d'onde du rayonnement X (Å). En général, on utilise une anticathode en cuivre avec $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$.

Les analyses ont été réalisées sur un diffractomètre PW 1720 de marque Philips équipé d'une anode en cuivre CuK_{α} ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) comme source de rayons X. L'appareil possède en arrière un monochromateur et un logiciel qui élimine le rayonnement K_{β} ainsi que les rayonnements provenant de la fluorescence. Les diffractogrammes sont enregistrés dans le domaine de 2θ compris entre $0,65^{\circ}$ et 5° avec un pas de $0,01^{\circ}$ (un pas toutes les 10 s). Les larges angles sont enregistrés pour 2θ entre 10° et 60 ou bien entre 10° et 80° par pas de $0,05^{\circ}$ (un pas toutes les 2 s). Le logiciel X'PERT permet la détermination des phases cristallines par la comparaison avec la base de données JCPDS. Nous donnons en illustration les appareils de diffraction de poudres habituellement utilisés dans la figure II.3.



Figure II.3 : diffractomètres de poudres Bruker D5005.

Des mesures par DRX aux bas angles des matériaux mésoporeux révèlent en général plusieurs réflexions dont une qui est très intense. Celles-ci proviennent d'un phénomène de diffraction ayant lieu au niveau des seuls éléments périodiques de structure que sont les canaux (figure II.4.a). En considérant un matériau mésoporeux constitué de canaux rectilignes, parallèles entre eux et empilés hexagonalement (en « nid d'abeille »), la réflexion principale provient de la répétition de la distance entre deux plans réticulaires. En fait, il s'agit de la réflexion sur les plans 100 (figure II.4). Son intensité ainsi que sa largeur fournira une indication quant à la régularité de la taille des pores des matériaux préparés. Des réflexions secondaires moins intenses caractérisent les distances interréticulaires 110, 200 et 210, indicatives d'une symétrie hexagonale dans l'arrangement des canaux [4]. La raie (210) est souvent peu intense et noyée dans le bruit de fond. Les deux raies (110) et (200) ne sont souvent pas distinctes et forment alors une seule raie large appelée alors deuxième ordre. L'absence de ces raies est le signe d'une distorsion du réseau hexagonal et d'un matériau moins bien organisé. D'autre part, un élargissement de la raie (100) peut être attribué à une variation de la distance de répétition (empilement peu régulier) ou à la faible taille des mono-domaines organisés [1].

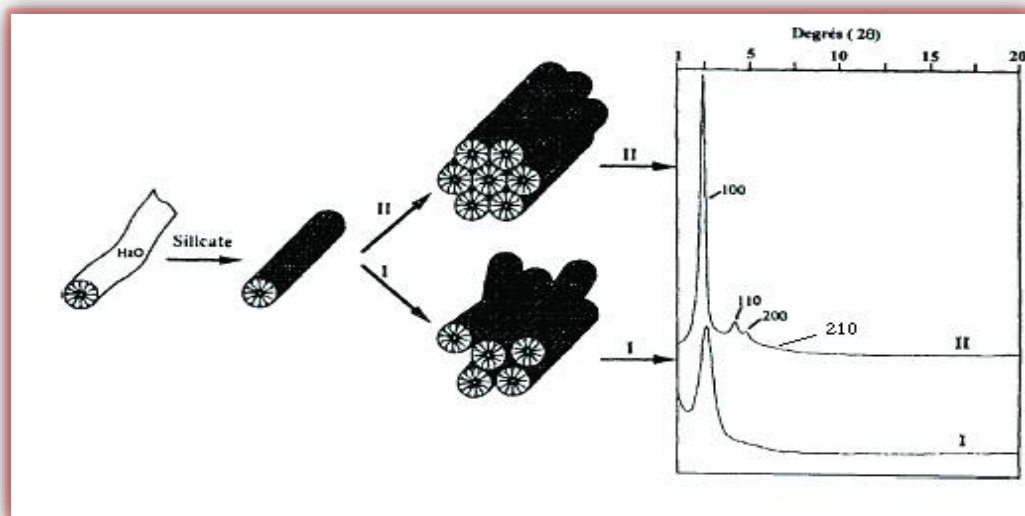


Figure II.4: Diffractogrammes X des matériaux mésoporeux

a : SBA-15 possédant une organisation hexagonale : présence des réflexions secondaires

b : arrangement non régulier des canaux (type MSU)

Le paramètre de maille a_0 , ou plutôt la distance pore-pore du matériau amorphe, est calculé à partir de la relation suivante, valable pour une structure hexagonale :

$$a_0 = d_{hkl} \sqrt{\left[\frac{4}{3} (h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left(\frac{a}{c} \right)^2 \right]} \quad \text{Equation (II.2)}$$

$$\rightarrow \frac{a}{c} = 1.63$$

Ainsi, pour la réflexion (100) dans la maille hexagonale, le paramètre est calculé selon la formule suivante :

$$a_0 = d_{hkl} \frac{2}{\sqrt{3}} \quad \text{Equation (II.3)}$$

Dans une maille hexagonale, on se suffit à calculer (**a**) à partir de la première et intense réflexion, à savoir celle dont les indices de Miller sont (100)

Dans certaines synthèses de matériaux mésoporeux, on peut obtenir des phases cubiques ou lamellaires. Dans ce cas, la distance pore-pore peut être obtenue, par calcul de la relation :

$$a_0 = d_{hkl} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad \text{Equation (II.4)}$$

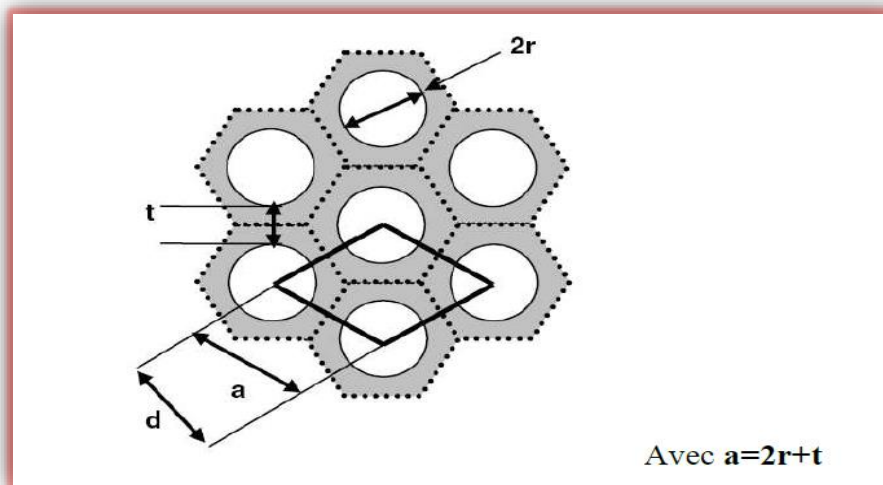


Figure II.5 : Schématisation de l'arrangement des pores [5].

La figure II.5 illustre que le paramètre de maille correspond à la somme du diamètre poreux et de l'épaisseur des parois séparant deux canaux adjacents. En soustrayant la taille des pores (déterminée par adsorption-désorption d'azote) du paramètre de maille, il est aisé de calculer l'épaisseur des parois.

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

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

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

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

Nous donnons le diffractogramme de l'échantillon CO-3 dans la figure II-6 et dont l'indexation par calcul en utilisant le programme du logiciel X'pert.

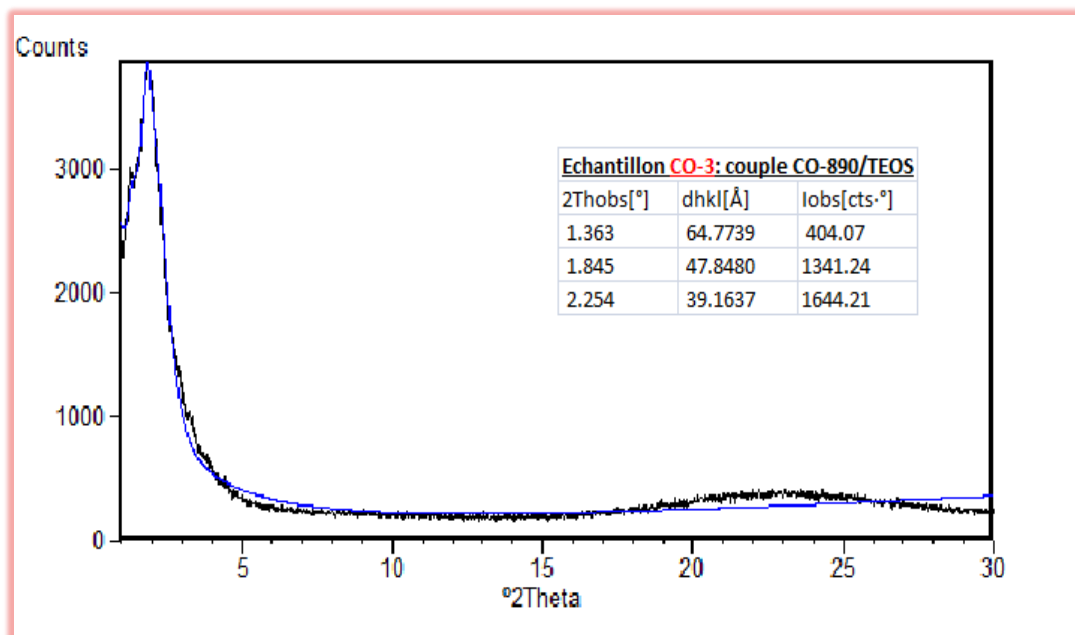


Figure II.6 : Spectre DRX de l'échantillon issu du couple CO-890/TEOS (CO-3).

II.2. Isotherme d'adsorption/désorption d'azote

La manométrie d'adsorption/désorption d'azote est une technique très répandue pour la caractérisation des matériaux poreux, puisqu'elle permet d'accéder à la surface spécifique, au volume poreux, à la taille des pores ainsi qu'à leur distribution.

II.2.1. Principe de la manométrie d'adsorption d'azote.

Le solide à étudier, préalablement dégazé afin de libérer au mieux la porosité, est placé dans une cellule de mesure de volume connu. A une température fixée, de l'azote gazeux est introduit dans la cellule sous une pression initiale P_i connue. Cette pression diminue progressivement du fait de l'adsorption de certaines molécules d'azote dans la porosité du solide puis atteint une pression d'équilibre P_{eq} . La mesure de la différence de pression $P_i - P_{eq}$ permet de déterminer la quantité d'azote adsorbée par l'échantillon (rapportée aux conditions normales de température et de pression) à la pression d'équilibre. Cette même mesure est effectuée pour différentes pressions P_i , ce qui permet de tracer une courbe représentant le volume de gaz adsorbé par l'échantillon en fonction de la pression. Ces mesures sont réalisées à $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (ou 77 K), température à laquelle l'adsorption d'azote gazeux sur une surface solide est possible. Au cours des différentes mesures, la pression va augmenter jusqu'à une valeur limite notée P_0 qui est la pression de vapeur saturante de l'azote gazeux à la température considérée. C'est la phase d'adsorption. Elle est suivie d'une phase de désorption, qui est étudiée selon un principe tout à fait similaire mais cette fois, la pression diminue de P_0 jusqu'à être nulle. Une isotherme d'adsorption-désorption d'azote représente le volume de gaz adsorbé par gramme d'échantillon ramené aux conditions standard de température et de pression ($\text{cm}^3/\text{g STP}$) en fonction de la pression relative d'azote (P/P_0). En fonction de la pression de l'adsorbable, on peut représenter l'adsorption en trois étapes successives :

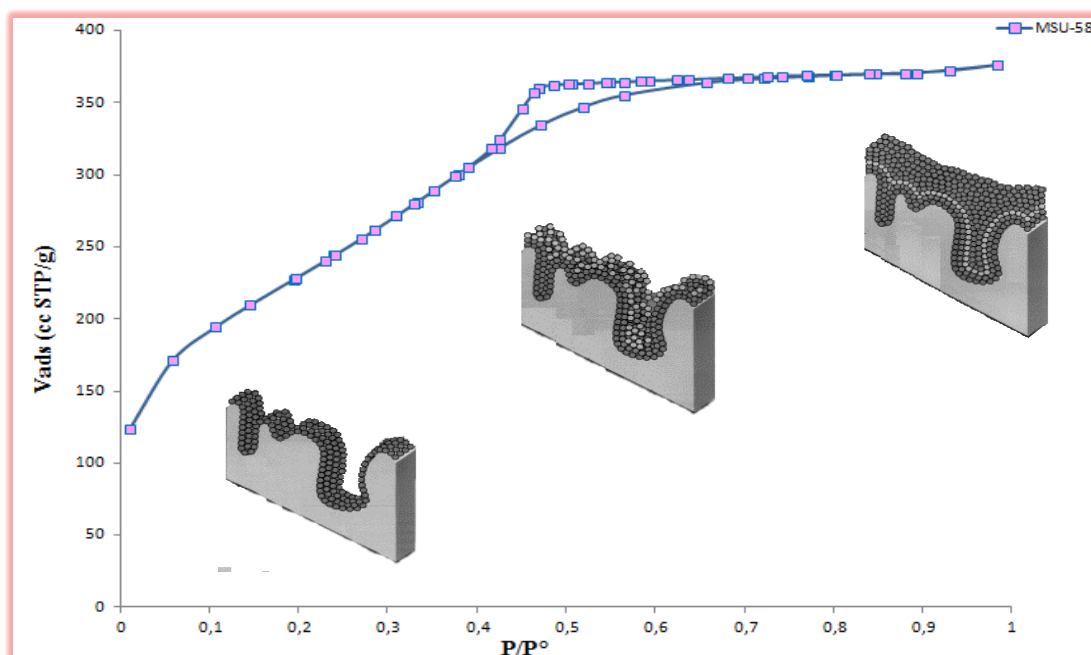


Figure II.7 : Isotherme d'adsorption de type IV de brij®58/TEOS.

L'adsorption de l'azote dans les matériaux mésoporeux de type MSU est caractérisée par une isotherme d'adsorption de type IV (figure II.7) de la classification de L'IUPAC.

La première partie représente la formation des monocouches sur les parois des pores caractérisée par une faible augmentation en volume adsorbé à des pressions relatives faibles, la deuxième partie correspond à la condensation capillaire dans les mésopores à des pressions relatives intermédiaires, et la troisième partie correspond à l'adsorption sur la surface externe pour des pressions relatives élevées.

II.2.2. Conditions d'analyse :

L'adsorption/désorption d'azote s'effectue à la température de l'azote liquide (77K). Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote obtenues ont été réalisées sur un appareil ASAP 2020 de Micromeritics. Une masse déterminée d'environ 100 mg est dégazée sous vide durant un minimum de huit heures à 250°C. Par la suite, l'échantillon est mis dans un Dewar rempli d'azote liquide, lequel est placé dans l'appareil de mesure (piloté par un micro-ordinateur).

II.2.3. Les isothermes :

L'allure des isothermes d'adsorption-désorption physique est une caractéristique texturale du matériau étudié. Les isothermes peuvent avoir des allures différentes car elles dépendent du couple adsorbat/adsorbant (figure II-8) Elles sont classées par l'IUPAC en six catégories :

➤ **Type I** : c'est le type de LANGMUIR. La forme est hyperbolique et la courbe $m = f(P/P_0)$ s'approche asymptotiquement une valeur limite constante. Ce type d'isotherme se rencontre lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbat et en adsorption chimique.

➤ **Type II** : c'est le type appelé sigmoïde. La courbe $m = f(P/P_0)$ admet une asymptote pour $P/P_0 = 1$. C'est le type le plus fréquent et selon la théorie B.E.T. la première partie de la courbe correspond à une adsorption monomoléculaire, ensuite il se forme une couche multimoléculaire d'épaisseur indéfinie.

➤ **Type III** : La concavité des courbes de ce type est tournée vers l'axe des ordonnées. La quantité de gaz adsorbée croît sans limite jusqu'à ce que P/P_0 tende vers 1. Une couche multimoléculaire infinie peut se former à la surface de l'adsorbant.

➤ **Type IV** les isothermes de ce type sont semblables à celles de type II ; mais la quantité adsorbée de gaz atteint une valeur finie pour $P/P_0 = 1$. Dans ce cas, il y a un phénomène de condensation capillaire, le maximum obtenu pour la quantité adsorbée correspond au remplissage complet de toutes les capillarités.

➤ **Type V** : les isothermes de ce type ressemblent à celles du type III pour les valeurs les plus faibles de P/P_0 . Pour des valeurs plus élevées de la saturation relative, il y a une ressemblance avec les isothermes du type IV. Il y a condensation capillaire et adsorption en couche d'épaisseur finie.

➤ **Type VI** : est caractérisée par la présence de mouches qui traduisent un processus d'adsorption par couche.

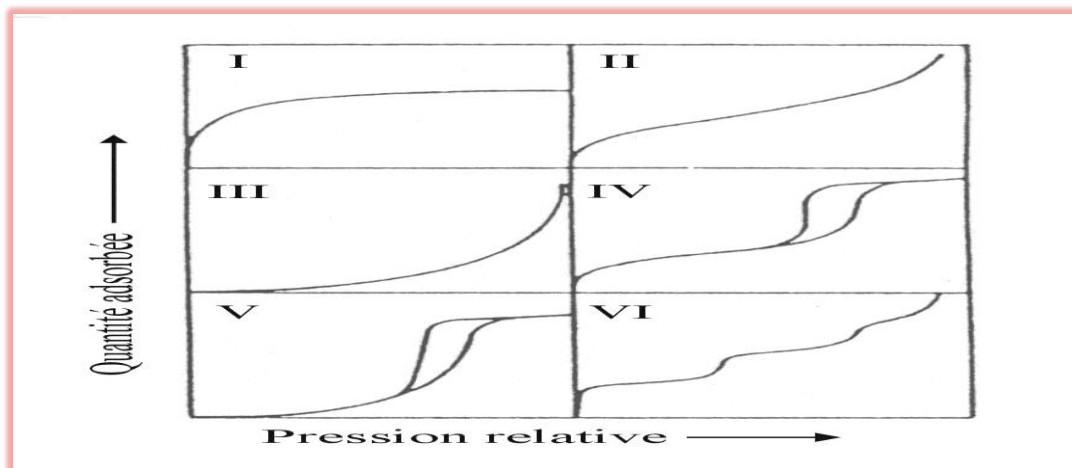


Figure II.8 : Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC

De la même façon, quatre boucles d'hystérésis typiques sont retenues : elles sont de **type H1** pour les échantillons présentant une distribution étroite de pores de taille uniforme. La Boucle de **type H2** est caractéristique des échantillons dont la structure des pores est plus complexe et se compose de réseaux infiniment liés et de pores de différentes tailles et formes (possédant souvent un goulot d'étranglement). C'est souvent le cas des pores associés à des particules sphériques. La Boucle de **type H3** pour les échantillons composés d'agrégats de particules plates ou contenant des pores en fente. Enfin, la boucle de **type H4**, propre aux échantillons dont les pores sont en fente mais dont la distribution de taille de pores se situe principalement dans le domaine microporeux.

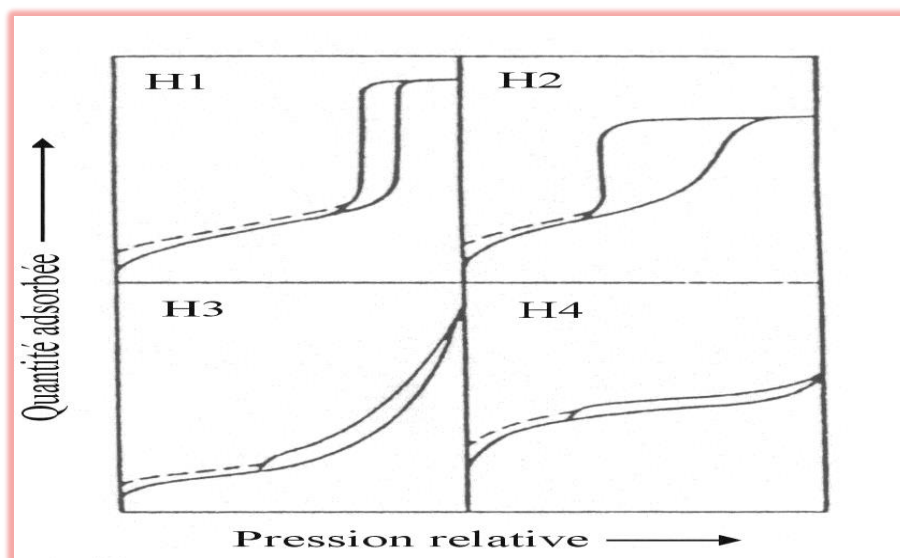


Figure II.9 : Les quatre types de boucles d'hystérésis selon la classification de l'IUPAC

L'adsorption-désorption d'un gaz par un matériau mésoporeux de type IV suit les étapes suivantes :

- (a) : adsorption de la monocouche.
- (b) : formation de mono-multicouches sur les parois des pores.
- (c) : début de la condensation capillaire.
- (d) : condensation capillaire.
- (e) : adsorption sur la surface spécifique externe.
- (f) : début de la désorption capillaire.
- (g) : désorption capillaire.
- (h) : désorption de mono-multicouches.

Ces différentes étapes sont représentées sur la figure II.10.

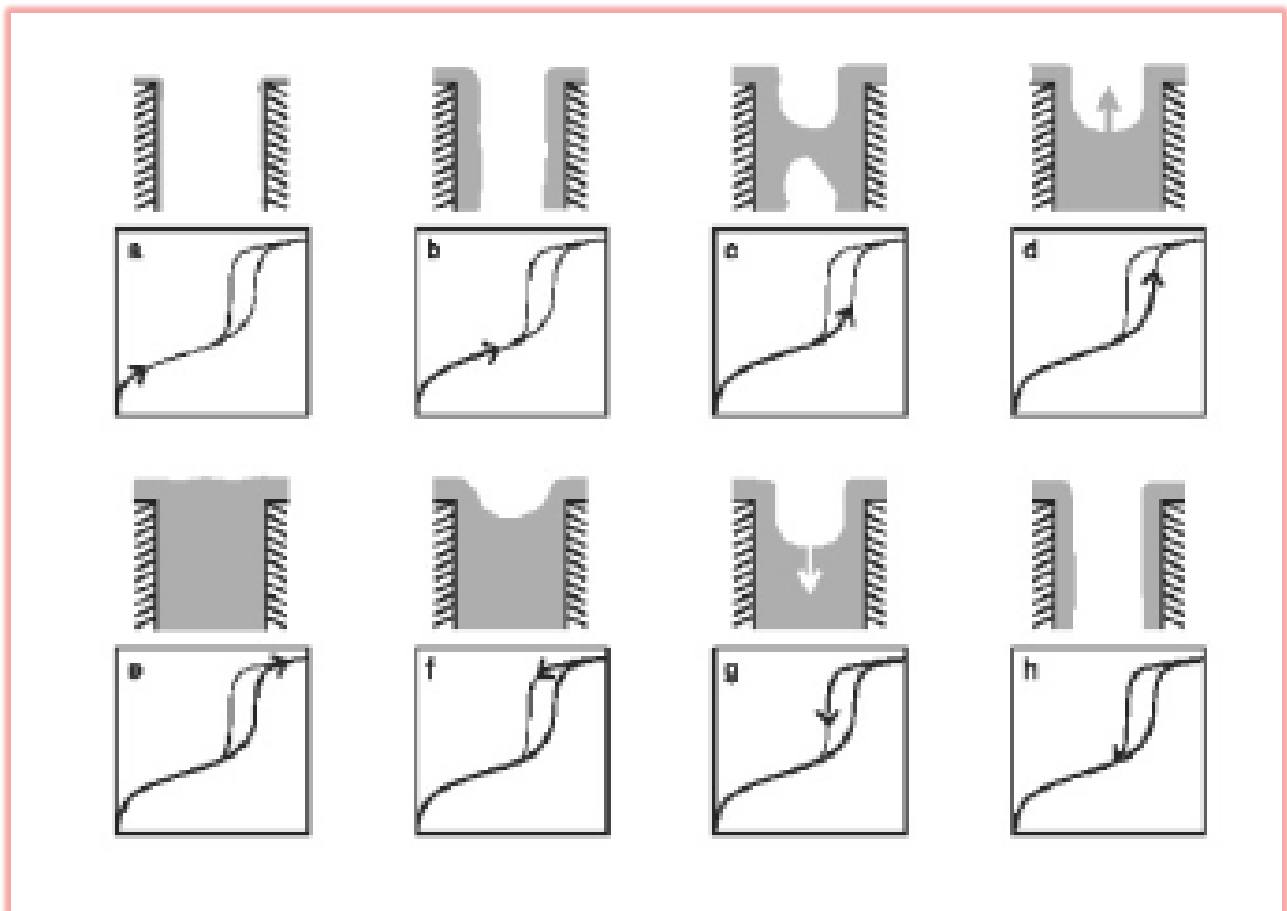


Figure II.10 : Différentes étapes d'adsorption/ désorption d'azote dans les matériaux mésoporeux (type IV)

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

$$\ln \frac{P}{P^0} = -f \gamma \cdot V \cdot \cos \theta / R T r_K \quad \text{Equation (II.5)}$$

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

r_K : Rayon du kelvin.

$$r_k = r_p - t \quad \left\{ \begin{array}{l} r_p : \text{rayon du pore} \\ t : \text{épaisseur de la couche adsorbée} \end{array} \right.$$

R : constante des gaz parfait.

θ : angle de contact

V : volume molaire du liquide (condensat).

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

➤ *Les équations des isothermes d'adsorption :*

Plusieurs équations ont été introduites pour exprimer le volume adsorbé en fonction de la pression d'équilibre d'une vapeur. Les plus connues sont rassemblées ci-dessous :

Isotherme de Henry	$V = kP$	Equation (II.6)
--------------------	----------	-----------------

Isotherme de Langmuir	$V = \frac{V_m K P}{1 + K P}$	Equation (II.7)
-----------------------	-------------------------------	-----------------

Isotherme de Freundlich	$V = kP^{1/n}$	Equation (II.8)
-------------------------	----------------	-----------------

Isotherme de Temkin	$V = k_1 \text{Log } K P$	Equation (II.9)
---------------------	---------------------------	-----------------

Isotherme BET	$V = \frac{V_m C x}{(1 - x)(1 - x + Cx)}$	Equation (II.10)
---------------	---	------------------

x : étant la pression relative P/P_0

V_m : est le volume d'une couche monomoléculaire d'adsorbat, calculé par gramme de solide dans les conditions normales de température et de pression. Il correspond à un recouvrement compact de la surface par les molécules adsorbées.

II.2.4. Calcul de la surface spécifique : la théorie BET

Cette théorie a été formulée en 1938 par Brunauer, Emmet et Teller afin de formaliser les phénomènes d'adsorption multicouches sur une surface [6]. Cette théorie décrit la surface comme un ensemble de sites d'adsorption possédant la même énergie d'adsorption. Chaque molécule adsorbée joue le rôle d'un nouveau site d'adsorption dans la couche suivante. L'adsorption est donc décrite comme un remplissage de différentes couches de sites d'adsorption possédant deux niveaux d'énergie d'adsorption : E_1 pour les sites d'adsorption de la surface (correspondant à la monocouche ou première couche) et E_L pour les sites de toutes les couches suivantes. Cette théorie aboutit alors à l'équation (11) suivante dite équation de BET [7] :

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{V_{ads} \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{p}{p_0} + \frac{1}{V_m C} \quad \text{Equation (II.11)}$$

- V_m : volume de la monocouche.
- V_{ads} : Volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P
- C : coefficient BET, C_{BET}

Le volume de la monocouche V_m permet de calculer la surface spécifique et le coefficient C_{BET} est un indicateur de polarité de surface. La valeur du coefficient C_{BET} correspond en première approximation à l'équation (12) suivante :

$$C_{BET} = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad \text{Equation (II.12)}$$

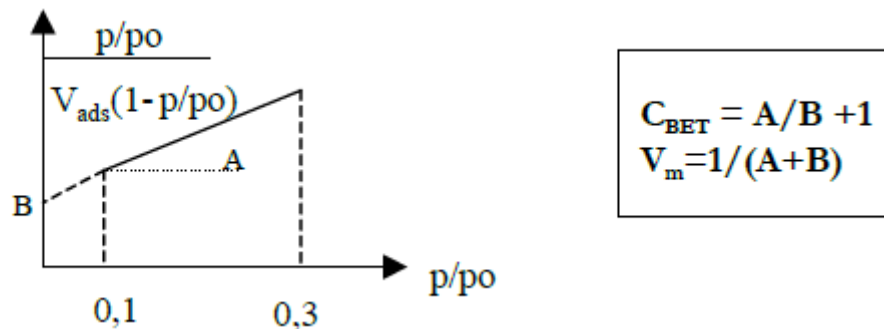
- E_1 : énergie d'adsorption de la première couche
- E_L : l'énergie d'adsorption des couches suivantes qui est attribuée à l'énergie de liquéfaction de l'azote

L'application de l'équation BET est couramment utilisée pour calculer la surface spécifique d'un solide. La zone de validité de l'équation est limitée à l'adsorption monocouche-multicouches. Ce domaine est souvent décrit dans la littérature comme correspondant à $0,05 < P/P_0 < 0,35$.

En pratique, il est souvent nécessaire de réduire ce domaine à 0,1-0,3. Cette équation est de la forme $Y = AX + B$ avec :

$$\begin{aligned} Y &= (p/p^{\circ}) / (V_{\text{ads}}(1-(p/p^{\circ}))) \\ X &= (p/p^{\circ}) \\ A &= (C-1) / (V_m - C) \\ B &= 1 / (V_m C) \end{aligned}$$

Le tracé de l'équation (11) ci-dessus en fonction de p/p° donne une droite si le modèle BET s'applique :



L'ordonnée à l'origine B et la pente A de la droite donnent les valeurs de C_{BET} et V_m .

Le calcul de la surface BET (S_{BET}) à partir du volume de la monocouche (V_m) est le suivant :

$$S_{\text{BET}} = n \cdot N \cdot \sigma = \frac{V_{\text{mono}} \cdot N \cdot \sigma}{V_m} = 4,35 \times V_{\text{mono}} \quad \text{Equation (II.13)}$$

- **n** : est le nombre de moles de gaz contenues dans une monocouche et égal à V_{mono}/V_m
(V_m : volume molaire du gaz dans les conditions STP = 22,4 Lmol⁻¹).
- **N** : est le nombre d'Avogadro (6,023.1023 mol⁻¹)
- **σ** : est la surface occupée par une molécule d'azote adsorbée (16,2 Å) [8].

Il faut noter que la surface recouverte par une molécule d'azote adsorbée dépend fortement de l'interaction entre la molécule et la surface [9]. Sur une surface où l'interaction avec la molécule d'azote est forte, A_m sera pris égal à 13,5 Å². La surface ainsi calculée sera notée S^* .

II.2.5. Calcul du volume poreux

Le volume poreux V_p est calculé à partir de l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote d'après le volume gazeux V_{ads} obtenu à la fin du remplissage des pores (après la marche). L'isotherme nous permet d'évaluer le volume total adsorbé (Figure II.11).

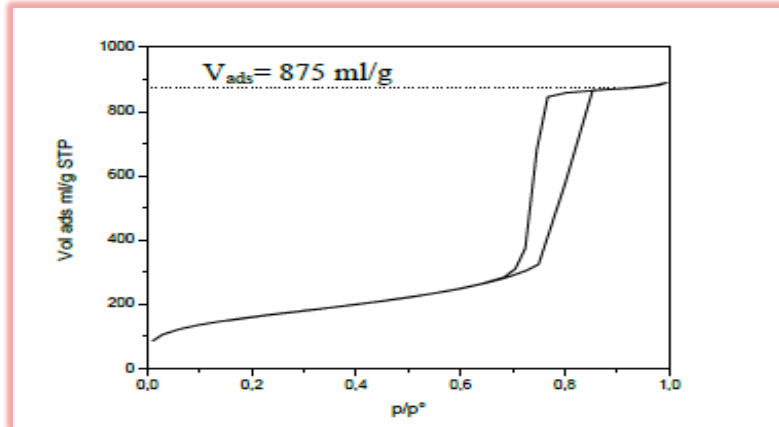


Figure II.11: Evaluation du volume adsorbé directement à partir de l'isotherme.

Le volume adsorbé mesuré lors de l'analyse est un volume gazeux dans les conditions STP (conditions standards de température et de pression) qu'il faut transformer en un volume hydraulique (ml/g). Le calcul permettant d'obtenir la valeur du volume poreux (V_p) à partir du volume gazeux (V_{ads}) est :

$$V_p \text{ (ml/g)} = V_{ads} \times (\rho_g / \rho_l) = V_{ads} / 646,8 \quad \text{Equation (II.14)}$$

- V_p : le volume poreux (cm^3/g)
- V_{ads} : le volume adsorbé ($\text{cm}^3\text{TPN/g}$)
- ρ_g et ρ_l : les masses volumiques de l'adsorbant, respectivement à l'état gazeux et liquide.

Pour l'azote à 77K $\rho_g / \rho_l = 1,547 \cdot 10^{-3}$. La valeur 646,8 étant le rapport entre le volume de l'azote liquide et le volume de l'azote gazeux avec :

- $\rho_{N_2 \text{ liq}}$: la masse volumique du N_2 liquide ($\rho_{N_2 \text{ liq}} = 0,808 \text{ g/cm}^3$)
- $\rho_{N_2 \text{ gaz}}$: la masse volumique du N_2 gaz ($\rho_{N_2 \text{ gaz}} = M_{N_2} / 22,414$) ou $M_{N_2} = 28 \text{ g/mol}$

De ce fait, si le solide ne présente pas de microporosité, le volume poreux ainsi calculé sera le volume mésoporeux V_m .

II.2.6. Calcul de la taille des pores

II.2.5.1 Méthode de Gurvitsch

Si la porosité est due à des mésopores cylindriques, l'expression mathématique reliant le diamètre moyen D (Å) des pores au volume et à la surface des pores est la suivante :

$$D_p = \frac{4 \times V_p}{S_{\text{BET}}} \quad \text{Equation (II.15)}$$

- ✦ D_p : Diamètre de pores (Å)
- ✦ V_p : Volume poreux (ml/g)
- ✦ S_{BET} : Surface spécifique (m^2/g)

Il faut garder à l'esprit que les résultats donnés par ce type de méthode sous-entendent que les particules ou les pores sont uniformes. Dans le cas contraire il s'agira d'une évaluation moyenne.

II.2.5.2. Méthodes dérivées de l'équation de Kelvin

L'équation de Kelvin définit la pression de condensation capillaire dans les pores pour une transition liquide-vapeur (soit pour l'azote une pression relative supérieure à 0,43).

$$\ln \frac{p}{p^\circ} = \frac{2\gamma V_m}{rRT} \quad \text{Equation (II.16)}$$

$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{p} : \text{pression du gaz} \\ \mathbf{p}^\circ : \text{pression de liquéfaction du gaz à } T_{\text{exp}} \\ \gamma : \text{tension superficielle du liquide} \\ \mathbf{V}_m : \text{volume molaire du gaz} \\ \mathbf{r} : \text{rayon de courbure} \\ \mathbf{R} : \text{constante des gaz parfaits} \\ \mathbf{T} : \text{température} \end{array} \right.$

Cette équation ne tient pas compte du film d'adsorbât présent à la surface des pores avant la condensation capillaire, et sous-estime ainsi la taille des pores. Barret, Joyner et Halenda (BJH) [10] ont affiné le modèle en additionnant l'épaisseur du film adsorbé au diamètre de pore. Plusieurs modèles ont été proposés pour l'évaluation de cette épaisseur (Halsey [11] ou Harkins et Jura [12]). Mais tous ces modèles sous-estiment encore le diamètre des pores [13]. En effet, ils ne tiennent pas compte des interactions entre les molécules adsorbées et les parois du pore, ni des effets de courbure à l'intérieur du pore. La méthode de BJH (Barett-Joyner-Halenda), corrigée par Sayari et Coll [14]

$$r\left(\frac{P}{P_0}\right) = 0,416 \times \left[\log\left(\frac{P}{P_0}\right) \right] + t\left(\frac{P}{P_0}\right) + 0,3 \quad \text{Equation (II. 17)}$$

- ✦ $r \left(\frac{P}{P_0} \right)$: rayon des pores (nm)
- ✦ $0,416 \log \left(\frac{P}{P_0} \right)$: équation de Kelvin, qui tient compte de la condensation capillaire.
- ✦ $0,3$: terme correctif [15].

Deux paramètres supplémentaires ont été introduits par Broekhoff et De Boer (BDB) [16] pour affiner le modèle sur ces deux points. Ils ont d'abord défini une épaisseur d'équilibre de la couche adsorbée tenant compte de la courbure du pore. Puis ils ont ajouté un terme de variation d'enthalpie libre du système au cours de l'ajout de molécules de liquide. Les diamètres de pores évalués par cette méthode (notée par la suite BDB) sont en accord avec les valeurs obtenues par la méthode 4V/S [13].

Nous donnons un exemple des isothermes d'adsorption-désorption et distribution poreuse selon la méthode BJH appliquée sur la branche de désorption obtenues sur les échantillons CO-1 (48h), CO-2 (72h) et CO-4 (48h)

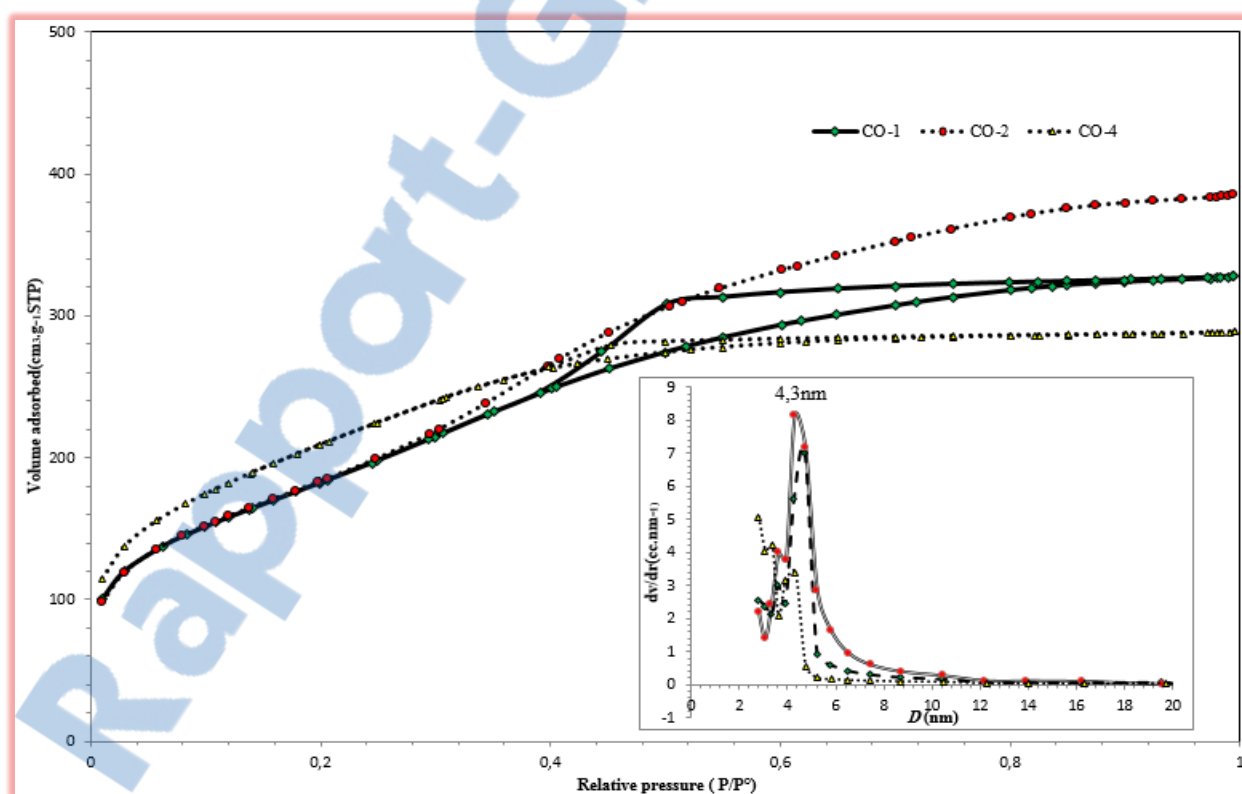


Figure II.12: Isothermes d'adsorption-désorption des échantillons. En encadré : Distribution poreuse selon la méthode BJH (branche de désorption).

II.3. Microscopie électronique (MEB/MET)

Les techniques de microscopie électronique sont des méthodes de caractérisation directe des matériaux mésoporeux à la différence des techniques précédemment présentées qui nécessitent une exploitation des données. La morphologie des particules de silice mésoporeuses ainsi que leur état de surface sont obtenus par microscopie électronique à balayage alors que la microscopie électronique en transmission permet une observation en volume du matériau.

II.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique permet de visualiser directement la morphologie des particules. Elle consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons de très haute énergie. L'interaction entre les électrons et le matériau conduit à l'émission d'électrons rétrodiffusés, de rayons X ainsi que d'électrons secondaires. Ces derniers sont de faible énergie et proviennent des régions superficielles de l'échantillon, ils sont donc sensibles à la topographie du matériau. Ces électrons sont envoyés vers un détecteur qui transmet le signal à un écran dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'échantillon. Le contraste de l'image traduit le relief de l'échantillon. Ces électrons secondaires permettent ainsi la reconstruction d'une image agrandie de la surface.

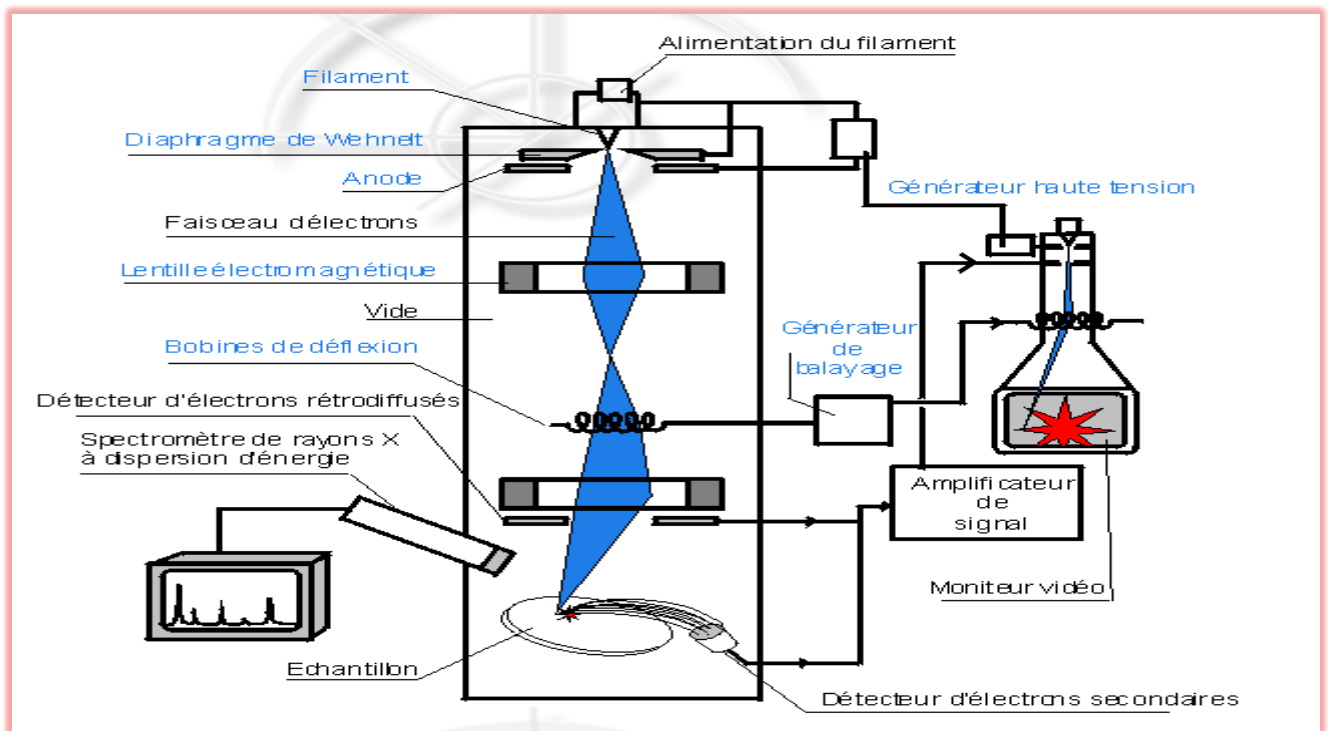


Figure II.13: Schéma de principe du MEB.

Nous donnons quelques exemples de photos de matériaux mésoporeux obtenus à partir de tensioactifs non ioniques de type Brij®58/TEOS

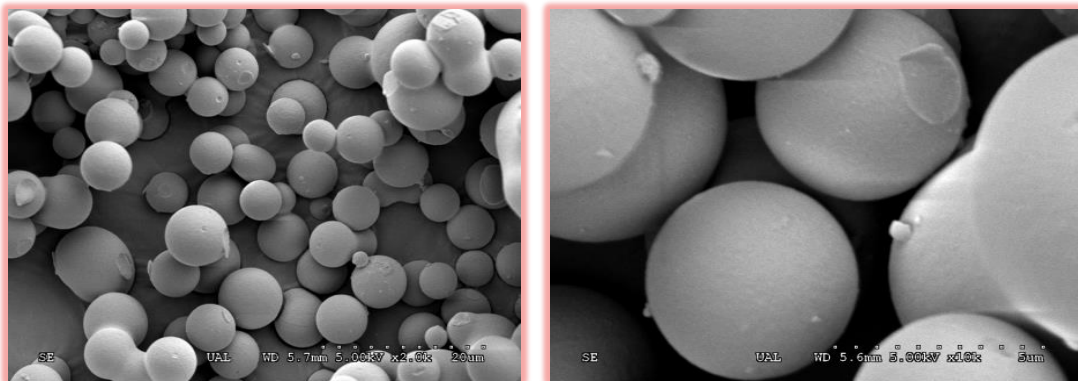


Figure II.14 : photos MEB d'échantillon obtenu à partir du couple TEOS/Brij®58.

II.3.2. Microscopie électronique à transmission (MET)

La MET est une technique très puissante et souple, capable de caractériser la structure interne d'une grande variété de matériaux. Cette caractérisation inclut non seulement la prise d'images de la microstructure, mais également l'identification des éléments présents par diffraction d'électron ou techniques spectroscopiques d'analyse chimique couplées.

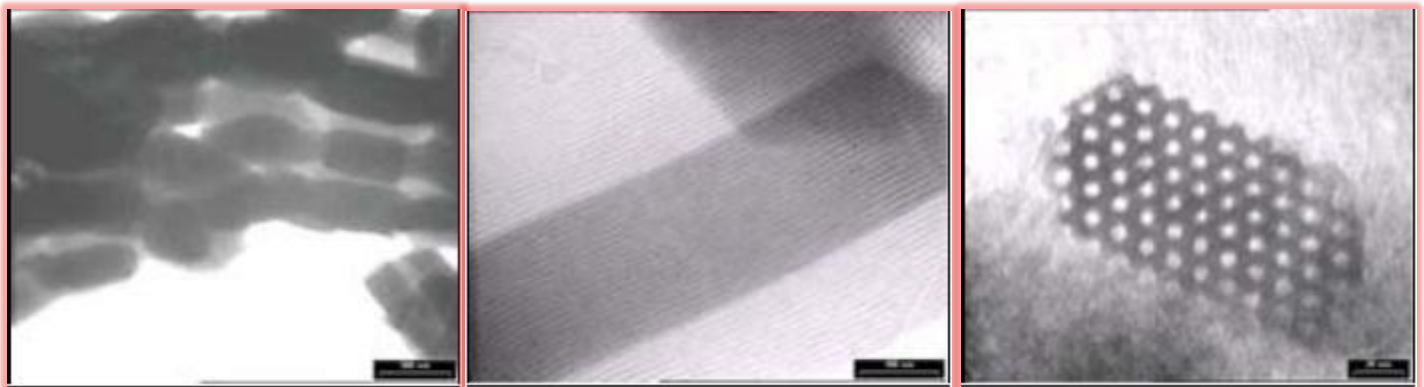


Figure II.15 : Trois clichés de MET de matériaux type SBA-15, a) structure en grains de riz, b) coupe longitudinale et c) coupe transversale.

Dans son principe, cette technique ressemble à la microscopie optique en lumière directe. Le faisceau d'électron est émis par un canon à électrons et focalisé sur l'échantillon à l'aide de lentilles électromagnétiques. Ces électrons possèdent une énergie telle qu'ils traversent de part en part l'échantillon qui ne doit pas excéder quelques centaines de couches atomiques (moins de 300 nm) d'épaisseur. La préparation est dite plus ou moins dense aux électrons. L'image se forme derrière la

préparation sur un écran fluorescent. Des détecteurs de rayons X et des filtres d'énergie dans le dispositif livrent des réponses spécifiques qui rendent possible la microanalyse chimique.

Pour les matériaux SBA-15 ou MCM-41, les micrographies obtenues montrent très rarement une coupe perpendiculaire aux pores ou il serait alors possible d'observer directement l'organisation hexagonale (figure II.15.c). Ceci est dû à la forme en grain de riz de quelques micromètres des particules (figure II.15.a). En général, à cause de cette anisotropie de forme les particules se déposent suivant le grand axe parallèle à la grille d'analyse ne permettant l'observation que d'une alternance de bandes claires et sombres (les clichés de MET en figure II.15.b). Les parties claires correspondent à une zone de plus faible densité électronique que les parties sombres.

Chenite et al [1] a prouvé que ces lignes parallèles équidistantes observées sur les clichés sont bien liées à la répétition hexagonale entre les tubules. La structure en nid d'abeilles est suffisamment régulière pour donner des franges dans la projection. Cependant, l'analyse exacte de la taille des pores et de l'épaisseur des murs est très difficile, et impossible sans simulation additionnelle. En effet, il faut toujours avoir à l'esprit qu'il s'agit d'une observation en transmission et que l'image vue est une superposition de plusieurs rangées de pores.

Conclusion

Il est indispensable pour étudier et comprendre un matériau de le caractériser à l'aide des techniques de caractérisation appropriées, chacune d'elle permet l'obtention d'une information particulière. Ainsi, la bonne connaissance de ces techniques confère aux scientifiques et aux industriels la possibilité d'élaborer des matériaux aux propriétés et aux performances voulues.

Références bibliographiques

- [1]: S. Schacht, M. Janicke, A. Chenite and F. Schüth, Modeling X-ray patterns and TEM images of MCM-41, *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, 22(485-493).
- [2]: R. Jenkins, R. L. Snyder, Introduction to X-ray powder diffractometry, *Chemical Analysis*, 1996, 138.
- [3]: F. Thibault-Starzyk, Les matériaux micro et mésoporeux –caractérisation-EDP, *Sciences*, 2004.
- [4]: D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson, B.F. Chmelka et G.D. Stucky, *Science*, 1998, 279 (548).
- [5] : K. szczodrowski, B. Prélot, S. Lantenois, J. Zajac, M. Lindheimer, D. Jones, A. Julbe, A.V. D., *Microporous and Mesoporous Materials* 2008, (110-111).
- [6]: S. Brunauer, P.H. Emmet and E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, 1938 **60**(309).
- [7]: F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing, Adsorption by powders and porous solids -Principle, methodology and applications, San Diego: Academic Press, 1999.
- [8]: P.H. Emmet, S. Brunauer, *J. Am. Chem. Soc.* 59, 1937, 1553.
- [10]: Barrett, E.P., L.G. Joyner, and P. Halenda, *Journal of the American Chemical Society*, 1951, 73 (373).
- [11]: Halsey, G.D., *Advanced Catalysis*, 1952, 4 (263).
- [12]: Harkins, W.D. and G. Jura, *Journal of the American Chemical Society*, 1944, 66(1362).
- [13]: Galarneau, A., et al., Micelle-templated silicates as a test bed for methods of mesopore size evaluation, *Microporous and mesoporous materials*, 1999.27(297-308).
- [14]: A. Sayari, M. Kark, M. Jaroniec. I.L. Moudrakouski, *Adv. Mater* 10, (1998), 1376.
- [15]: A. Sayari, Y. Yang, M. Kruk, M. Jaroniec; *Phys. Chem.B*, 103, (1999), 3651.
- [16]: Broekhoff, J.C.P. and J.H. De Boer, Studies on pore systems in catalysts – XIII, Pore distributions from the desorption branch of a nitrogen sorption isotherm in the case of cylindrical pores, *Journal of Catalysis*, 1968. 10 (377-390).

CHAPITRE III

PREPARATION DES PHASES SILICIQUES MESOPOREUSES

Introduction

Dans le but de préparer des silices mésoporeuses nous avons disposé, comme source organique, des molécules tensioactives non ioniques copolymères de formule générale : $C_nH_{2n+1} - (EO)_x$ commercialisées sous le nom de : IGEPAL[®] CO-890 (n=15 ; x=40) ; IGEPAL[®] CO-990 (n=15 ; x=100) ; Brij[®]35 (n=12 ; x=23) ; Brij[®]58 (n=16 ; x=20) ; Brij[®]78 (n=18 ; x=20) et Brij[®]98 (n=18 ; x=20). Pour bon nombre de synthèses, la source de silice est le tétraéthylortosilicate (TEOS) ou la silice fumée. La préparation de ces matériaux a été menée selon des protocoles différents.

Le choix d'utiliser de ce type de tensioactifs est qu'ils sont non toxiques, biodégradables et peu chers alors que la bibliographie ne mentionne aucune étude sur leur utilisation dans la synthèse de matériaux siliciques pour le cas de CO-890 et CO-990, qui se distinguent par une longue chaîne hydrophile EO_x (x=40 et 100) et un groupement alcane hydrophobe susceptible donc de former des micelles en milieu acide. Il y a également la présence d'un groupement phényle entre les deux branches ce qui laisse prévoir une stabilité thermodynamique plus accrue.

Toutes ces remarques nous ont convaincu d'explorer la synthèse de solides poreux en choisissant également deux sources de silice : le TEOS (tétraéthylorthosilicate) et la silice fumée. Si le premier est couramment utilisé dans la synthèse de nombreux matériaux mésoporeux, la deuxième est peu citée dans l'élaboration de ces matériaux.

Le protocole de synthèse est également important et décide beaucoup sur la texture poreuse des échantillons obtenus ; les paramètres de synthèse influent sur les caractéristiques texturales du matériau. C'est pourquoi nous avons testé certaines voies de synthèse dans cette étude.

III.1. Réactifs et composition massique du gel de synthèse

Nous donnons les formules chimiques des réactifs engagés dans nos synthèses. Le tableau III.1 rend compte des propriétés physico-chimiques des composés chimiques utilisés dans un procédé hydrothermal et dans des conditions douces.

Tableau III.1 : Propriétés physico-chimiques des molécules tensioactives

	Formule chimique	M (g/mole)	Point d'ébullition	HBL
CO-990	$C_{15}H_{23}(OC_2H_4)_{100}OH$	4625.72	57-58°C	19
CO-890	$C_{15}H_{23}(OC_2H_4)_{40}OH$	1982.45	100°C	17
Brij® 35	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_{23}OH$	1199.56	>149°C	16
Brij® 58	$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_{20}OH$	1123.5	>149°C	15.7
Brij® 78	$C_{18}H_{37}(OC_2H_4)_{20}OH$	1151.57	>149°C	15.3
Brij® 98	$C_{18}H_{35}(OC_2H_4)_{20}OH$	1149.53	>150°C	15

La différence entre ces formules chimiques tient d'abord au nombre de motifs de la chaîne oxyéthylénique EO hydrophile : 100 motifs EO pour molécule CO-990 et 40 motifs pour CO-890. Ensuite, la chaîne hydrophobe constituée d'un radical alkyl (C_9H_{19-}) pour ces deux tensioactifs. Enfin, les deux molécules contiennent toutes les deux un noyau aromatique entre les deux chaînes ce qui donne une stabilité plus accrue pour de telles molécules.

La notation HBL signifie balance hydrophile-hydrophobe de la molécule tensioactive et qui est le rapport de la masse de la partie hydrophile sur celui de la branche hydrophobe. Nous avons signifié la valeur de chacun des tensioactifs utilisés ; ce rapport est donné par ordre décroissant comme indiqué dans le tableau III.1

Le milieu de synthèse de départ comprend donc une source organique formée par le tensioactif et une source minérale qui est la silice. Nous utilisons deux types de silice : Le tétraéthylorthosilicate (TEOS, 97%, Aldrich) et la silice fumée (\emptyset des particules 0.007μ , 99.8 %, Aldrich).

Toutes les synthèses sont menées en milieu acide avec l'acide chlorhydrique HCl (37,5 %) ou l'acide sulfurique H_2SO_4 dilué et en présence d'eau déminéralisée pour bon nombre d'échantillons issus de la synthèse.

Nous donnons dans le tableau III.2, l'ensemble des conditions de synthèses que nous avons choisi pour la préparation des échantillons purement siliciques. Tous les échantillons fraîchement

Préparés à l'ambiante ou à 40°C sont portés au four à la température entre 80- 100 °C et ce pour une durée de synthèse allant de 24 à 72 heures.

A travers ces synthèses, nous avons voulu comprendre l'effet des conditions de préparation, à savoir le rôle des quantités utilisées des réactifs, l'acidité du milieu de synthèse, l'effet de la température de préparation, etc... Il est clair que les effets peuvent être synergiques ou au contraire annihilatrices entre eux ; nous essayons à chaque fois de démontrer la corrélation entre les propriétés texturales des produits obtenus et la préparation choisie.

Tableau III.2 : Paramètres de synthèse des mélanges réactionnels.

Désignation	Silice	Tensioactif	Acide	Eau	Agitation	Chauffe
CO-1	4.5g TEOS	1g CO-890	60g HCl	15g H ₂ O	(30°C, 40°C) - 24h	100°C- 48h
CO-2	4.5g TEOS	1g CO-890	60g HCl	15g H ₂ O	(30°C, 40°C) - 24h	100°C- 72h
CO-3	4.5g TEOS	2g CO-890	60g H ₂ SO ₄	15g H ₂ O	(30°C, 40°C) - 24h	100°C- 48h
Br-1	4.5g TEOS	1g Brij [®] 35	60g HCl	15g H ₂ O	(30°C, 40°C) - 24h	80°C- 48h
Br-2	4.5g TEOS	2g Brij [®] 35	120g H ₂ SO ₄	30g H ₂ O	(30°C, 40°C) - 24h	80°C- 48h
Br-3	9g TEOS	2g Brij [®] 98	120g HCl	30g H ₂ O	(30°C, 40°C) - 24h	80°C- 48h
Br-4	9g TEOS	2g Brij [®] 78	120g HCl	30g H ₂ O	(30°C, 40°C) - 24h	80°C- 48h
Br-5	9g TEOS	2g Brij [®] 58	120g HCl	30g H ₂ O	(30°C, 40°C) - 24h	80°C- 48h
CO-4	2.2g TEOS	1g CO-990	4.75g HCL	3.75g H ₂ O	Ambiante	100°C- 48h
CO-5	1g TEOS	0.45g CO-990	2.15g HCL	1.7g H ₂ O	Ambiante	100°C- 72h
CO-6	4.4g TEOS	2g CO-990	75ml HCL	-----	40°C	100°C- 48h
CO-7	8.5g TEOS	4.2g CO-990	60ml HCL	85ml H ₂ O	40°C	100°C- 48h
CO-8	1g TEOS	3g CO-990	5.9g HCL	19.33g H ₂ O	Ambiante	80°C- 48h
CO-9	2.93g SF	3g CO-990	5.9g HCL	19.33g H ₂ O	Ambiante	80°C- 48h
CO-11	8.8g TEOS	4g CO-990	150ml HCL	-----	40°C	100°C- 48h
CO-12	1g TEOS	5g CO-990	7.14g HCL	10.12g H ₂ O	40°C	100°C- 48h
CO-13	1g SF	0.34g CO-990	2.02g HCL	6.6g H ₂ O	Ambiante	80°C- 48h
CO-14	1g SF	0.5g CO-990	7.14ml HCL	10g H ₂ O	40°C	80°C- 48h

CO-15 (24h)	6g TEOS	3g CO-890	90ml HCl	30g H ₂ O	Ambiante - 24h	100°C- 24h
CO-15 (48h)	6g TEOS	3g CO-890	90ml HCl	30g H ₂ O	Ambiante - 24h	100°C- 48h
CO-16 (24h)	9g TEOS	4g CO-890	120ml HCl	30g H ₂ O	Ambiante - 24h	100°C- 24h
CO-16 (48h)	9g TEOS	4g CO-890	120ml HCl	30g H ₂ O	Ambiante - 24h	100°C- 48h
CO-17 (24h)	9g TEOS	6g CO-890	120ml HCl	30g H ₂ O	Ambiante - 24h	100°C- 24h
CO-17 (48h)	9g TEOS	6g CO-890	120ml HCl	30g H ₂ O	Ambiante - 24h	100°C- 48h

Nous avons procédé selon plusieurs variantes de protocole pour étudier les phases siliciques obtenues à partir du mélange réactionnel. Nous donnons les différents protocoles de synthèse que nous avons utilisée pour la préparation de nos échantillons.

- Une première série d'échantillons est issue de la synthèse suivante :



Un premier mélange est formé par une solution du tensioactif à laquelle est ajouté de l'eau et maintenue sous agitation pour permettre une dissolution totale. On y verse ensuite une quantité de solution d'acide qu'on laisse pendant 1 heure sous très forte agitation. La source de silice est enfin ajoutée au mélange en maintenant l'agitation sur une durée de 24 heures ou plus. La synthèse se déroule dans une étuve réglée à 80°C jusqu'à 100 °C .La calcination constitue la dernière étape du protocole de synthèse et se fait sous air dans un four tubulaire à 550 °C pendant 6 heures.

Les analyses de diffraction des rayons X, les mesures d'adsorption d'azote, la microscopie électronique sont effectués sur des échantillons calcinés au préalable à 550 °C sous air pendant 6 heures.

Une variante de ce premier protocole consiste à dissoudre le tensioactif dans l'eau et d'y verser la silice. Le mélange est maintenu en agitation permanente à température ambiante jusqu'à la formation d'un gel blanc. A ce mélange de la réaction, on ajoute rapidement l'acide. L'ensemble est mis sous agitation durant 24h à la température ambiante.



Après cela, le mélange obtenu est porté dans l'étuve à la température de vieillissement. Le produit final est une poudre blanche et fine qui est lavé, filtré et séché. Enfin, nous procédons à une calcination à 550C° sous air durant 20 heures.

➤ Une deuxième variante se déroule sans apport d'eau au milieu réactionnel selon le Premier protocole :



Par exemple pour l'échantillon désigné CO-6, on a pris 75 ml d'acide qu'on a versé dans un bécher contenant la solution de surfactant (2g) sous agitation à la température de 40 °C. Au bout de quelques heures, on ajoute la silice TEOS (4.4g). On fait remarquer que nous n'avons pas ajouté de l'eau dans ce mélange et que l'eau de celui-ci provient des solutions de surfactant et d'acide. Le produit obtenu est porté à l'étuve à 100 C° pendant 48 heures.

Pour le même protocole et utilisant une quantité d'eau plus importante qu'ailleurs, comme dans l'échantillon désigné CO-7 est issu du mélange obtenue par la dissolution de 0.5g IGEPAL (CO-990) dans 7.05ml Acide chlorhydrique (HCl) plus 10ml de l'eau et suivie d'une addition de 1g de source de silice (TEOS) sous agitation pendant 24 heures à température 40 C°. Le produit obtenu est porté dans une étuve à la température de cristallisation 100C°, pendant 48 heures. Le produit final est une poudre blanche qui est lavé, filtré et séché. La dernière étape de ce protocole est la calcination qui se fait pour nos produits à 550 C° sous air durant 20 heures.

➤ Un dernier protocole a été suivi pour obtenir les échantillons notés CO-4 et CO-5 pour une composition massique :



Un premier mélange noté (S1) est obtenu par la dissolution de 0.45g IGEPAL (CO-990) dans 2.15g Acide chlorhydrique (HCl) sous agitation pendant ½ heure à température ambiante.

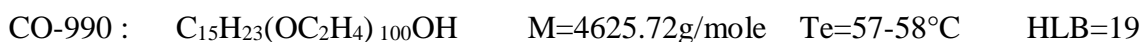
Le deuxième mélange noté (S2) est obtenu par la dissolution de 1 g de silice (TEOS) avec l'eau déminéralisé (1.7g) sous agitation pendant ½ heures à température ambiante. On verse (S2) dans (S1) sous agitation pendant 6 heures à température ambiante. Le produit obtenu est porté à l'étuve à 100 C° pendant 72 heures. Le produit final est une poudre blanche qui est lavée, filtré et séché. La dernière étape de ce protocole est la calcination qui se fait pour nos produits à 550 C° sous air durant 20 heures.

III.2. Protocoles et Résultats de synthèse

Nous allons décrire les synthèses suivies et donner les résultats sur la structure et la texture des matériaux obtenus.

III.2.1. Synthèses utilisant le tensioactif CO-990

Nous avons mené des synthèses à partir des mélanges réactionnels contenant le tensioactif CO-990 et deux types de silice : la silice fumée et le TEOS. Le tensioactif se distingue par une longue chaîne oxyéthylénique (100 segments EO) et une balance HLB élevée (HLB=19)



Nous allons présenter les résultats de ces synthèses. Par ailleurs, le rôle de l'eau est souligné à travers les synthèses en considérant un mélange réactionnel ne contenant pas d'eau au départ et lorsqu'on utilise une assez importante quantité d'eau.

III.2.1.1. Cas de la silice fumée

Les échantillons CO-9, CO-13 et CO-14 sont tous les trois obtenus à partir de CO-990 comme tensioactif et de la silice fumée. Leurs synthèses sont issues de composition massique différente et au moins deux protocoles de synthèse.

Les isothermes d'adsorption-désorption (figure III.1) adoptent une allure de type II indiquant un matériau macroporeux ; en fait, ces macropores sont des canaux inter particulaires générés par l'agglomération de la silice formant ainsi des grains de silice dispersés.

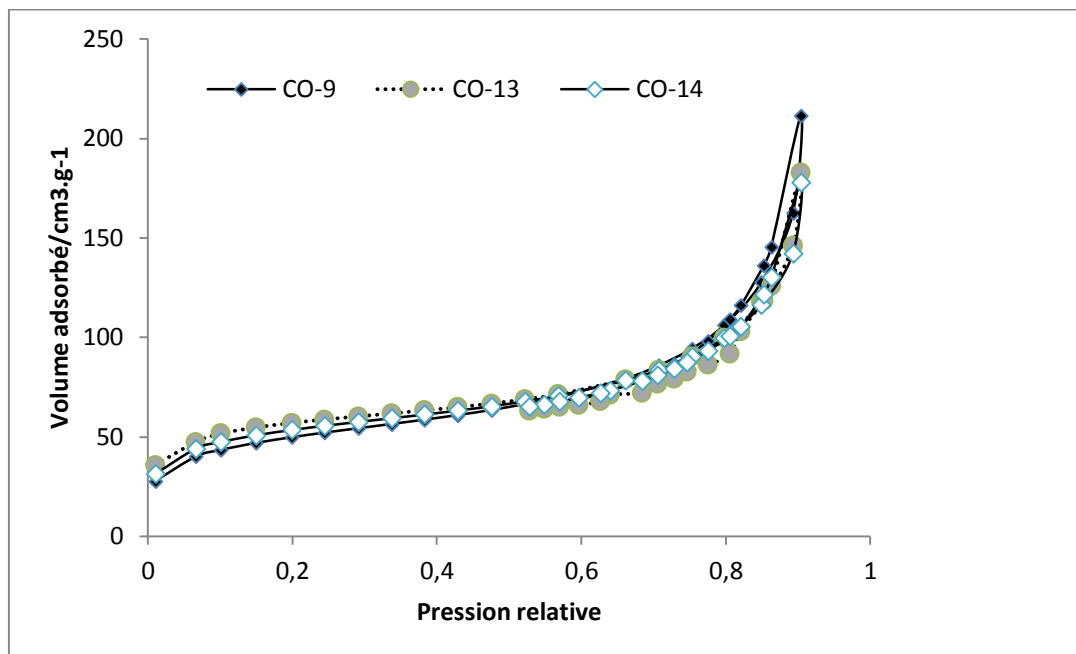


Figure III.1 : Isothermes d'adsorption-désorption des échantillons obtenus à partir de la silice fumée.

La silice fumée en milieu fortement acide ne donne pas une phase silicique se développant autour des micelles organiques ; il n'y a aucune disposition particulière de la silice comme vérifié dans les diffractogrammes de poudre (Figure III.2) où nous avons une absence totale de réflexions. Ceci indique que la synthèse ne conduit pas à des phases même désordonnées lorsqu'on utilise le couple CO-990/Silice fumée. Le milieu acide ne joue pas en faveur de la formation d'espèces silicates (tétraèdres SiO_4) qui devront se polymériser autour des micelles de CO-990.

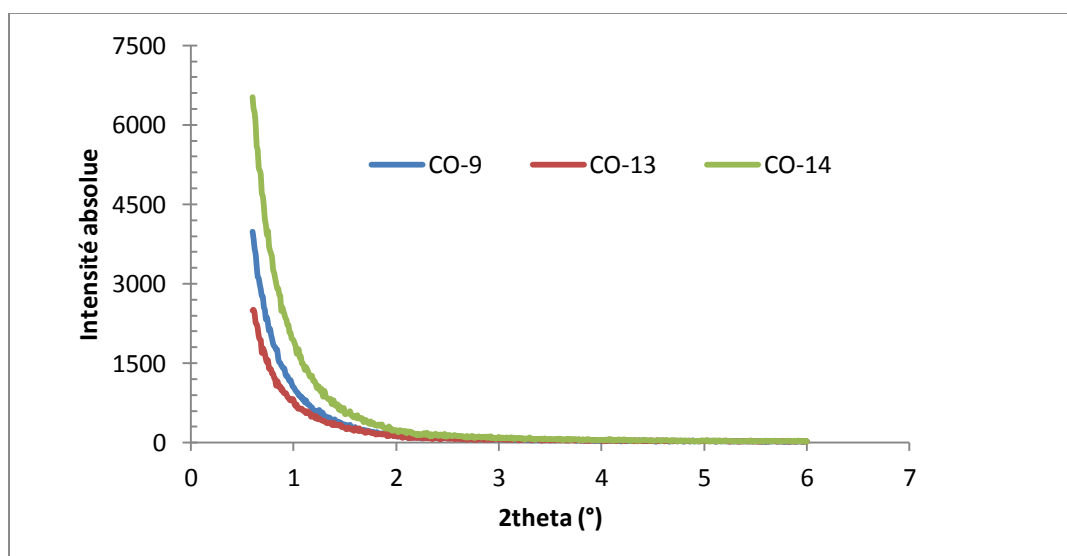


Figure III.2 : DRX des échantillons issus du couple CO-990/silice fumée.

Nous donnons les résultats des paramètres texturaux des échantillons dans le tableau III.3. Les résultats de l'adsorption font montrer une surface microporeuse valant 18 à 39% de la surface totale indiquant la présence de micropores alors que la constante C de l'équation BET présente des valeurs négatives, ce qui exclue son application.

On pense en fait à une dispersion de la silice comme le montre la figure III.3 représentant la micrographie à balayage et à transmission effectuée sur l'échantillon CO-9 ; on y voit une dispersion aléatoire de la silice.

Tableau III.3 : Paramètres texturaux des échantillons préparés à partir de la silice fumée.

Désignation	S_{BET} (m^2/g)	C_{BET}	S_{micro} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	Diamètre (\AA)
CO-9	162	-92	30	0.94	212
CO-13	174	-43	69	0.65	206
CO-14	169	-59	48	0.61	197

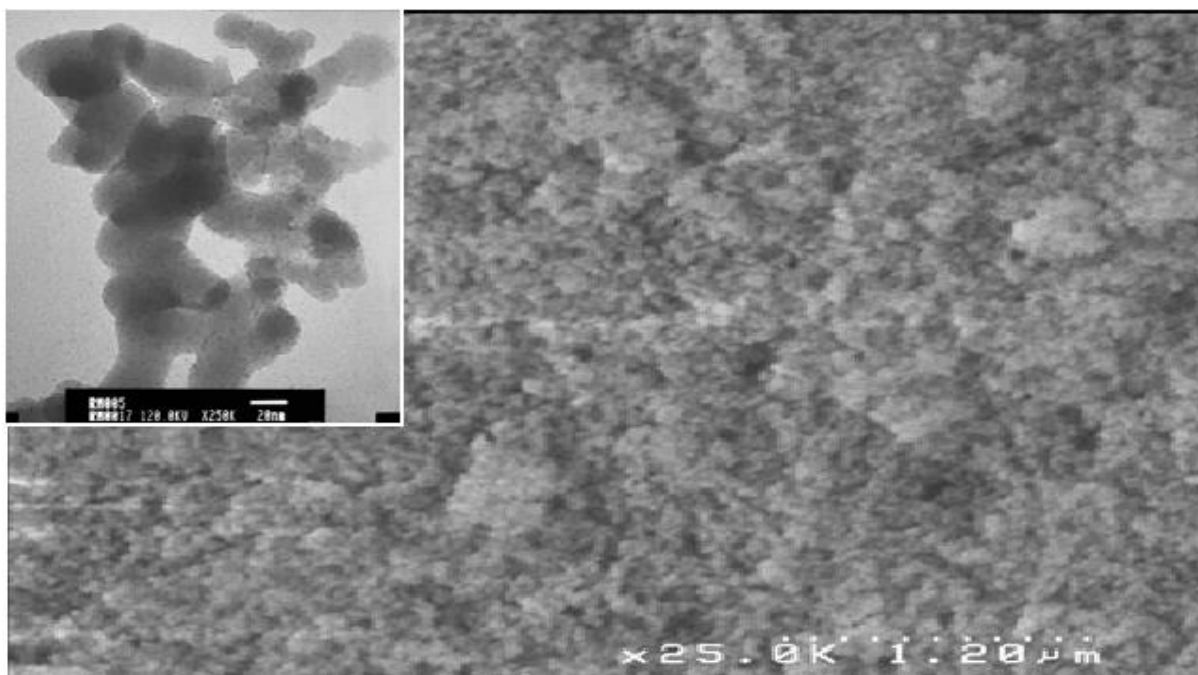


Figure III.3 : Micrographie de l'échantillon CO-9 par microscopie à balayage MEB et par transmission MET (en encadré).

III.2.1.2. Cas de TEOS sans apport d'eau

L'échantillon désigné CO-6 est obtenu selon le protocole de synthèse détaillé comme suit :, 75 ml d'acide est versé dans le bécher contenant la solution organique (2g de CO-990) sous agitation pendant 1 heure à la température de 40 °C. Au bout de quelques heures, on ajoute la silice TEOS (4.4g) par goutte à goutte et sous agitation. Ce mélange est gardé durant 20h à cette température. On signale qu'aucun ajout d'eau n'est effectué dans ce protocole et que l'eau présente dans le mélange réactionnel provient des solutions de surfactant et d'acide. Le mélange sous forme de gel est porté à l'étuve à 100 C° pendant 48 heures. Le produit final est une poudre blanche qui est lavée, filtré, séché et qui est également calciné à 550 C° sous air durant 20 heures.

Nous donnons les résultats par DRX (figures III-4-a et III-4-b) ; La structure est très peu ordonnée puisque la ou les réflexions sont peu accentuées et difficilement visibles sur le spectre de poudre. C'est donc une phase silicique très peu ordonnée et la polymérisation de la silice autour des micelles du tensioactif n'adopte aucune symétrie cubique ou hexagonale comme dans bon nombre de silice mésoporeuse ; cependant, la phase amorphe, caractéristique des solides poreux à parois amorphes, est bien réelle lorsqu'on regarde le spectre pour des valeurs très grandes des angles. Cette bosse qui apparaît vers $2\theta = 23^\circ$ est spécifique donc aux phases siliciques amorphes rencontrées dans beaucoup de solides mésoporeux siliciques.

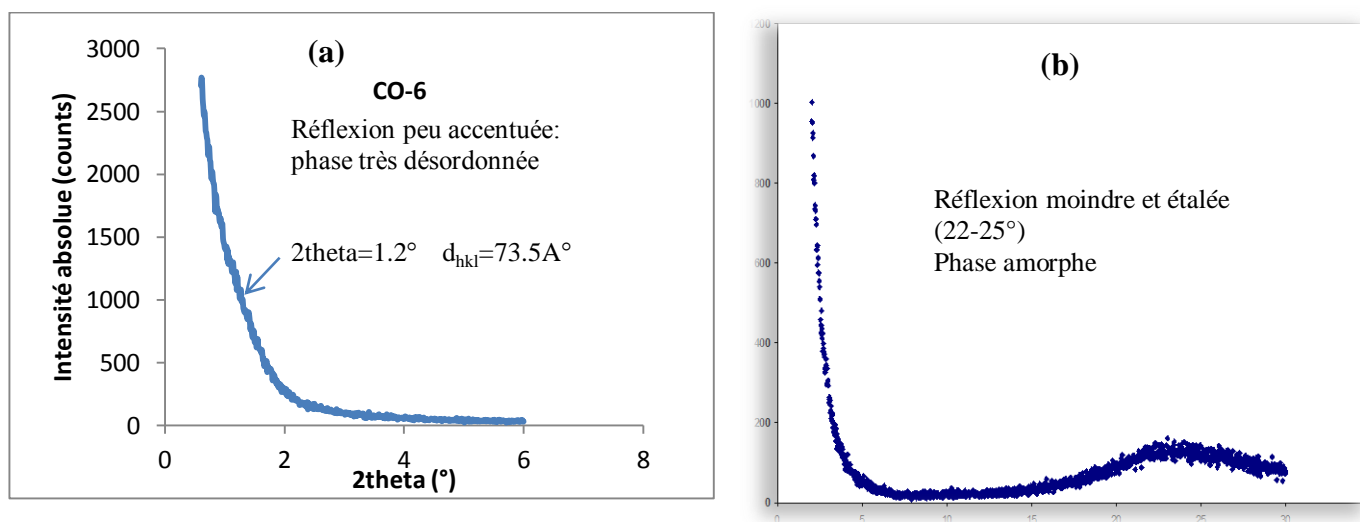


Figure III.4 : Diffraction RX de l'échantillon CO-6 aux petits angles (a) et aux grands angles (b)

La figure III.5 représente l'isotherme d'adsorption-désorption qui a l'allure du type IV caractéristique des solides mésoporeux avec une boucle d'hystérèse de type H2 indiquant des pores étroits à leurs extrémités. Les paramètres texturaux montrent une surface S_{BET} égale $466 \text{ m}^2/\text{g}$ avec $315 \text{ m}^2/\text{g}$ comme surface totale des pores dont $67 \text{ m}^2/\text{g}$ relative à une surface microporeuse.

Le volume poreux V_p est égal $0.32 \text{ cm}^3/\text{g}$ et le diamètre moyen est de l'ordre de 42 \AA . Ces valeurs montrent qu'une phase silicique contenant des mésopores s'est développée par polymérisation des espèces silicates autour des micelles formées par les molécules tensioactives du composé CO-990.

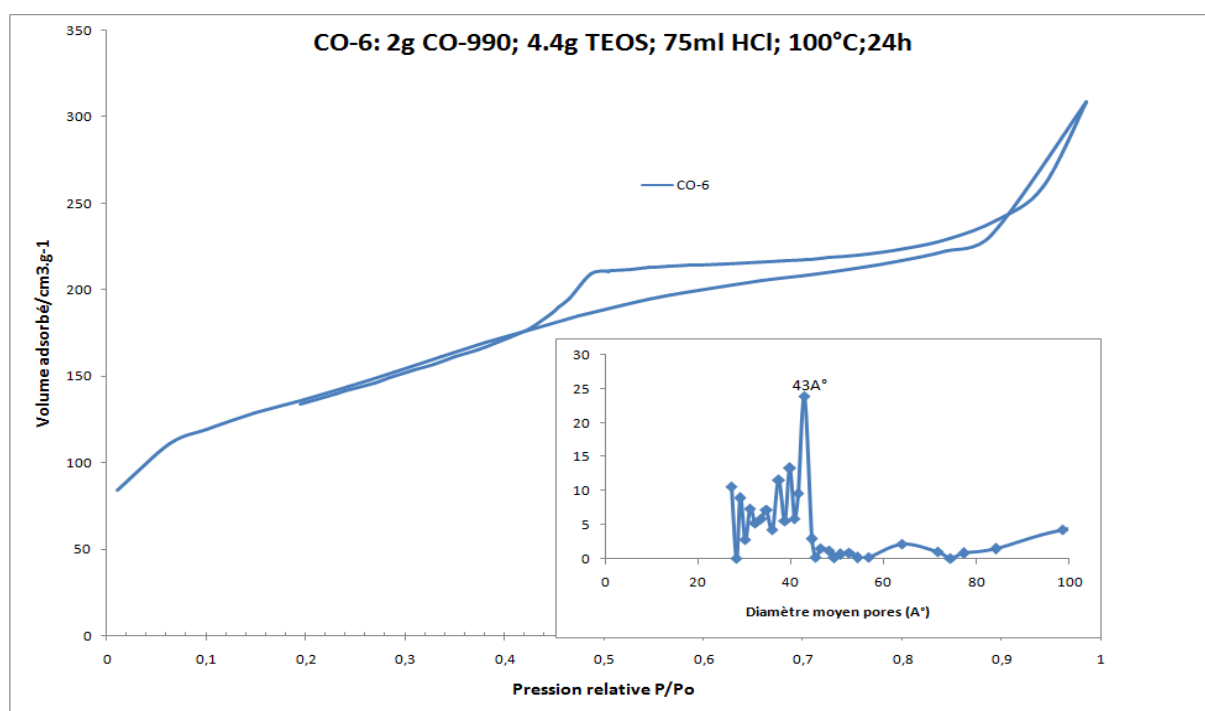


Figure III.5 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote obtenue sur l'échantillon CO-6 ; En encadré : Distribution poreuse PSD indiquant le diamètre moyen des pores.

La même composition massique mais avec un volume d'acide deux fois plus grand a été préparée selon le même protocole que celui de l'échantillon CO-6 a conduit à une texture poreuse différente comme le montre la figure III.6 représentant l'isotherme d'adsorption de l'échantillon désigné CO-11. L'allure de l'isotherme diffère du type IV où les quantités adsorbées sont beaucoup plus importantes pression relative proche de 1.

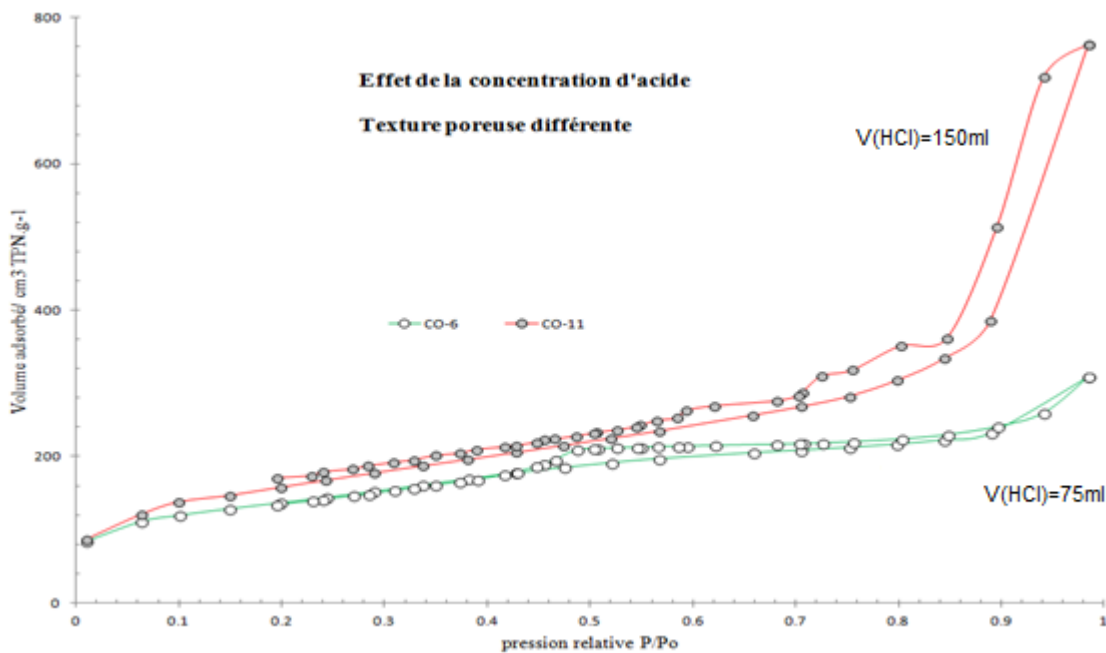


Figure III.6 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote obtenue sur les échantillons CO-6 et CO-11.

III.2.1.3. Synthèse avec beaucoup d'eau

En adoptant le même protocole, nous avons choisi la composition suivante du mélange réactionnel :



Le produit issu de cette synthèse est désigné CO-7. Ce mélange se distingue de celui de CO-11 par moins d'acide (60 ml au lieu de 150ml; toutes proportions de TEOS et de CO-990 étant presque égales) et beaucoup plus d'eau (85ml).

Dans la figure III.7 qui représente la DRX de l'échantillon, on peut observer l'apparition d'une réflexion à $2\theta = 0.70$ moyennement intense, suivie d'une autre étalée vers 2θ compris entre 2.25° et 3° . On observe également un épaulement derrière le premier pic. Ces réflexions sont caractéristiques d'une phase silicique peu ordonnée selon une disposition cubique tridimensionnelle. Les espèces silicates se polymérisent autour des micelles sans adopter un arrangement particulier et ne concernent pas toute la silice présente dans le mélange, au regard de l'intensité moyenne des réflexions obtenues sur la DRX du matériau.

On remarque que cette différence dans la symétrie dépend de plusieurs paramètres dont celui lié à la nature du tensioactif.

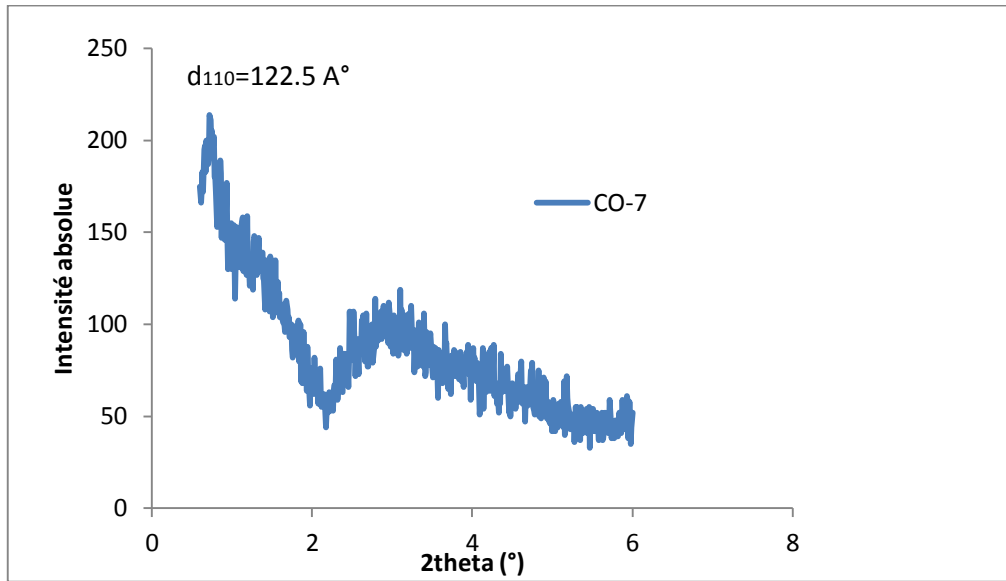


Figure III.7 : DRX de l'échantillon CO-7

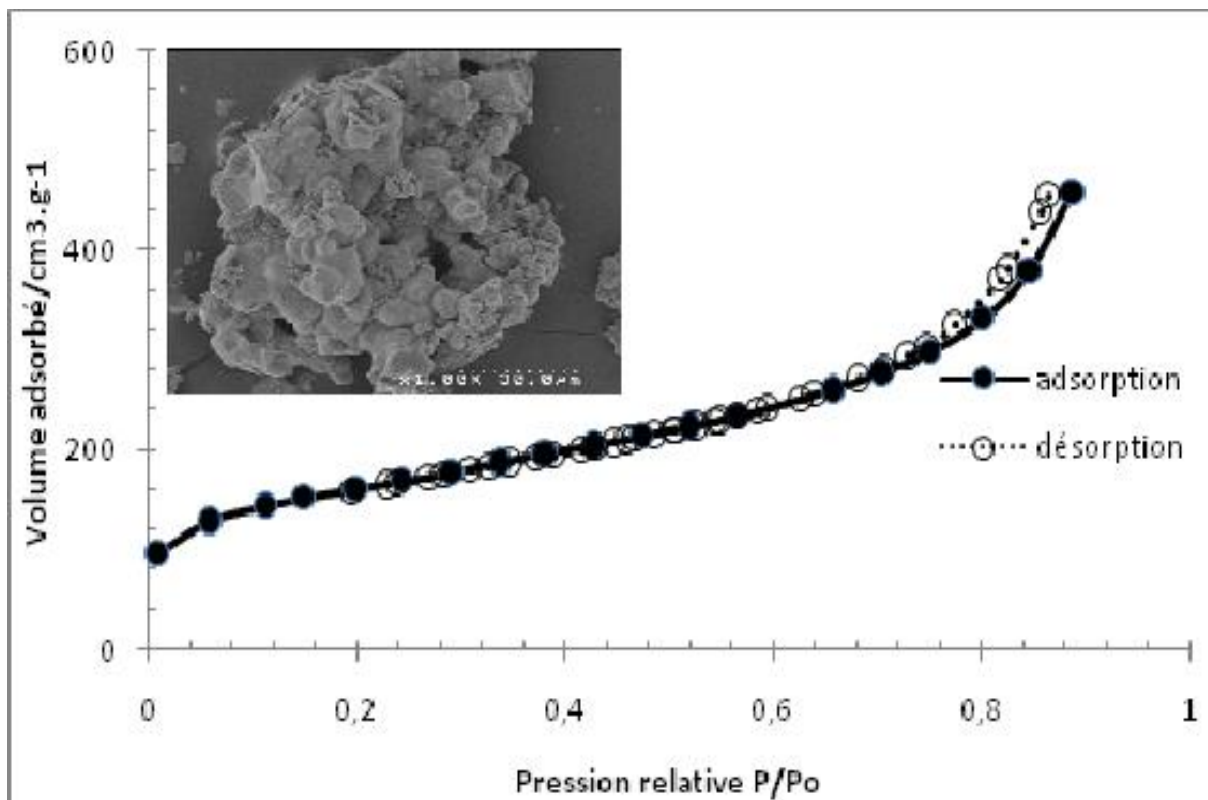


Figure III.8 : Isotherme d'adsorption-désorption de l'échantillon CO-7. En encadré : micrographie MEB

La figure III.8 représente l'isotherme d'adsorption effectuée sur l'échantillon CO-7 qui est de type II, caractéristique des solides macroporeux. Dans tout le domaine des pressions relatives, les quantités adsorbées augmentent régulièrement et la désorption est pratiquement superposée à l'adsorption. On suppose qu'il y a une dispersion de la silice au cours de la synthèse tandis que la polymérisation de la silice autour des micelles organiques s'amorce difficilement. La quantité d'eau utilisée dans ce mélange a conduit à la formation d'agrégats de silice ; cependant, des passages interparticulaires sont présents entre les grains de silice. Les paramètres texturaux indiquent que le diamètre de ces canaux interparticules est de l'ordre de 146 Å, valeur qui peut correspondre au diamètre moyen des pores et donc une méso porosité du matériau CO-7, sauf que l'allure de l'isotherme ne le confirme pas.

Nous donnons dans le tableau III.4, les rapports molaires des échantillons préparés à partir du couple CO-990/TEOS ainsi que les résultats des mesures d'adsorption d'azote à 77K.

Tableau III.4 : Paramètres texturaux des échantillons obtenus à partir du couple CO-990/TEOS en fonction des rapports molaires des réactifs

	CO990/TEOS	CO990/acide	CO990/eau	S _{BET} (m ² /g)	V _P (cm ³ /g)	Ø (Å)
CO-4	0.019	7.1 10 ⁻⁴	10.3 10 ⁻⁴	441(00)	1.06	90.6
CO-5	0.020	44.6 10 ⁻⁴	10.3 10 ⁻⁴	489 (54)	1.26	104.7
CO-6	0.020	4.81 10 ⁻⁴	*****	466 (67)	0.33	41.5
CO-7	0.022	12.6 10 ⁻⁴	1.92 10 ⁻⁴	541 (54)	1.86	157.0
CO-8	0.135	108.6 10 ⁻⁴	3.73 10 ⁻⁴	516 (47)	0.98	95.1
CO-11	0.020	4.81 10 ⁻⁴	*****	543 (22)	1.06	99.9
CO-12	0.022	12.6 10 ⁻⁴	1.93 10 ⁻⁴	523 (70)	1.32	104.0

III.2.1.4. Effet de la concentration de l'acide

En considérant les échantillons d'une part, les matériaux CO-4 et CO-5 obtenus selon le protocole de synthèse noté protocole 4 et d'autre part, les échantillons CO-6 et CO-11 précédemment décrits, nous vérifions l'effet de la concentration de l'acide chlorhydrique utilisé dans le mélange réactionnel à travers les mesures d'adsorption d'azote. La figure III-9 représente l'allure des isothermes obtenues sur les deux échantillons CO-4 et CO-5 qui est presque identique en présentant les mêmes valeurs des quantités adsorbées. De même que la distribution poreuse fait apparaître des dimensions presque équivalentes représentée dans la même figure. On en conclue donc que l'effet de la concentration de l'acide est dérisoire sur la texture poreuse pour CO-4 et CO-5 ; chose tout à fait différente pour CO-6 et CO-11 dont les isothermes sont représentés dans la figure III-6 et dont nous avons observé une différence dans leur allure et donc une influence avérée de la concentration d'acide utilisée dans la synthèse de ces derniers échantillons.

Il s'agit dans ce cas de discussion, du protocole de synthèse qui peut expliquer cette ambiguïté de l'effet de la concentration : en regardant le type de protocole, on s'aperçoit que l'acide est utilisé dans le bécher contenant uniquement la silice dans le cas des matériaux CO-4 et CO-5 avant d'être versée dans celui contenant l'eau et le tensioactif.

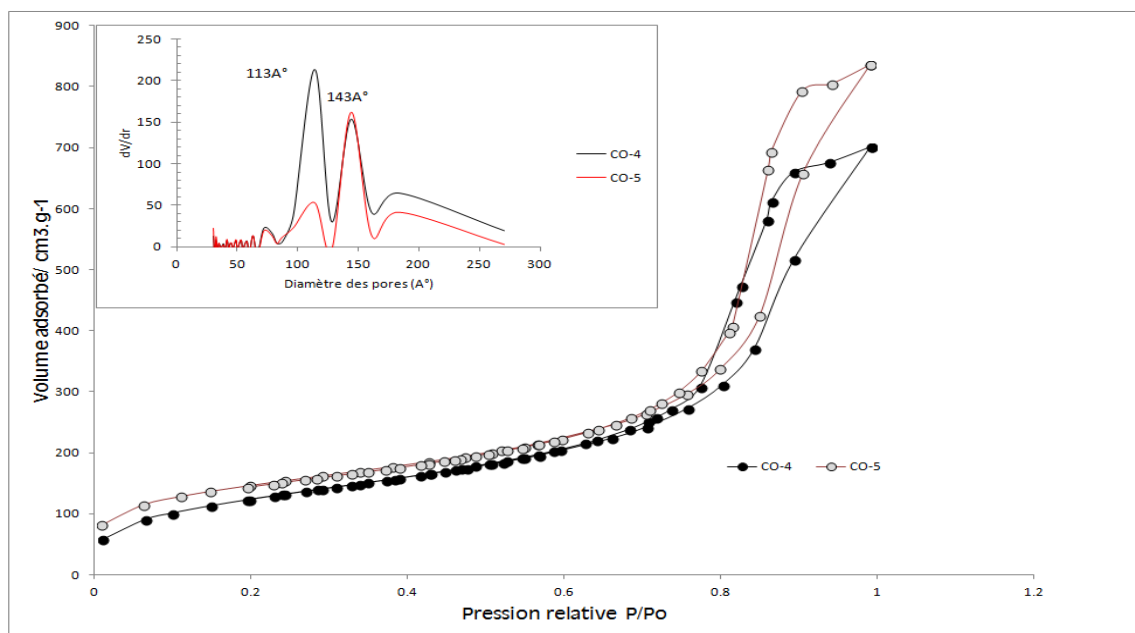
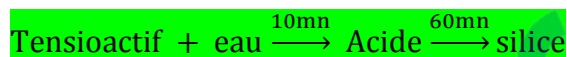


Figure III.9 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote 77K obtenue sur les échantillons CO-4 et CO-5

III.2.2. Synthèses utilisant le tensioactif type CO-890

III.2.2.1. Protocole de synthèse

La synthèse pour l'ensemble des échantillons est menée comme suit :



La molécule du tensioactif CO-890 a pour formule chimique ; elle se distingue par un segment de 40 entités d'oxyéthylène : $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{-C}_6\text{H}_3\text{-}(\text{EO})_{40}\text{-OH}$ ($M = 1982.45 \text{ g/mole}$; $\text{HBL} = 17$)

Un premier mélange est formé une solution du tensioactif à laquelle est ajouté de l'eau et maintenue sous agitation. On y verse ensuite une quantité de solution d'acide qu'on laisse pendant 1 heure sous très forte agitation. La source de silice est enfin ajoutée au mélange en maintenant l'agitation sur une durée de 24 heures ou plus. La synthèse se déroule dans une étuve réglée à 100°C . La calcination constitue la dernière étape du protocole de synthèse et se fait sous air dans un four tubulaire à 550°C pendant 6 heures.

Les analyses de diffraction X, les mesures d'adsorption d'azote, la microscopie électronique sont effectués sur des échantillons calcinés au préalable à 550°C sous air pendant 6 heures.

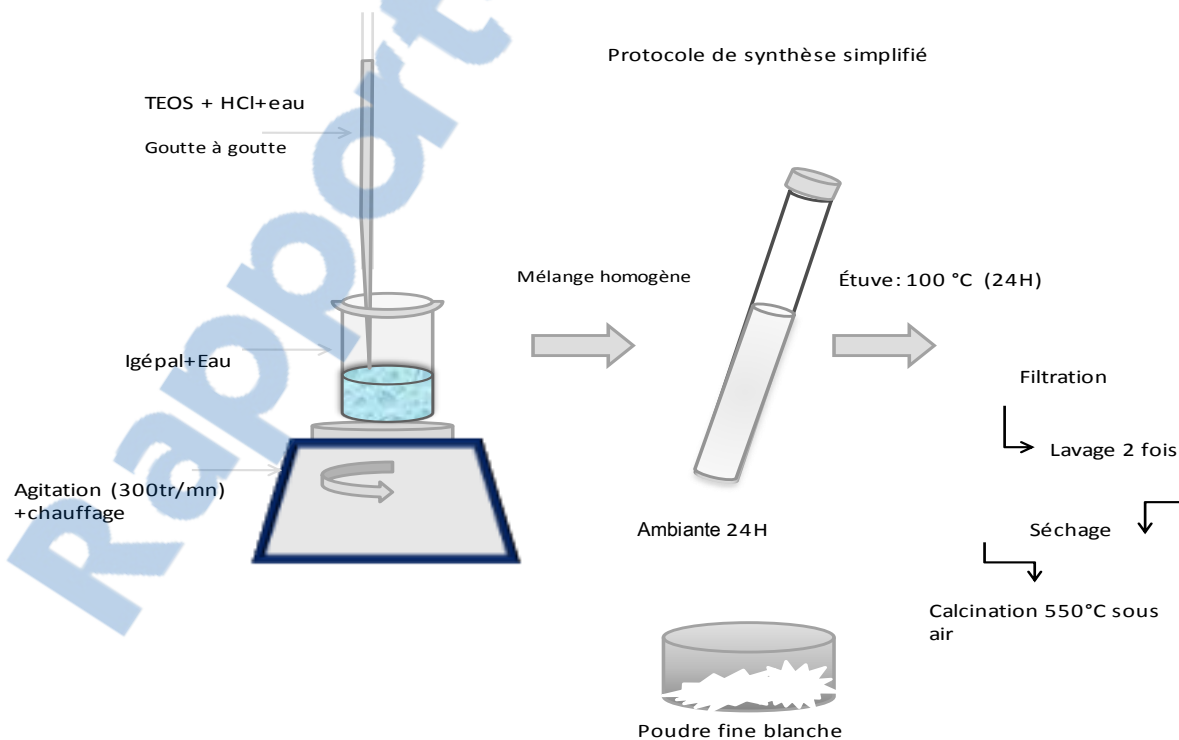


Figure III.10 : Protocole de préparation de phases solides siliciques texture mésoporeuse.

L'adoption de ce protocole fait suite à de nombreuses synthèses que nous avons menées dans un travail précédent au laboratoire de chimie des matériaux. Dans les travaux de thèses de Benzine (Université Oran 2009, thèse de Magister) et de Z. ABID (Université Oran 2009, thèse de Magister), plusieurs variantes de ce protocole ont été utilisées. Il nous a été donné de constater, que celui que nous nous proposons de suivre, est celui qui permet d'utiliser des ratios de tensioactif et de silice les plus faibles et qui conduit à des phases méso-poreuse. Bien entendu, les quantités utilisées sont déterminantes quant à la qualité du produit final mais également le pH du milieu réactionnel ainsi que la durée de synthèse [1,2]. Dans ces travaux, tout comme ceux de Ryoo et *al*, nous avons noté l'intérêt de travailler en milieu fortement acide lorsque la source de silice utilisée est le TEOS, il nous a paru également utile de voir l'effet de la durée de la synthèse sur les propriétés texturales du matériau obtenu [3].

Une première série de trois échantillons désignés par les notations CO-1, CO-2 et CO-3 a fixé les quantités de CO-890 à 1 et 2 g. Tous les autres constituants du mélange réactionnel sont identiques en termes de masse. On a varié la durée de vieillissement à 100°C de 48 à 72h pour les deux premiers échantillons d'une part, et la concentration de l'acide chlorhydrique utilisé 1M à 2M d'autre part. Le tableau III-5 donne le mélange réactionnel choisi et les paramètres physiques de la synthèse concernant ces trois échantillons.

Tableau III.5 : Composition massique des échantillons préparés selon ce protocole.

Désignation	Composition
CO-1	1g CO890 - 15g H ₂ O – 60g HCl – 4.5g TEOS- 100°C- 48h-1N.
CO-2	1g CO890 - 15g H ₂ O – 60g HCl – 4.5g TEOS- 100°C- 72h-1N.
CO-3	2g CO890 - 15g H ₂ O – 60g H ₂ SO ₄ – 4.5g TEOS- 100°C- 48h-1N.

Beaucoup de synthèses utilisant différents tensioactifs non ioniques, comme utilisés dans la préparation sol-gel des matériaux de type MSU-X [1,4], laissent voir une disposition lamellaire qui évolue vers un arrangement cubique peu ordonné de la phase silicique ; ceci est caractérisé, dans le spectre DRX, par une seule réflexion plus ou moins large située dans le domaine des petits angles (0.5-3°). Parfois, une disposition hexagonale bidimensionnelle est obtenue en fonction de la nature du tensioactif. Dans les figures III-11 à III-13, représentant les spectres obtenus sur les échantillons CO-1, 2 et 3 respectivement de composition différente, la diffraction fait apparaître une large réflexion étalée sur le domaine de 1-3° et dont l'indexation montre qu'en fait, il s'agit de trois

réflexions distinctes. Le calcul par la formule de Bragg a permis d'attribuer les indices (100), (110) et (111) à ces trois réflexions et s'indexant facilement dans une disposition cubique de la silicique avec la symétrie $Fm\bar{3}m$ telle que décrite dans de nombreux travaux [2,3]. La nature de la réflexion suggère que la méso structure silicique est très peu ordonnée.

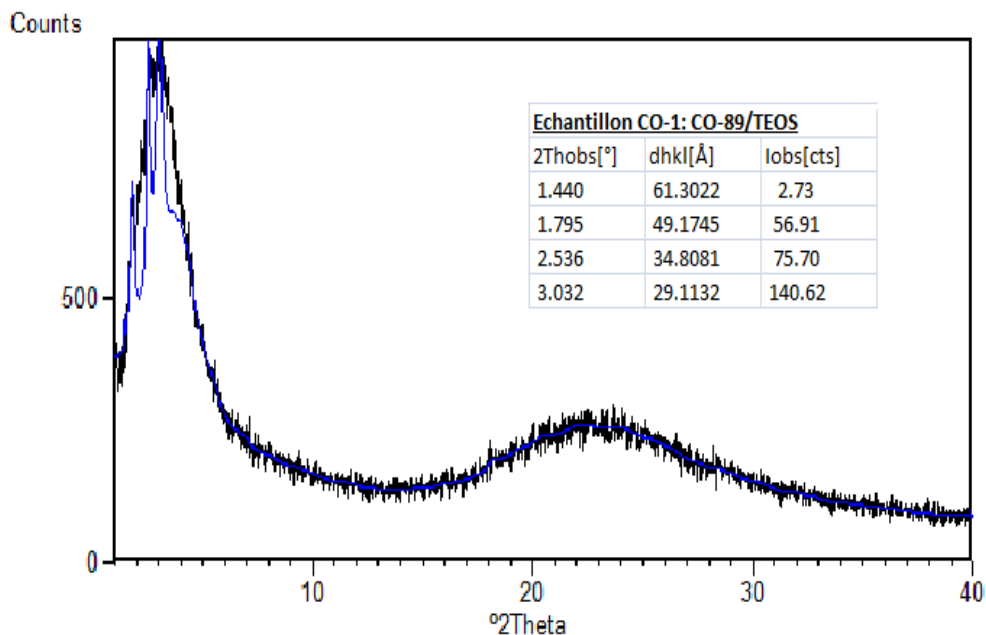


Figure III.11 : Spectre DRX de l'échantillon issu du couple CO-890/TEOS (CO-1).

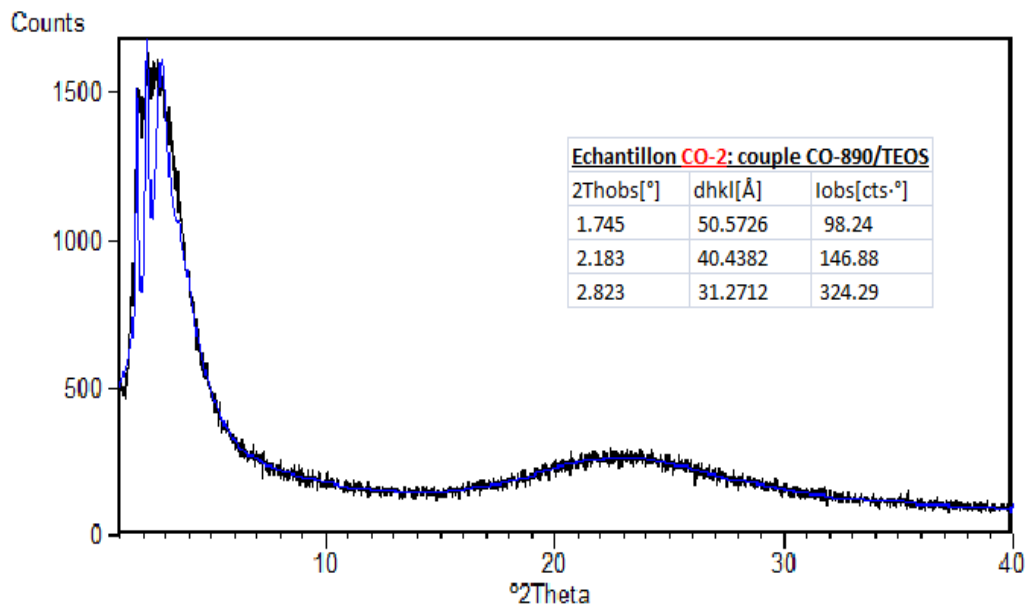


Figure III.12 : Spectre DRX de l'échantillon issu du couple CO-890/TEOS (CO-2).

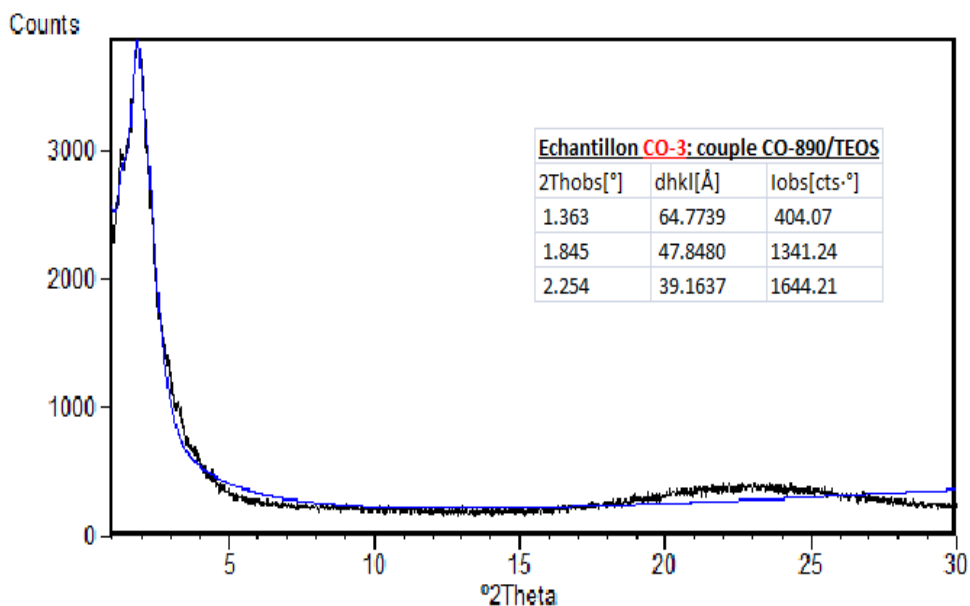


Figure III.13 : Spectre DRX de l'échantillon issu du couple CO-890/TEOS (CO-3).

Nous confirmons ces résultats en observant la morphologie des cristallites de l'échantillon CO-2 par microscopie à balayage. La figure III-14 montre que les particules de silice sont disposés les unes aux autres dans les trois directions, de dimension presque uniforme (0.5µm) et arborant une symétrie cubique écornée aux sommets. De même que dans cet échantillon SUM-15, les pores sont disposés aléatoirement en forme de trou de ver « wormhole ». Cette disposition habituellement décrite comme caractéristique comme un assemblage de petits cubes de silice traversés par des mésopores [5-6].

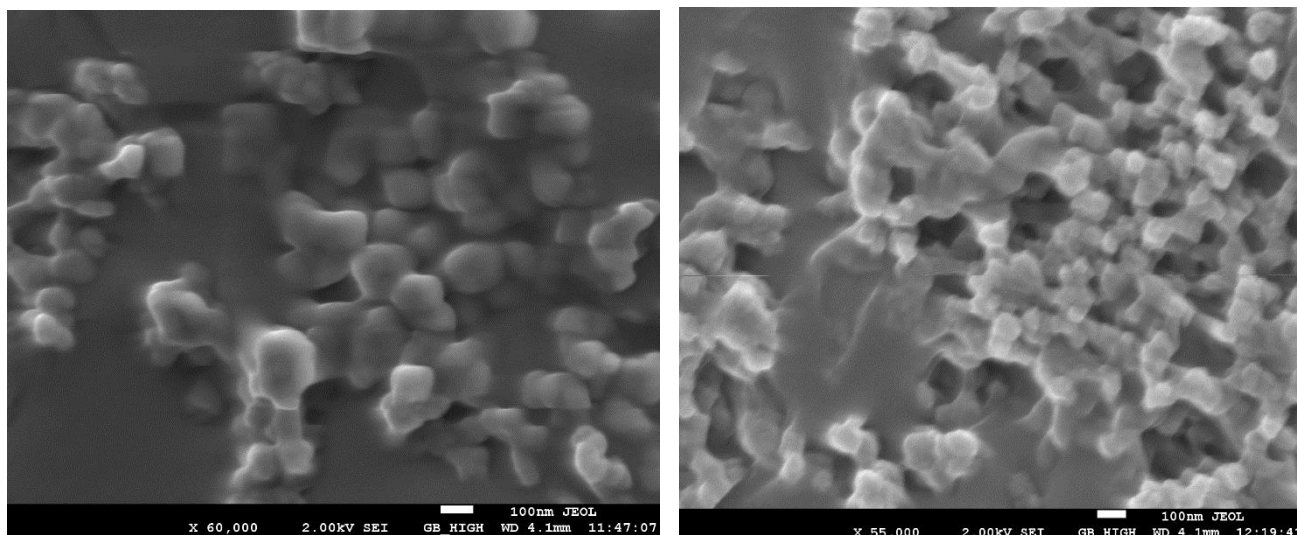


Figure III.14 : Clichés de microscopie MEB pris sur l'échantillon CO-2 selon différents grossissements.

La figure III-15 montre des isothermes d'adsorption-désorption de type IV avec une hystérese de type H1 indiquant la présence de pores uniformes et ouverts à leurs extrémités. Les courbes sont presque superposables et la distribution poreuse selon la méthode BJH conduit à un diamètre des pores sensiblement identique.

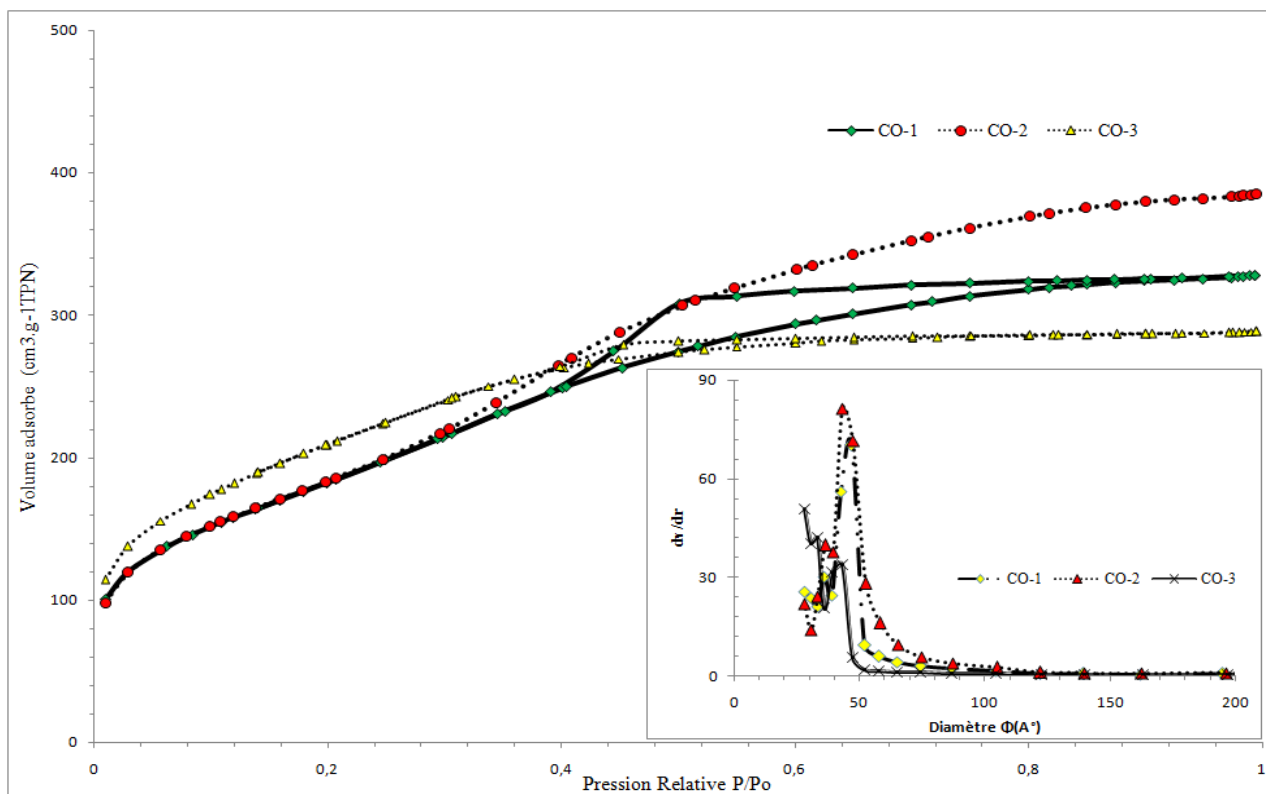


Figure III.15 : Isothermes d'adsorption-désorption sur les échantillons issus des couples CO-890/TEOS (CO-1, CO-2 et CO-3). En encadré : Distribution poreuse selon la méthode BJH appliquée sur la branche de désorption.

Le tableau III-6 regroupe les paramètres structuraux et texturaux des trois échantillons : on y observe une diminution de la distance D pore-pore lorsque le temps de vieillissement augmente et lorsque la concentration de l'acide augmente également. Le diamètre des pores étant identique dans les trois matériaux, cela donne une épaisseur de la paroi silicique qui suit la même variation, à savoir une paroi qui diminue en épaisseur. Les autres paramètres comme la surface spécifique et le volume poreux augmentent lorsque le temps de synthèse et la concentration de l'acide augmentent sauf le volume qui est inférieur si la valeur de la concentration de l'acide passe de 1M à 2M. On peut estimer que dans l'échantillon CO-3, il y a moins de pores présents (0.37 cm³/g).

Tableau III.6 : Paramètres structuraux et texturaux des échantillons issus du couple CO-890/TEOS

Désignation	Dpore-pore (Å°)	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	Ø pore (Å°)	Epaisseur Å°
CO-1	85.2	659	0.58	43	42.2
CO-2	70.4	664	0.65	43	27.4
CO-3	66.2	757	0.37	43.2	23.0

En utilisant une plus grande quantité de CO-890 (3 à 6g) dans les synthèses, tout en maintenant identique celle des autres réactifs, nous avons préparé les échantillons CO-15, CO-16 et CO-17 et dont nous rappelons la composition massique dans le tableau III-7.

Tableau III.7 : Composition massique des échantillons préparés selon ce protocole.

Désignation	Composition
CO-15	3g CO-890 + 30g H ₂ O + 90 ml HCl + 6g TEOS-100°C-24h-48h-1N
CO-16	4g CO-890 + 30g H ₂ O + 120 ml HCl + 9g TEOS-100°C-24h-48h-1N
CO-17	6g CO-890 + 30g H ₂ O + 120 ml HCl + 9g TEOS-100°C-24h-48h-1N

Le rapport molaire du tensioactif sur la silice CO-890/TEOS, vaut respectivement 0.05 ; 0.047 et 0.067 ; ce pourcentage se situe dans le domaine où la polycondensation de la silice autour des micelles formées par le tensioactif, est généralement observée. Nous avons gardé la même quantité d'eau dans les trois compositions alors que celle de l'acide nous permet de conduire nos synthèses à pH inférieur à 2.

Pour une même composition massique de départ, nous avons porté le mélange de départ au four à 100°C en divisant sa quantité, l'une sera maintenue pendant 24 heures à cette température, alors que l'autre le sera durant 48 heures.

✚ Composition de CO-15: 3g CO-890 +30g H₂O + 90ml HCl + 9gTEOS

La figure III-16 représente les spectres de diffraction des deux produits issus de la composition de CO-15 montrant la présence d'une seule réflexion située vers $2\theta=1,8-1,9^\circ$, caractéristique d'une disposition désordonnée de la matrice silicique. L'indexation du pic donne une distance pore-pore de l'ordre de 50 Å° pour les deux échantillons. Nous n'avons pas représenté le spectre DRX aux grandes angles de diffraction ; celui-ci fait apparaître une large réflexion étalée et

centrée à 23° , caractéristique des phases amorphes qu'on retrouve habituellement dans les solides mésoporeux.

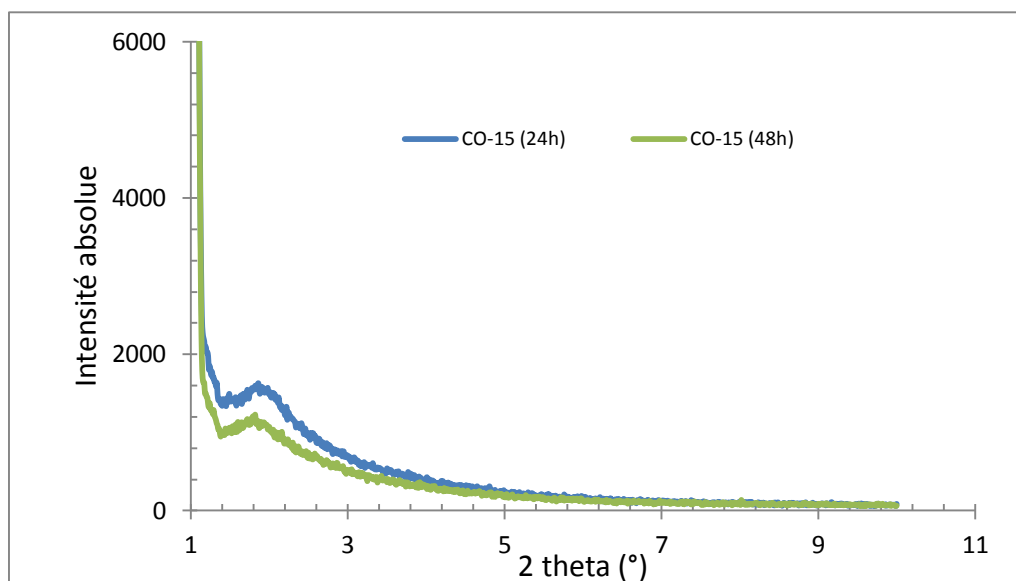


Figure III.16 : Spectre DRX de l'échantillon issu du couple CO-890/TEOS (CO-15).

Les isothermes d'adsorption d'azote effectuées sur les mêmes produits, sont représentées dans la figure III-17. Elles sont de type IV, selon la classification IUPAC, caractéristiques des matériaux mésoporeux. On y observe, pour les deux isothermes, une boucle d'hystérèse de type H1, qui se referme par une chute abrupte des quantités adsorbées vers $P/P^\circ=0.4$. On peut supposer donc que les pores sont légèrement étranglés à leurs extrémités.

Pour cette composition, et lorsque la durée de synthèse passe de 24 à 48 heures, on observe un doublement de la valeur de la surface S_{BET} (de 609 à 1307 m^2/g) ainsi que celle du volume poreux (de 0.44 à 0.88 cm^3/g); alors que la distance pore-pore reste inchangée comme d'ailleurs l'épaisseur de la paroi silicique, le diamètre moyen des pores, quant à lui, baisse légèrement et se situe à la limite des domaines microporeux et mésoporeux. On peut penser donc, que les pores sont de plus en plus nombreux lorsqu'on prolonge la synthèse à $100^\circ C$ dans la durée. Cette multiplication du nombre de pores est probablement le résultat d'interconnexions de pores qui se sont formées, aidées par la disposition en forme de « trou de ver » de ces pores.

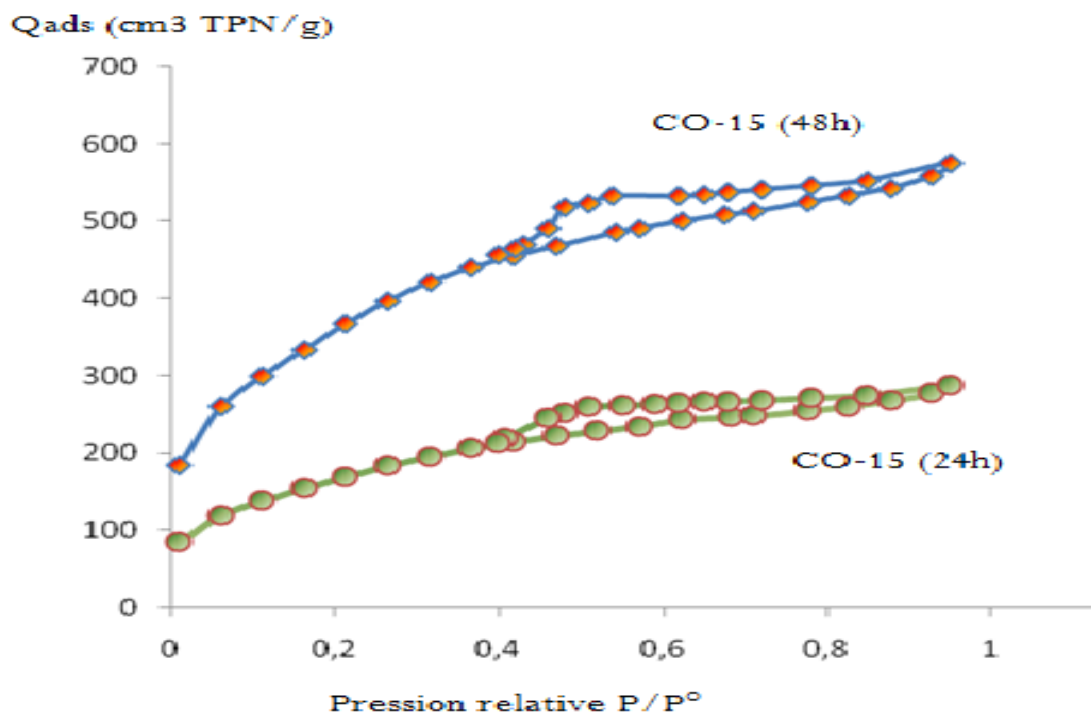


Figure III.17 : Isothermes d'adsorption-désorption des échantillons de CO-15 pour une durée de vieillissement de 24 et 48 heures.

Le tableau III-8 résume les paramètres texturaux obtenus sur ces matériaux. Une augmentation de la durée de vieillissement de 24 à 48h à la température de 100°C a permis donc l'exaltation de ces paramètres notamment la surface et le volume poreux.

L'épaisseur de la charpente silicique, relativement élevée (autour de 22 Å) et qui n'a pas ou peu varié montre que ces interconnexions sont des passages étroits, pour la plupart microporeux, qui relie des pores de diamètre plus grand considérés comme des mésopores.

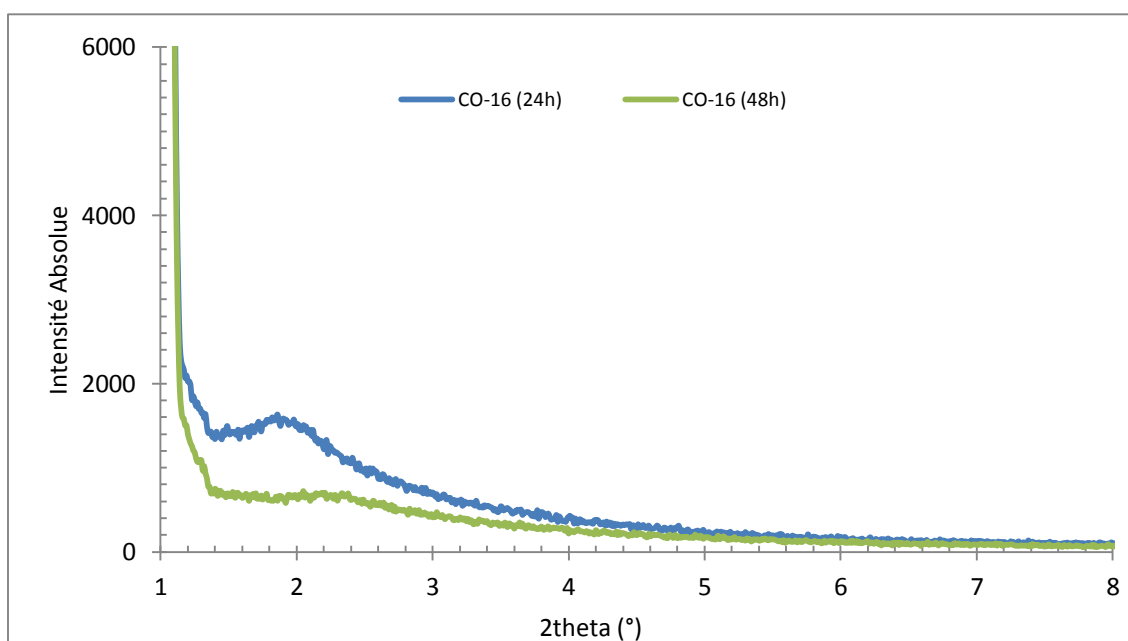
L'apparition de ces micropores explique la forte augmentation de la surface spécifique et du volume poreux. En fait, l'allure de l'isotherme de CO-15 (24h) par exemple, montre que les quantités adsorbées au-delà de $P/P^\circ=0.4$ sont très faibles par rapport à ce qui a été adsorbé avant cette valeur de la pression relative, pour laquelle on estime le volume adsorbé à la monocouche V_m . Autrement dit, la totalité des micropores sont remplis d'azote à cette pression ; au-delà, on considère que l'adsorption se poursuit uniquement dans les mésopores. Un simple calcul, à partir du volume adsorbé en fonction de la pression relative, fait ressortir un abaissement du volume des mésopores par rapport au volume microporeux (de 23 à 18%) lorsqu'on passe de 24heures à 48 heures. En tous cas, ce pourcentage montre que nos matériaux possèdent beaucoup plus de micropores que de mésopores.

Tableau III.8 : Paramètres texturaux de l'échantillon CO-15

Désignation	Dpore-pore (Å°)	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	Ø pore (Å°)	Epaisseur Å°
CO-15-24h	50.5	609	0.44	29.2	21.3
CO-15- 48h	49.7	1307	0.88	27.2	22.5

Composition de CO-16: 4g CO-890 +30g H₂O + 120ml HCl + 9gTEOS

Cette composition se distingue de la première par des quantités un peu plus grandes de TEOS, du tensioactif CO-890 et de l'acide HCl ; ce qui donne moins d'eau utilisée dans la synthèse de CO-16 respectivement obtenus au bout de 24 et 48 heures de chauffe à 100°C. Les spectres de diffractions de ces deux matériaux représentés dans la figure III.18 montrent toujours la présence d'une seule réflexion laquelle décrit une disposition cubique ; La matrice silicique adopte une disposition tridimensionnelle des espèces silicates, dans laquelle s'insèrent des canaux. L'intensité de cette réflexion est réduite fortement pour le matériau obtenu au bout de 48 heures. Cette réduction traduit une altération de la symétrie cubique.

**Figure III.18** : Spectre DRX de l'échantillon issu du couple CO-890/TEOS (CO-16).

Nous représentons, dans la figure III.19, les isothermes d'adsorption –désorption obtenue sur CO-16 (24 et 48h) qui présentent une allure de type IV très peu accentuée qu'on peut supposer proche du type I caractéristiques des solides microporeux. On remarque également que la boucle d'hystérèse est très réduite dans les deux cas. La distribution poreuse déterminée par la méthode BJH que nous avons appliqué dans le matériau CO-16 (48h) et qui est représentée dans la figure III-20 donne un diamètre de pore de l'ordre de 21 Å°, soit légèrement inférieur à la limite du domaine des solides mésoporeux. On peut supposer que presque la totalité des pores présents dans le matériau, sont de type microporeux ; ainsi, nous obtenons plus de 85% des pores sous forme microporeuse.

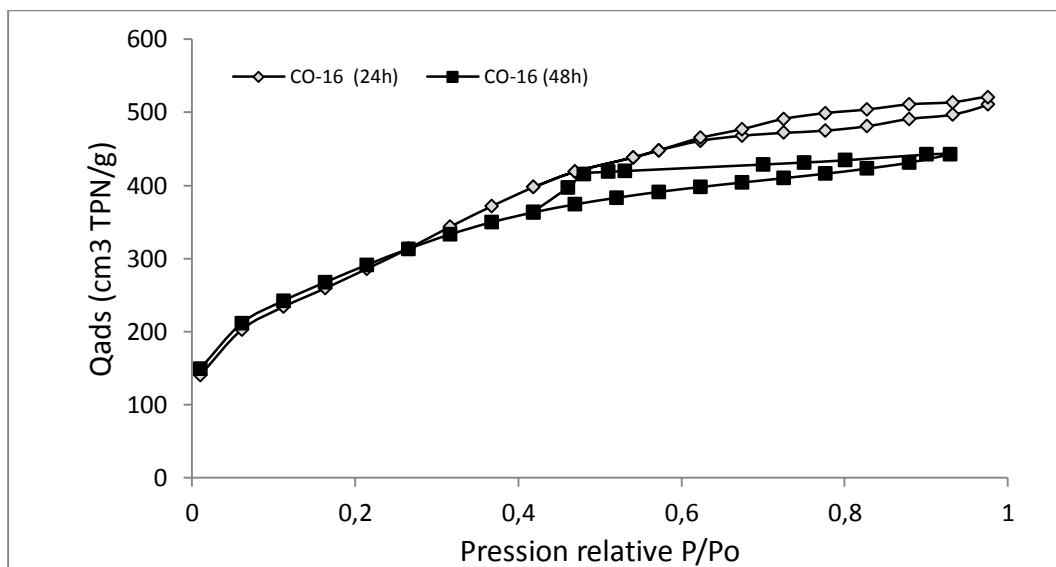


Figure III.19 : Isothermes d'adsorption-désorption des échantillons de CO-16 pour une durée de vieillissement de 24 et 48 heures.

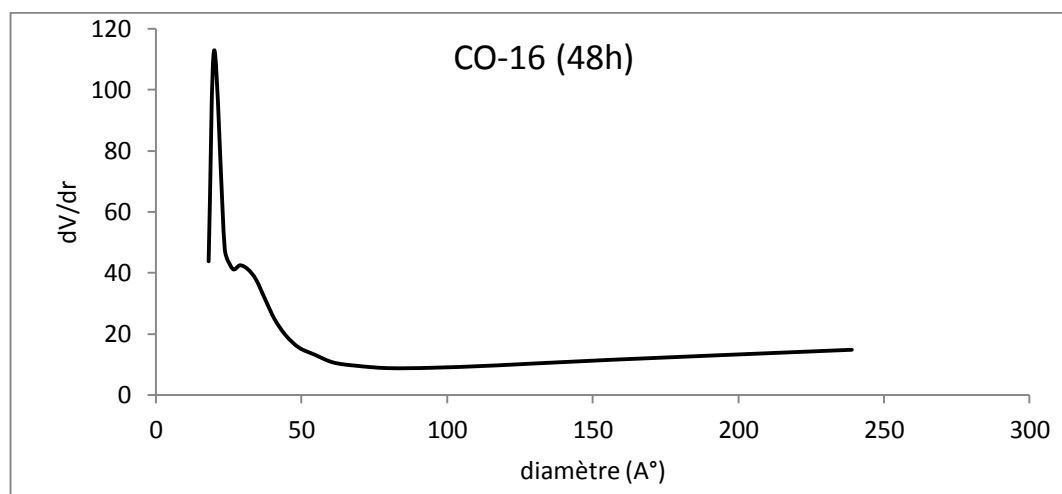


Figure III.20 : Distribution poreuse selon la branche de désorption par la méthode BJH appliquée à l'échantillon CO-16 (48h).

Le tableau III.9 regroupe les paramètres physiques issus des analyses de DRX et adsorption de l'azote à 77K.

Tableau III-9 : Paramètres texturaux de l'échantillon CO-16

Désignation	Dpore-pore (Å°)	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	Ø pore (Å°)	Epaisseur Å°
CO-16-24h	47.7	1062	1.03	38.7	09.0
CO-16- 48h	44.7	1025	0.49	27.2	25.7

Visiblement, les paramètres texturaux et structuraux des deux échantillons indiquent qu'une durée plus longue de la synthèse fait, d'une part, augmenter considérablement la paroi silicique ; elle passe de 9 à 25 Å° quand on fait augmenter la durée de synthèse, et d'autre part, réduit drastiquement le volume adsorbé. Celui-ci passe de 1.03 à 0.48 cm³/g ce qui suppose, en tenant compte que la surface spécifique est pratiquement constante, que le nombre est beaucoup plus réduit si la synthèse dure plus longtemps.

Par ailleurs, on observe que, si la distance pore-pore et la surface spécifique ne varient pas sensiblement dans les deux échantillons, il reste que le diamètre moyen des pores diminue fortement de 39 à 20 Å° respectivement pour 24 et 48h de durée de synthèse. On passe indubitablement d'une phase mésoporeuse du matériau (Ø>25Å°) à une autre entièrement microporeuse (Ø <25 Å°) selon la classification adoptée dans le cas des corps poreux, en général. Lorsqu'on regarde la branche d'adsorption pour les deux échantillons (figure III-19), on comprend que l'adsorption suit une courbe moins accentuée et presque plate ; les quantités adsorbées au-delà de P/P°= 0.4 sont nettement plus faibles que celles observées sur l'échantillon CO-16 (24h) dans le domaine des pressions élevées, domaine attribué à l'adsorption dans les pores larges du matériau.

L'augmentation de l'acidité dans le milieu réactionnel favorise, en effet, la polymérisation de la silice, comme expliqué dans de nombreux travaux [5,7], et conduit à des parois épaisses dans la matrice silicique ; ce qui est le cas pour cette composition du mélange réactionnel, mais devrait dans le même temps, soit augmenter la surface spécifique par la présence des micropores, soit la faire diminuer du fait de l'accroissement de l'épaisseur (moins de pores, par exemple). Or, cette surface, dans les deux échantillons, reste presque constante ; on peut avancer l'hypothèse, pour expliquer la disparition des mésopores au profit des micropores, que la polymérisation a plutôt affecté la surface interne de la charpente silicique que sa surface externe. En d'autres termes,

l'accroissement de la paroi silicique s'est déroulé beaucoup plus du côté des pores que de l'extérieur de sa surface.

Il reste, cependant, à comprendre que l'agent tensioactif, présent dans les pores, ait pu permettre cet accroissement au niveau du contact de sa chaîne hydrophile et des espèces silicates qui l'entourent. D'un point de vue thermodynamique, cela est possible au regard de la nature des liaisons établies entre la molécule organique du tensioactif et l'espèce minérale du silicate mais également, au regard de la morphologie de la molécule même du tensioactif.

Mais avant, donnons les résultats texturaux de la dernière composition qui diffère de la composition 3, uniquement par une masse de CO-890 égale à 6 grammes au lieu des 4 grammes pour cette dernière.

Composition de CO-17: 6g CO-890 + 30g H₂O + 120ml HCl + 9gTEOS

La DRX, pour cette composition, montre un pic fin et intense attribué à la réflexion (100) dans les deux spectres qui sont presque superposables que nous représentons dans la figure III.21. L'indexation du pic donne une distance pore-pore égale à 60Å dans le matériau CO-17 (24h) qui diminue sensiblement 44Å pour celui de CO-17 (48h).

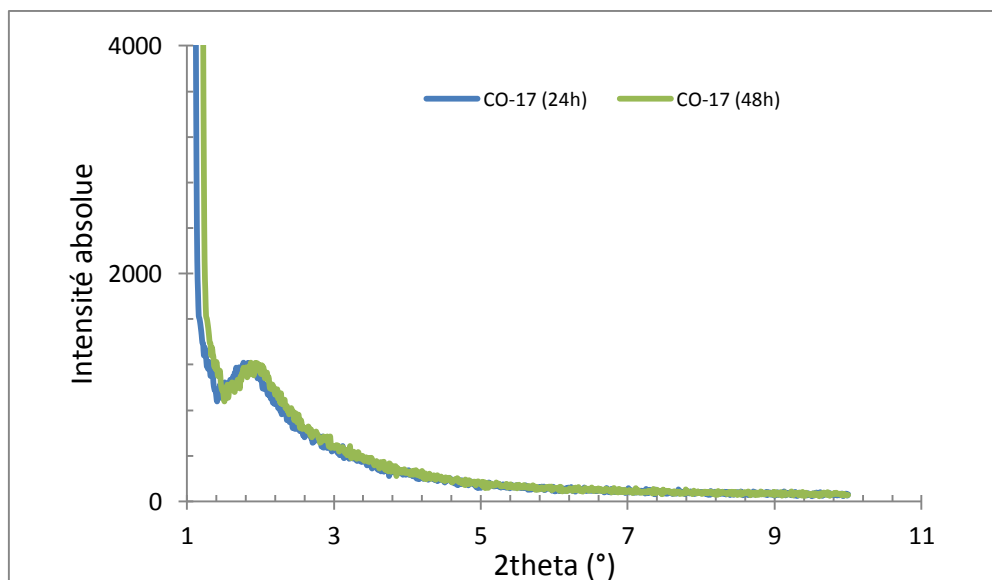


Figure III.21 : Spectre DRX des échantillons issus du couple CO-890/TEOS (CO-17) obtenus au bout de 24 et 48h de durée de vieillissement à 100°C.

La figure III.22, où sont représentées les isothermes d'adsorption d'azote, montre nettement que les quantités adsorbées sont plus élevées pour une durée de synthèse de 24h que pour 48h. En plus, l'allure des isothermes ne montrent aucune boucle d'hystérèse, signifiant une totale uniformité des pores et qui sont ouverts à leurs extrémités. A $p/p^{\circ} = 0.5$, on a pratiquement une réduction de moitié des quantités adsorbées et par conséquent, comme le montre le tableau III.10, les paramètres texturaux sont sévèrement affectés. Prolonger la durée de synthèse à 48 heures, c'est une détérioration de la matrice silicique qui se produit ; la surface BET chute de moitié, le volume poreux également alors que l'épaisseur de la paroi rétrécit de 39 à 23 Å° signe de détérioration.

On peut penser donc, que cette composition riche en tensioactif par rapport aux deux premières et, pour une durée de 24 h, conduit à un matériau strictement microporeux ($\text{Ø}=21.5\text{Å}^{\circ}$) et ayant une surface spécifique jamais mentionnée pour ce type de matériau silicique ; de même, que les pores sont limités par des parois très épaisses comparé aux matériaux de type MSU-X, préparés à partir d'un tensioactif similaire [1,2,7].

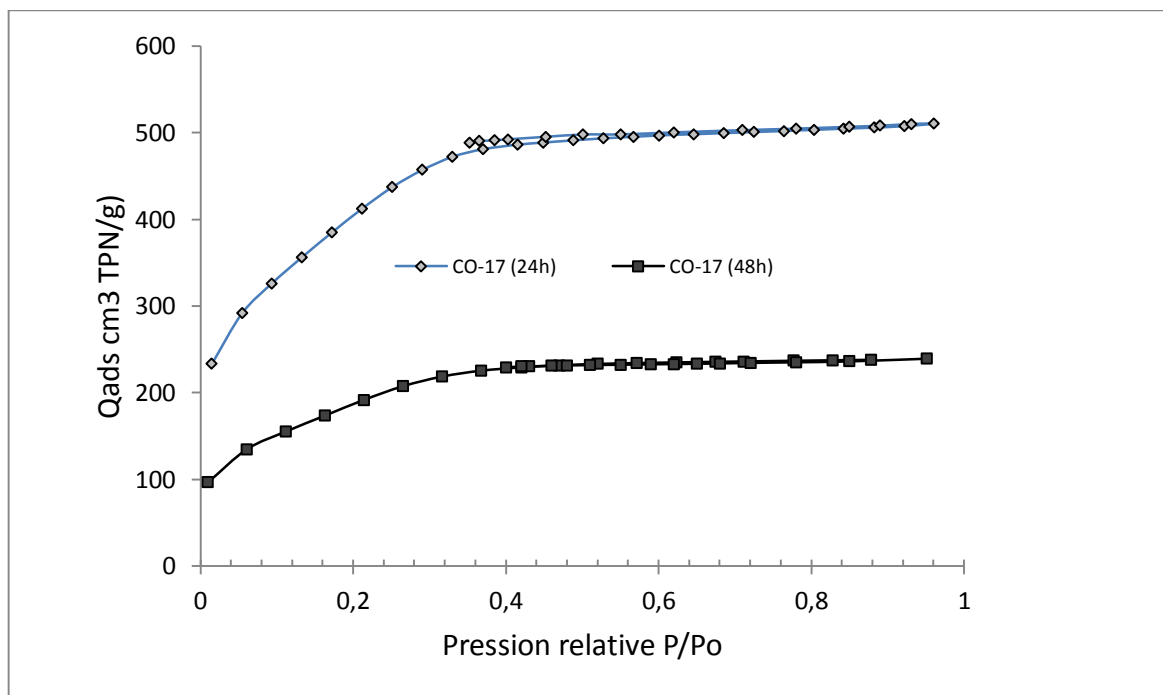


Figure III.22 : Isothermes d'adsorption-désorption des échantillons de CO-17 pour une durée de vieillissement de 24 et 48 heures.

Tableau III-10 : Paramètres texturaux de l'échantillon CO-17 (24 et 48h)

Désignation	Dpore-pore (Å°)	S _{BET} (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	Ø pore (Å°)	Epaisseur Å°
CO-17-24h	60.6	1470	0.79	21.5	39.1
CO-17- 48h	44.2	681	0.37	21.7	22.5

III.2.3. Synthèses utilisant avec les tensioactifs Brij[®]35-58-78 et 98

Un autre choix du type de molécule tensioactive est donné dans le paragraphe qui suit ; il s'agit des copolymères Cn-EOx similaires aux tensioactifs CO-990 et CO-890 et donc possèdent une chaîne hydrophobe carbonée (queue) et une chaîne hydrophile (tête) avec une HBL qui diffère d'un composé à l'autre donnée dans le tableau III.1 (cf. paragraphe III-1).

Nous donnons dans le tableau III-11 les compositions massiques choisies pour les échantillons Br-1 et Br-2 (Brij[®]35) ; Br-3 (Brij[®]98) ; Br-4 (Brij[®]78) et Br-5 (Brij[®]58).

Tableau III.11 : Compositions massiques des échantillons obtenus par les tensioactifs Brij.

Echantillons	Compositions
Br-1	1g Brij [®] 35 - 15g H ₂ O – 60g HCl – 4.5g TEOS- 80°C- 48h-1N.
Br-2	2g Brij [®] 35 - 30g H ₂ O – 120g H ₂ SO ₄ – 4.5g TEOS- 80°C- 48h-1N.
Br-3	2g Brij [®] 98 - 30g H ₂ O – 120g HCl – 9g TEOS- 80°C- 48h-1N.
Br-4	2g Brij [®] 78 - 30g H ₂ O – 120g HCl – 9g TEOS- 80°C- 48h-1N.
Br-5	2g Brij [®] 58 - 30g H ₂ O – 120g HCl – 9g TEOS- 80°C- 48h-1N

L'analyse des échantillons calcinés par DRX a donné un diffractogramme presque identique pour tous les échantillons montrant la présence d'une seule réflexion plus ou moins large située vers $2\theta=1-3^\circ$, sauf pour le spectre de l'échantillon Br-3 où il y a une deuxième réflexion vers $2\theta=4^\circ$ et moins intense. Cette analyse montre que les phases sont amorphes et caractéristiques des mésostructures siliciques plus ou moins ordonnées. L'indexation montre que le réseau peu ordonné adopte une disposition cubique pour Br-1, Br-4 et Br-5 alors qu'une disposition hexagonale plus ordonnée caractérise la phase silicique de Br-3.

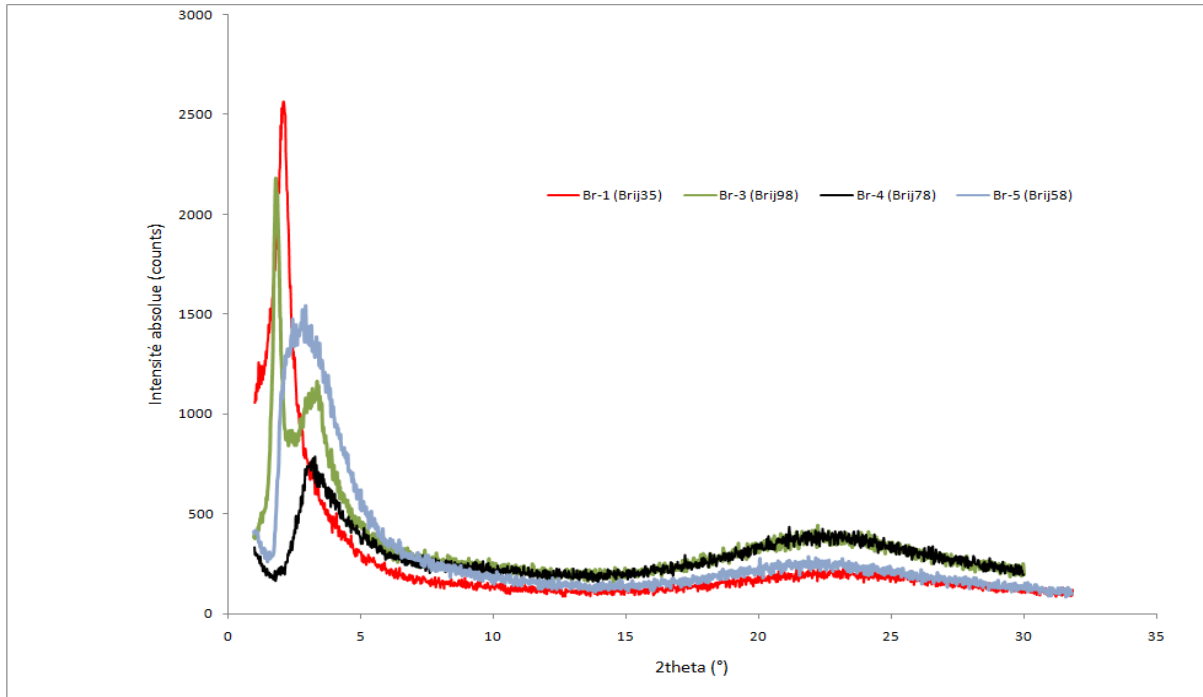


Figure III.23 : Spectres DRX obtenus sur les échantillons des Brij® 35-58-78 et 98

La microscopie électronique rend compte de la morphologie des particules de ces échantillons comme par exemple l'échantillon Br-3 qui montre des particules en forme de « pavés » aux contours bien définis et hexagonaux. Les dimensions des particules ne sont pas uniformes et nous remarquons un enchevêtrement entre elles qui peut être expliqué par une croissance des particules dépendante de la vitesse de germination.

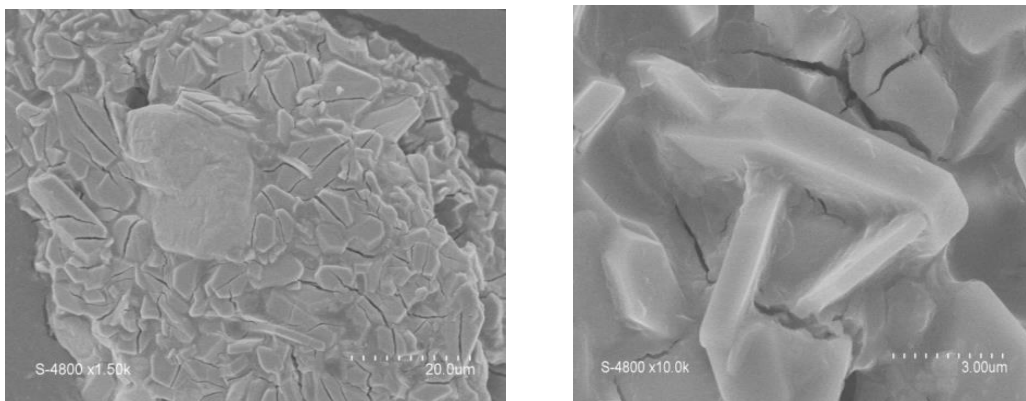


Figure III.24 : Clichés de microscopie MEB pris sur l'échantillon Br-3 selon différents grossissements.

Concernant l'échantillon Br-5, la morphologie des cristallites est sphéroïdale (figure III.25) : Les particules sont nombreuses et possèdent une dimension presque uniforme ; on pense que la cinétique de germination et de croissance des germes de silice sont totalement indépendantes. Un grossissement permet de voir la forme sphérique de la particule qui est constituée d'innombrables petits cubes de silice qui s'empilent entre eux jusqu'à former une disposition sphérique.

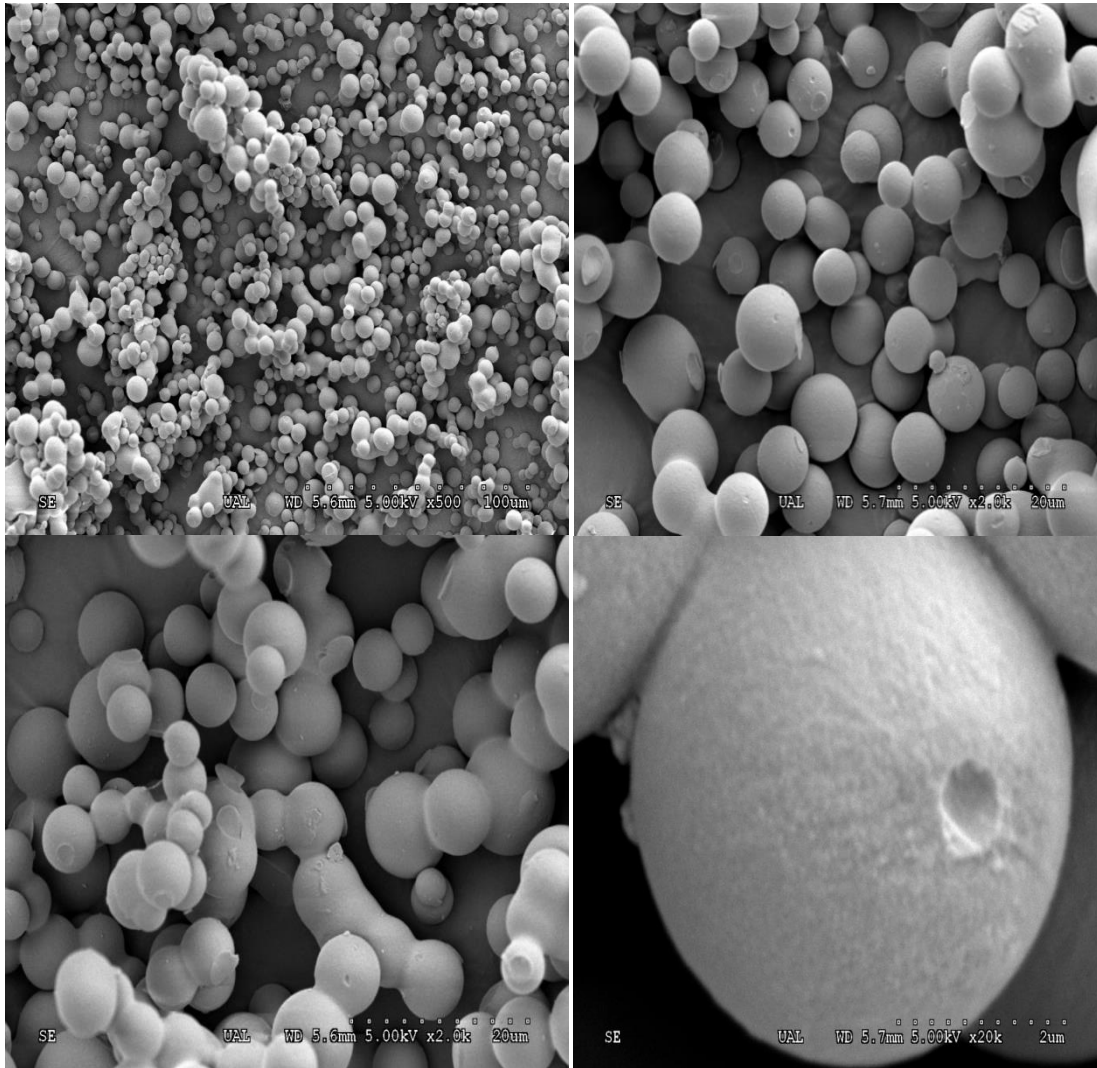


Figure III.25 : Clichés de microscopie MEB pris sur l'échantillon Br-5 selon différents grossissements.

Les mesures d'adsorption d'azote effectuées sur ces échantillons font apparaitre des isothermes d'adsorption-désorption de type IV, exclusivement caractéristiques des solides mésoporeux. Les pores sont ouverts et peu étroits à leurs extrémités comme l'indique la forme des boucles d'hystérèse de type H1 sauf peut-être pour celle de l'échantillon Br-1 qui est plus accentuée (figure III-26).

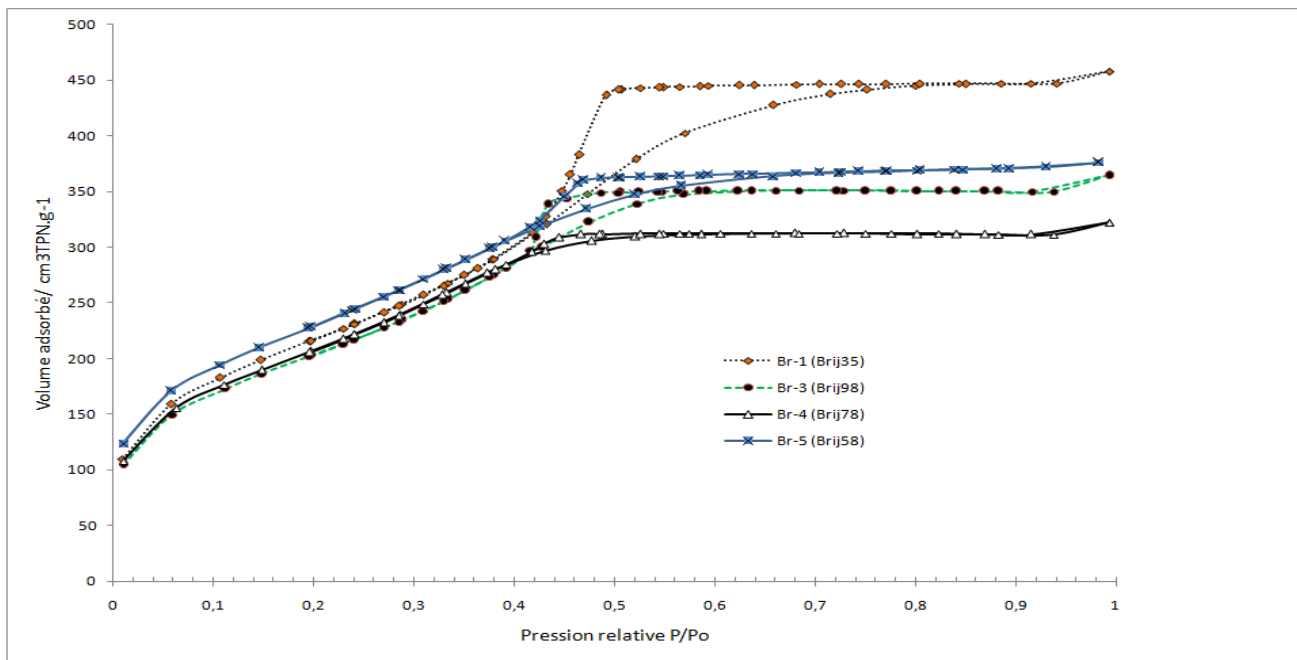


Figure III.26 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote sur les échantillons des Br-1, Br-3, Br-4 et Br-5.

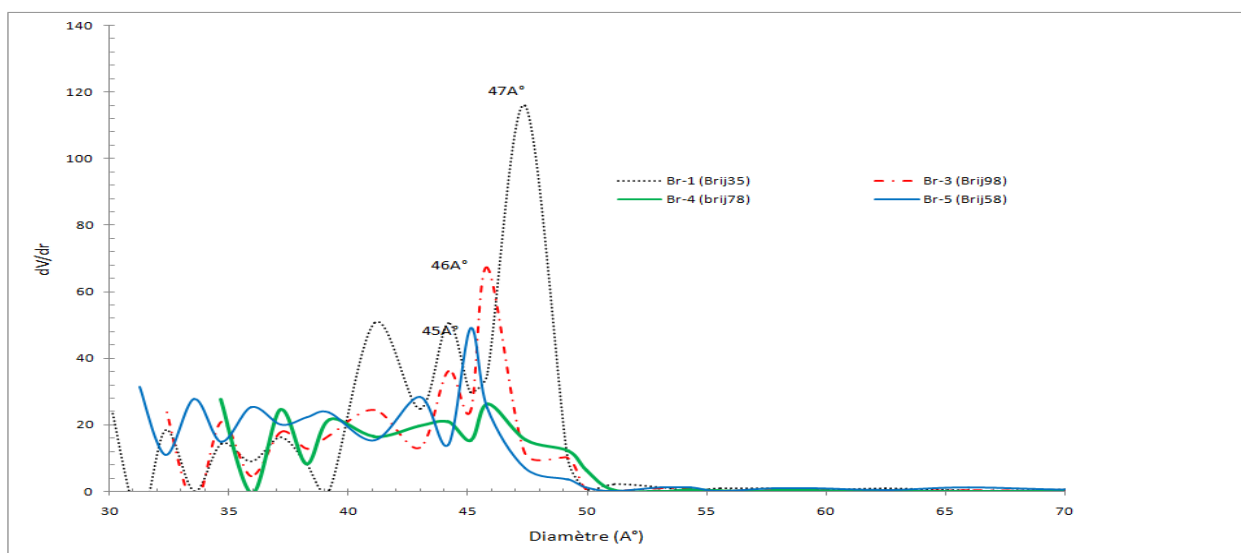


Figure III.27 : Distribution poreuse selon la branche de désorption par la méthode BJH des échantillons Br-1, Br-3, Br-4 et Br-5.

La distribution poreuse des matériaux est représentée dans la figure III.27 donne une moyenne de 40-48 Å comme diamètre moyen des pores contenus dans ces matériaux domaine des matériaux poreux. Lorsqu'on regarde les paramètres texturaux regroupés dans le tableau III.12, on constate que ces matériaux offrent une surface spécifique relativement élevée surtout pour l'échantillon Br-1 qui avoisine 1200 m²/g alors qu'un vieillissement plus long (72h) du même composé la fait réduire à 800 m²/g. L'épaisseur de la paroi silicique dépasse les 10Å, ce qui suppose qu'ils résistent bien à un traitement hydrothermique. Le volume poreux se situe entre 45 et 78 cm³/g et donc ces matériaux sont susceptibles d'être de bons adsorbants.

Tableau III.12 : Paramètres structuraux et texturaux des échantillons calcinés obtenus avec les tensioactifs de type Brij®.

Désignation	Surfactant mass	D _{pore-pore} ^a /Å	S _{BET} /m ² .g ⁻¹	V _p ^b /cm ³ .g ⁻¹	Ø ^c /Å	t ^d /Å
Br-1	1 g Brij®35 (48h)	62.0	1221	0.45	47.1	14.9
Br-2	2 g Brij®35 (72h)	65.7	800 (42) ^e	0.78	48.0	12.7
Br-3	2 g Brij®98 (48h)	55.5	675 (33) ^e	0.48	44.8	10.7
Br-4	2 g Brij®78 (48h)	55.7	760 (38) ^e	0.54	45.3	10.4
Br-5	2 g Brij®58 (48)	53.3	839	0.58	40.1	13.2

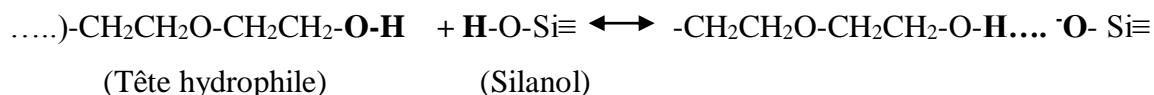
Avec : ^a correspondant à la valeur de d_{hkl} de la réflexion observée sur la DRX du produit calciné ; ^b Calculé à P/P⁰=0.95 ; ^c Diamètre moyen des pores calculé à partir de la branche de désorption par la méthode BJH ; ^d Epaisseur (Ø) de la paroi= D_{pore-pore} ;
^e() surface des micropores.

III-3 Discussions

Cette discussion s'articule sur deux paramètres importants, entre autres, qui régissent la synthèse de ces matériaux purement siliciques ; il s'agit de la composition molaire et de la durée de synthèse à 100°C.

Les résultats ont montré que ces matériaux adoptent une texture poreuse proche du domaine frontalier entre le microporeux et le mésoporeux. Nous avons la présence de mésopores et de micropores et ce sont leurs proportions respectives qui changent dans la matrice cubique. Nous schématisons, à titre illustratif, une disposition cubique où les pores s'ouvrent sur les faces.

La présence simultanée des mésopores et des micropores résulte des interactions entre la tête hydrophile de la molécule non ionique et les espèces silicates lors de la condensation de celles-ci autour des micelles. Ainsi, la liaison formée est énergétiquement très faible puisqu'elle est de type hydrogène :



La réaction est réversible et permet aux silicates de se « fixer » aux extrémités de la micelle formée par les molécules polyoxyéthyléniques. Si le milieu réactionnel est acide, comme c'est le cas, la polycondensation et la polymérisation de ces espèces silicates sont favorisées. Elles se font, soit vers l'extérieur et donnent lieu à l'expansion de la matrice silicique (paroi silicique), soit vers le côté des micelles et réduisent leur taille. Ce dernier cas suppose que les molécules tensioactives formant la micelle, doivent se réarranger en adoptant une morphologie « enroulée »

Il est clairement établi, à travers la littérature sur la synthèse des solides mésoporeux, que la texture poreuse, en partie, dépend de la nature du tensioactif utilisé. La longueur de la chaîne de la molécule « *template* » influe sur la dimension du pore du solide obtenu.

En effet, la molécule CO-890 est une double chaîne assez longue : un segment hydrophobe constitué de C₉H₁₉ et un segment hydrophile formé de -(OC₂H₄)₄₀. Cette géométrie peut se courber sous l'effet, par exemple des interactions citées précédemment, pour adopter une taille plus petite.

En tenant compte de la géométrie de la molécule organique et l'encombrement stérique qu'elle engendre et si elle est associée à d'autres molécules identiques, on peut difficilement prévoir qu'elles forment ensemble une micelle circulaire. Par contre, leur assemblage côte à côte et qui donne un assemblage parallèle entre-elles est envisageable et ne peut conduire qu'à une disposition lamellaire. D'autant plus que les paramètres texturaux que nous avons obtenu dans bon nombre d'échantillons peuvent parfaitement s'adapter pour une maille lamellaire. Reste que la concentration micellaire critique (CMC et la température sont responsables de l'évolution d'une morphologie donnée à une autre comme le montre beaucoup de travaux Israelachvili et al. [6,8] dont nous donnons un passage qui lie la morphologie avec le paramètre d'empilement *p* dans la molécule tensioactive (Figures III-28 et 29). On peut envisager donc qu'il y a une courbure spontanée de l'interface hydrophile-hydrophobe proche de zéro et qu'elle conduit à une bicouche bidimensionnelle. Voilà qui explique les résultats sur la synthèse de ces solides siliciques à partir du

TEOS et d'un copolymère à longue chaîne comme igépal CO-890 qui n'a jamais été utilisé auparavant dans la synthèse des matériaux mésoporeux.

Cette configuration est possible lorsque la molécule est assez longue au regard de l'état d'hybridation du carbone (sp^2) et conduit, par conséquent à la réduction de la taille des micelles. Du point de vue thermodynamique, la courbure est possible lorsque le contact avec les espèces silicates est dense, comme le montre les travaux d'Israelivitch et al. [9,10].

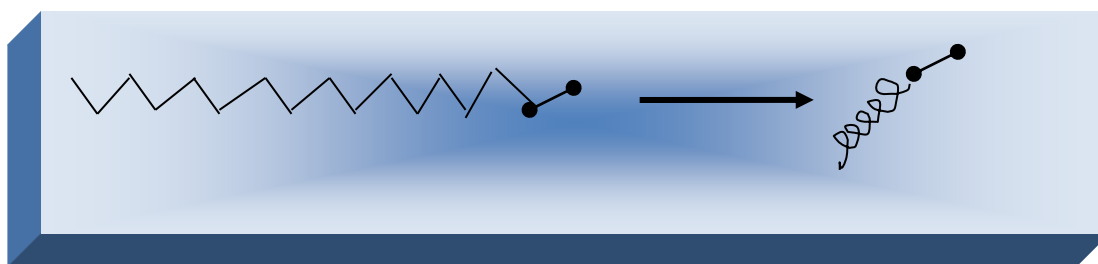


Figure III.28 : schéma de la molécule tensioactive avant et après enroulement.

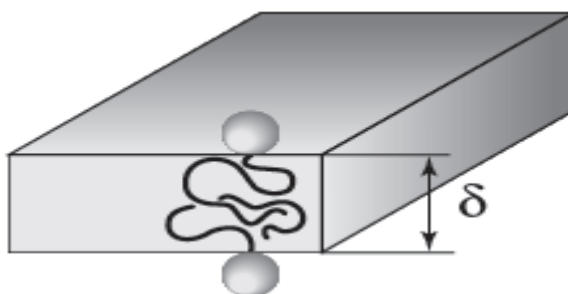


Figure III.29 : Schéma d'une membrane bicouche.

A partir de là, on peut comprendre qu'il y ait la formation de pores de différentes dimensions. Lorsque la composition molaire, notamment le rapport CO-890/TEOS, se situe dans le domaine acceptable de formation de micelles, la polycondensation est avantageuse, en évitant la dispersion de la silice.

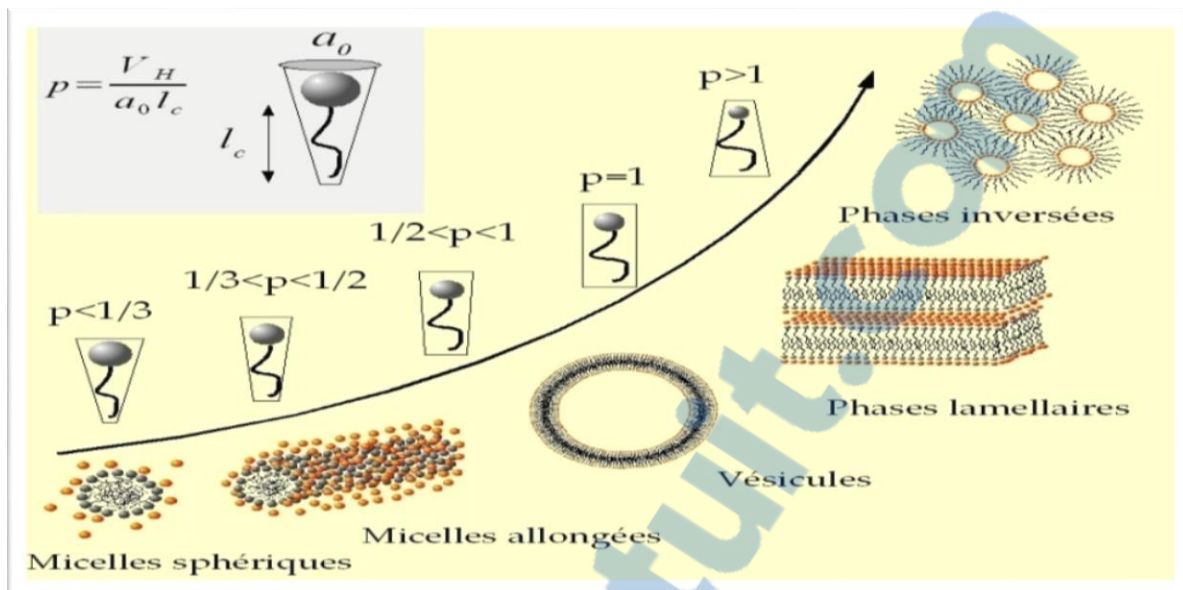


Figure III.30 : Evolution de la morphologie à partir d'une micellisation en fonction du paramètre d'empilement selon Israelachvili et al. [9,10]

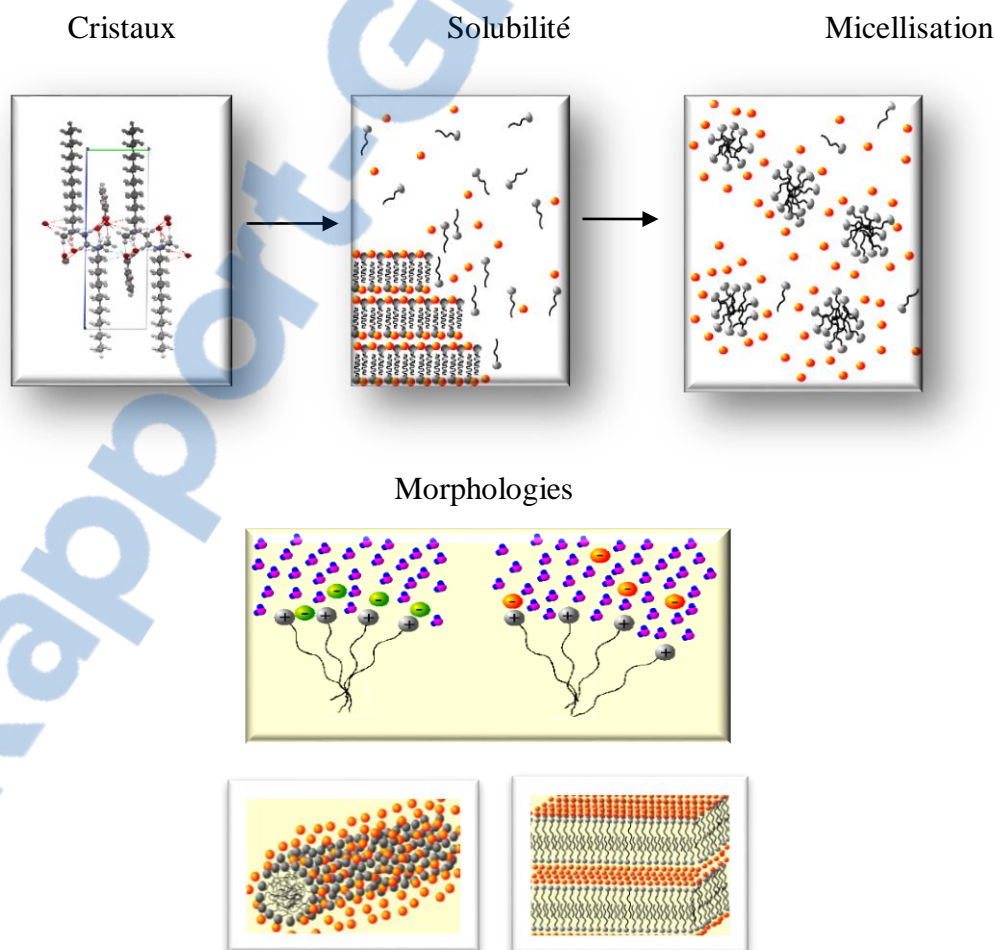


Figure III.31 : Formation de phases selon le type de micelles et la température de la solution [10]

Par ailleurs, la structure qui résulte d'une micellisation de molécules organiques « enroulées » ne peut être que lamellaire au début, pour évoluer ensuite, en symétrie cubique. Dans les travaux de J. M. Kim et al, il a été montré que la symétrie est étroitement liée à la morphologie de la molécule du tensioactif. En fait, les valeurs de n de la chaîne radicalaire C_nH_{2n+1} et de x de la chaîne oxyéthylénique $(EO)_x$ déterminent la structure du mésoporeux. Ces travaux situent le domaine des phases existantes pour ce type de matériaux en fonction du rapport V_H et V_L que nous proposons de vérifier pour notre surfactant.

D'abord, le volume molaire de la partie hydrophile est calculé selon la relation :

$V_H = x V_{EO} + V_{OH}$ tandis que le volume molaire de la partie hydrophobe $V_L = n V_C$. Les valeurs de V_{EO} , V_{OH} et V_C tirées de la littérature [09,11] sont respectivement égales à $38.8 \text{ cm}^3/\text{g}$, $8.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ et $17.9 \text{ cm}^3/\text{g}$. Le rapport V_H / V_L déduit à partir de ces calculs donne la phase cristalline des échantillons (tableau III.13).

Tableau III.13 : Détermination des phases cristallines des échantillons en fonction de V_H/V_L .

Tensioactif	n=15 ; x=40 (CO-890)	n=12 ; x=23 (brij35)	n=16 ; x=20 (brij58)	n=18 ; x=20 (brij78)
V_H	1560.8	910.3	784.8	784.8
V_L	268.5	214.8	286.4	322.2
V_H/V_L	5.81	4.23	2.74	2.44
Phase	Cubique Im3m	Cubique Im3m	Cubique Fm3m	Cubique Fm3m

Nous avons donc une symétrie lamellaire pour V_H / V_L compris entre 0.5 et 1, une symétrie hexagonale tridimensionnelle si le rapport est situé entre 1.2 et 2 ou bien bidimensionnelle entre 1 et 1.7 et une maille cubique lorsque ce rapport est supérieure à 2. Si ce rapport est encore plus grand (entre 2 et 12), c'est une maille tridimensionnelle cubique (Im3m) dans laquelle croît la matrice silicique.

Le calcul pour CO-890 donne une valeur de 5,81 pour V_H/V_L , valeur qui semble élevée par rapport à celles trouvées dans les matériaux de type MSU-1 et qui indique une disposition cubique centrée pour nos matériaux.

Références bibliographiques

- [1]: M. Benzine, Thèse de magister, Université Oran, synthèse de gels de silice à partir des tensioactifs non- ioniques Co-990 et DM-970, (2008).
- [2]: Z. Abid, Thèse de magister, Université Oran, synthèse des nouveaux matériaux mésoporeux à partir de nonylphenyls ethers, (2009).
- [3]: A. Ryoo ,W. Zhang, T. R. Pauly, T. J. Pinnavaia; Chem. Mater, 9, (1997), 2491.
- [4]: S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia; Science, 269, (1995), 1242.
- [5]: É. Prouzet, C. Boissière / C. R. Chimie 8 (2005): 579–596. A review on the synthesis, structure and applications in separation processes of mesoporous MSU-X silica obtained with the two-step process
- [6]: G. D. Stucky, D. Zahoo, P. Yang, W. Lukens, N. Melash, B. F. Chmelka. Mesoporous Molecular Sieves 117 (1998).
- [7]: S. A. Bagshaw, J. Mater. Chem, The effect of dilute electrolytes on the formation of non- ionically template [Si]-MSU mesoporous silica molecular sieves. 11, (2001), 831-840.
- [8]: J. Nawrocki; The silanol group and its role in liquid chromatography. Journal of chromatography A, 779, (1997): 29-71.
- [9]: D. E. Yates, I. N. Israelachvili, S. Levine, T. W. Healy, S. Arita; Adsorption of heavy metallic ions on activated carbon. I. Mechanism of adsorption of mercury (II) ion on activated carbon. Nippon Kagaku Kaishi, (5), (1976): 808-813.
- [10]: I. N. Israelachvili, D. J. Mitchell and B. W. Ninham, “theory of self assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and layers”, J. Chem. Soc. Faraday Trans.72, (1976), 1525-1568
- [11]: I. N. Israelachvili, Intermolecular and surface forces, Academic Press. (Ed) Hartcourt Brace &company Publishers, (1991).

CHAPITRE IV

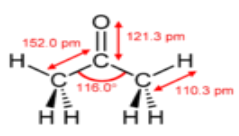
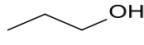
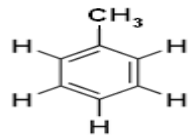
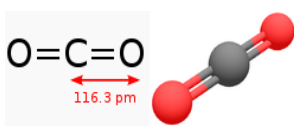
ADSORPTION DE MOLECULES ORGANIQUE LEGERES SUR SUPPORTS MESOPOREUX

Introduction

Nous avons étudié l'adsorption à température ambiante de molécules organiques légères Volatiles, comme l'acétone, le 1-propanol, le toluène ou encore le dioxyde de carbone. L'adsorption sur les matériaux purement siliciques se fait à température ambiante et à pression atmosphérique soit dans les conditions réelles du laboratoire ; elle se déroule au contact de l'adsorbant calciné au préalable et en présence d'un desséchant pour réduire au maximum la teneur en humidité dans un dessiccateur bien fermé. Nous donnons dans le tableau IV.1, les propriétés des adsorbats étudiés dans ce chapitre.

L'acétone est celui qui présente une grande volatilité ($T^\circ \sim 56.5^\circ \text{C}$) alors que le toluène sera dans cette étude, le composé le moins volatil ($T^\circ \sim 110.6^\circ \text{C}$) dans les conditions opératoires de l'adsorption.

Tableau IV.1 : Propriétés physico-chimiques de quelques composés organiques volatils

Désignation	Formule chimique	M (g. mol^{-1})	T° ébullition ($^\circ\text{C}$)	Masse volumique (g cm^{-3})	Diamètre molécule (nm)
2-propanone Ou Acétone	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 	58	56.5	0.79	0.482 ($\text{H}_2\text{O}=0.343$)
n-propanol ou Propanol-1	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ 	60	97	0,80	0.515
Toluène Ou Méthylbenzène	C_7H_8 	92.14	110.58	0.8667	0,568
Dioxyde de carbone	CO_2 	44	-56,6	1,53	0,112

Nous avons consacré une étude thermodynamique détaillée de l'adsorption du dioxyde de carbone à 0°C et à l'ambiante, de même qu'une étude cinétique sur l'ensemble des composés volatils.

IV.1. Saturation des silices mésoporeuses à l'ambiante

IV.1.1. En présence de l'eau saturée par NaCl.

La cinétique d'adsorption d'eau obtenue sur chaque matériau fait apparaître une valeur de la quantité maximale entre 160 et 450 mg d'eau par gramme de solide (figure IV-1). La cinétique est très rapide jusqu'à 100 min. suivie par une saturation qui correspond au remplissage des pores. La corrélation avec la texture poreuse (on donne le tableau regroupant les paramètres texturaux ci-dessous) suppose que les paramètres texturaux notamment le volume poreux et le diamètre des pores sensiblement égaux pour chacun d'entre eux pour l'ensemble des matériaux n'est pas évidente sauf au regard de la nature des pores ; on pense que les pores vermiculaires dans CO-1 et CO-2 retiennent davantage les molécules d'eau que lorsqu'ils sont cylindriques et ouverts à leurs extrémités comme c'est le cas des échantillons Br-1-2-3 et 4. Le cas du matériau CO-3 qui adsorbe relativement moins d'eau est peut être lié au diamètre des pores beaucoup moins grand par rapport aux deux autres matériaux similaires.

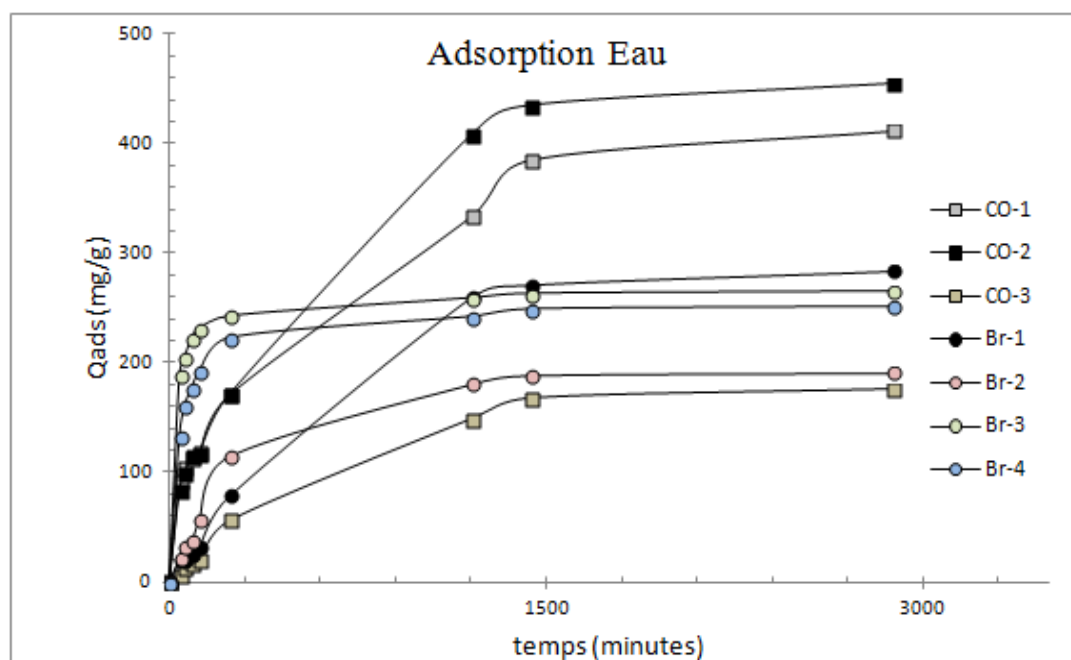


Figure IV.1 : Adsorption d'eau sur les échantillons mésoporeux à l'ambiante.

Tableau IV.2 : Rappel des paramètres texturaux et structuraux des matériaux utilisés comme adsorbants

Désignatio n	Tensioactif	Dpore-pore (Å°)	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	Ø pore (Å°)	Epaisseur Å°
Br-1	1 g Brij [®] 35 (48h)	62.0	1221	0.45	47.1	14.9
Br-2	2 g Brij [®] 35 (72h)	65.7	800	0.78	48.0	12.7
Br-3	2 g Brij [®] 98 (48h)	55.5	675	0.48	44.8	10.7
Br-4	2 g Brij [®] 78 (48h)	55.7	760	0.54	45.3	10.4
CO-1	1 g CO890 (48h)	85.2	659	0.58	43.0	42.2
CO-2	1 g CO890 (72h)	70.4	664	0.65	43.0	27.4
CO-3	2 g CO890 (48h)	66.2	757	0.37	43.2	23.0

IV.1.2. En présence de l'acétone

Dans le cas de l'adsorption de l'acétone, composé le plus volatil, nous remarquons des quantités adsorbées plus importantes entre 300 et 600 mg/g selon le matériau ; On voit toujours que les pores vermiculaires dans CO-1 et CO-2 sont ceux qui piègent le plus la molécule d'acétone. Par ailleurs, la cinétique montre que la saturation a lieu en moins de 50 min. et serait encore plus rapide due à la volatilité de l'acétone.

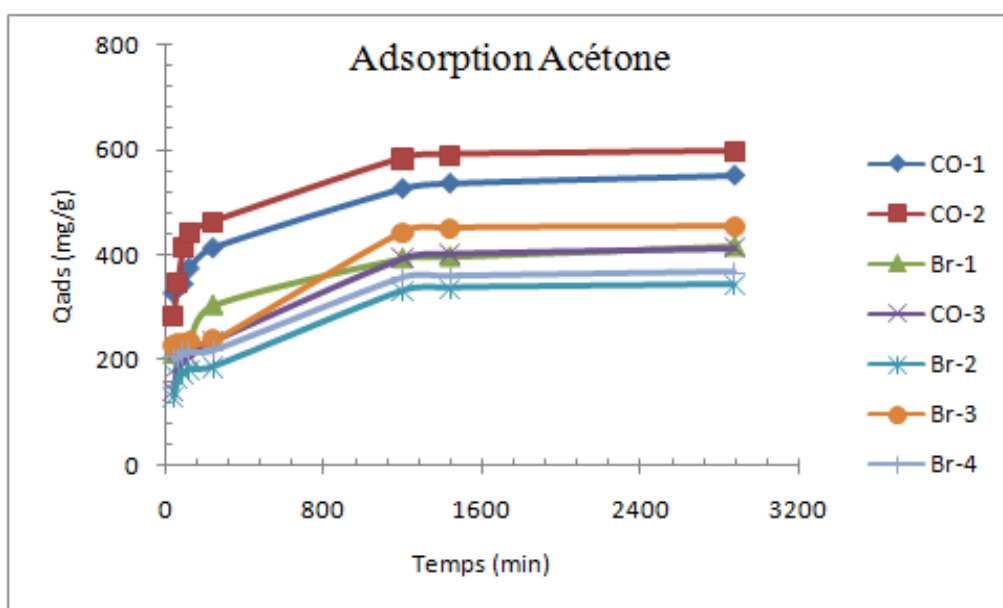


Figure IV.2 : Adsorption de l'acétone sur les échantillons mésoporeux à l'ambiante.

IV.1.3. En présence de Propanol-1

Les matériaux CO-1 et CO-2 adsorbent mieux le propanol-1 que les autres échantillons ; la cinétique montre une augmentation très rapide des quantités adsorbées dans les temps inférieurs à 8 min. pour se stabiliser à 500 mg/g (Figure IV-3). La quantité maximale adsorbée et observée dans les autres matériaux se situe à 300 mg/g. Il est donc vérifié que les matériaux issus du tensioactif CO-890 sont de meilleurs adsorbants pour des molécules organiques volatils ; La disposition en forme de « trou de ver » qui caractérise leur pores, permet donc de piéger les composés organiques beaucoup plus si ceux-ci présentent une forme cylindrique avec des ouvertures larges et favorisant donc une désorption ; d'où les quantités plus faibles indiquées dans ces derniers matériaux.

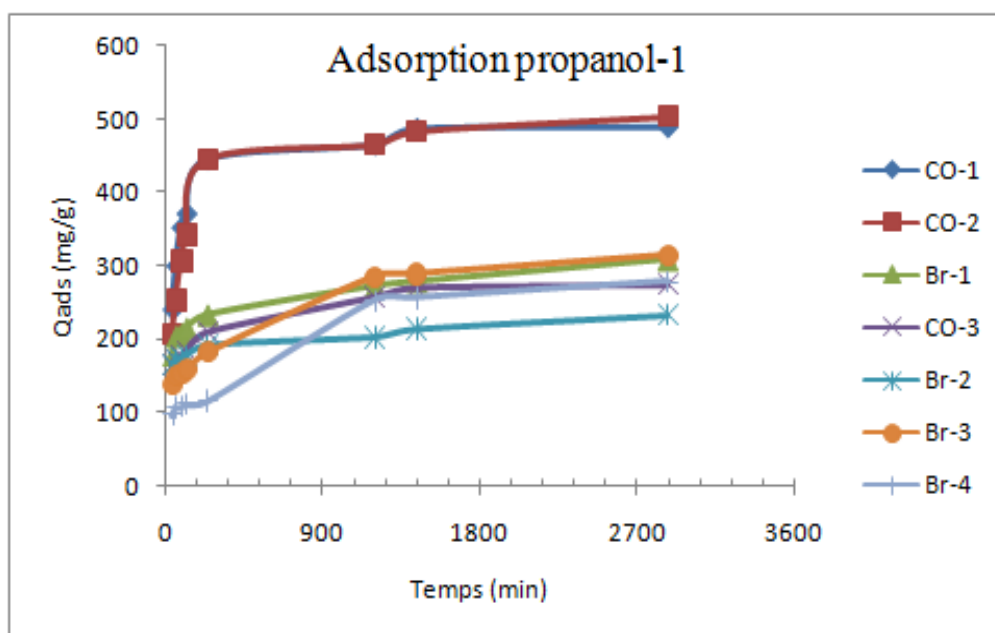


Figure IV.3 : Adsorption du propanol-1 sur les échantillons mésoporeux a l'ambiante.

IV.1.4. En présence du Toluène

Nous vérifions encore que l'adsorption est meilleure dans le cas du toluène sur les matériaux issus du tensioactif CO-890 comme le montre la figure IV.4 qui regroupe les cinétiques d'adsorption obtenues sur nos échantillons. La nouveauté avec l'adsorption du toluène est que l'échantillon CO-3 adsorbe mieux par rapport aux trois composés volatils décrits précédemment. En regardant l'allure des courbes cinétiques des échantillons CO-1, CO-2 et CO-3, on remarque l'absence de saturation et que les quantités adsorbées augmente relativement bien en fonction du

Temps, même après 3000 min. (soit 3 jours de contact avec le volatil). On pourrait déduire que l'adsorption du toluène touche beaucoup plus la surface externe de ces matériaux et pourrait former plusieurs couches adsorbées. Le modèle pouvant décrire ce type d'adsorption serait donc celui de Freundlich plutôt que celui de Langmuir.

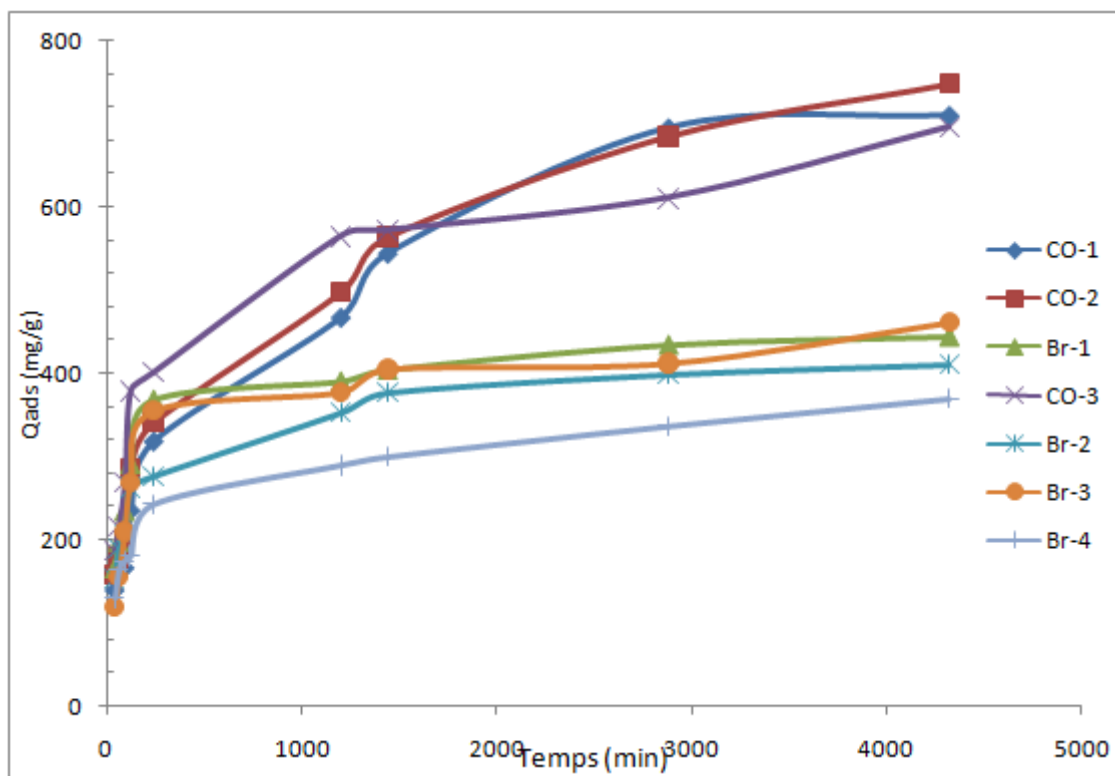


Figure IV.4 : Adsorption du toluène sur les échantillons mésoporeux à l'ambiante.

IV.2. Isothermes d'adsorption de CO₂

L'analyse des données isothermes au moyen de différents modèles est une étape importante afin de trouver le modèle adapté qui peut être utilisé à des fins de conception [1].

Citons à titre d'exemple des modèles comme celui de Langmuir [2] et de Freundlich [3] et dont les équations générales ainsi que leurs formes linéaires s'écrivent :

➤ *Equation de Langmuir:*

$$\theta = \frac{Q_e}{Q_{\max}} = \frac{K \cdot P}{1 + K \cdot P} \quad \text{et sa forme linéaire} \quad \frac{P}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} P + \frac{1}{K \cdot Q_{\max}}$$

Avec : Q_e = quantité adsorbée à l'équilibre ; Q_{\max} = quantité maximale adsorbée ; K = constante d'adsorption du gaz et P = pression d'adsorption à l'équilibre.

➤ *Equation de Freundlich:*

$$Q_e = K_F \cdot P^{1/n} \quad \text{et sa forme linéaire} \quad \ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln P$$

Avec : Q_e = quantité adsorbée à l'équilibre ; K_F constante de Freundlich et P = pression d'adsorption à l'équilibre.

L'équation de Langmuir, qui est basée sur l'adsorption monocouche (chaleur constante de l'ensemble des sites d'adsorption) suppose que l'adsorption se produit à des sites spécifiques homogènes au sein de l'adsorbant et a été appliquée avec succès dans de nombreux procédés d'adsorption (Langmuir, 1918). Le modèle de Freundlich est une équation empirique utilisée pour décrire des systèmes hétérogènes. Elle est calculée en supposant une surface hétérogène (adsorption multicouche) avec une distribution non uniforme de la chaleur sur la surface d'adsorption (Freundlich, 1906). Ce modèle suppose que les sites d'adsorption sont répartis de façon exponentielle par rapport à la chaleur d'adsorption.

Nous donnons les isothermes d'adsorption à 0°C du dioxyde de carbone sur des échantillons de silice mésoporeuse dans la figure IV5.

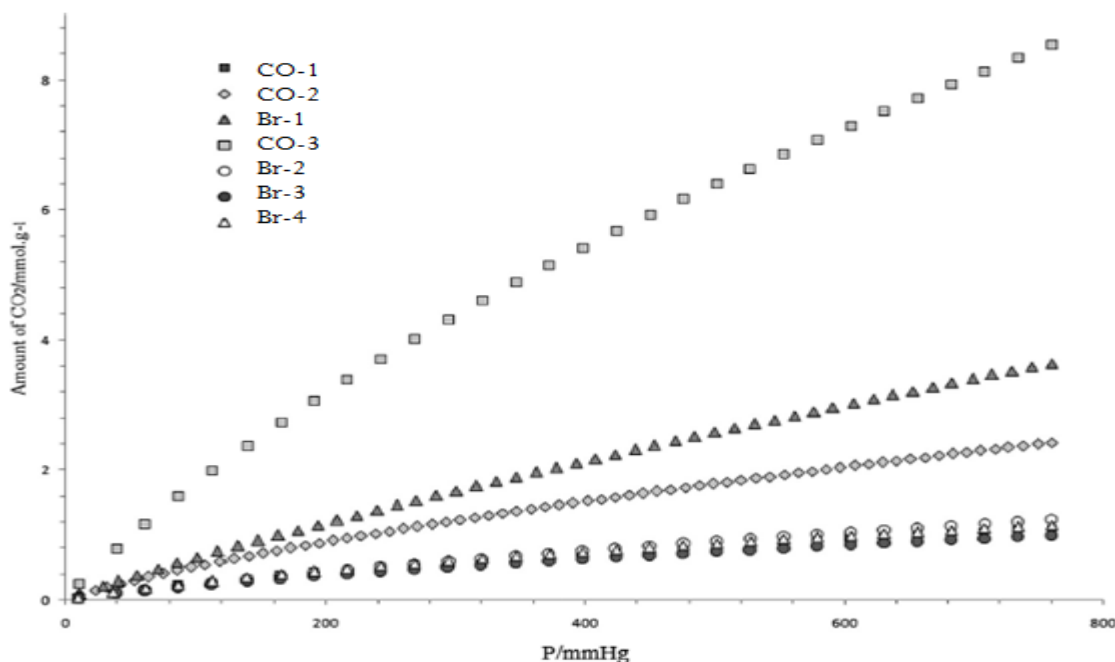


Figure IV.5 : Isothermes d'adsorption de dioxyde de carbone à 0 °C sur des échantillons de silice mésoporeuse

La forme linéaire du modèle de Freundlich est représentée dans la figure IV-6. Le critère de corrélation R^2 entre ce modèle théorique et les points expérimentaux correspondants à l'adsorption de CO_2 sur ces matériaux est proche de 1. Pour le modèle de Langmuir, la forme linéaire représentée dans la figure IV-7, l'écart de précision est relativement important et conduit à des valeurs de R^2 compris entre 0.918 et 0.979. Il est donc clair que le modèle d'adsorption le mieux adapté à nos points expérimentaux est celui de Freundlich. Le Tableau IV-3 rend compte des paramètres des équations d'adsorption ; celui de Freundlich a permis d'obtenir un coefficient de corrélation identique de 0.99 et une valeur du paramètre $1/n$ (hétérogénéité de la surface de l'adsorbant) inférieure à 1 et qui est signe de conditions d'adsorption favorables.

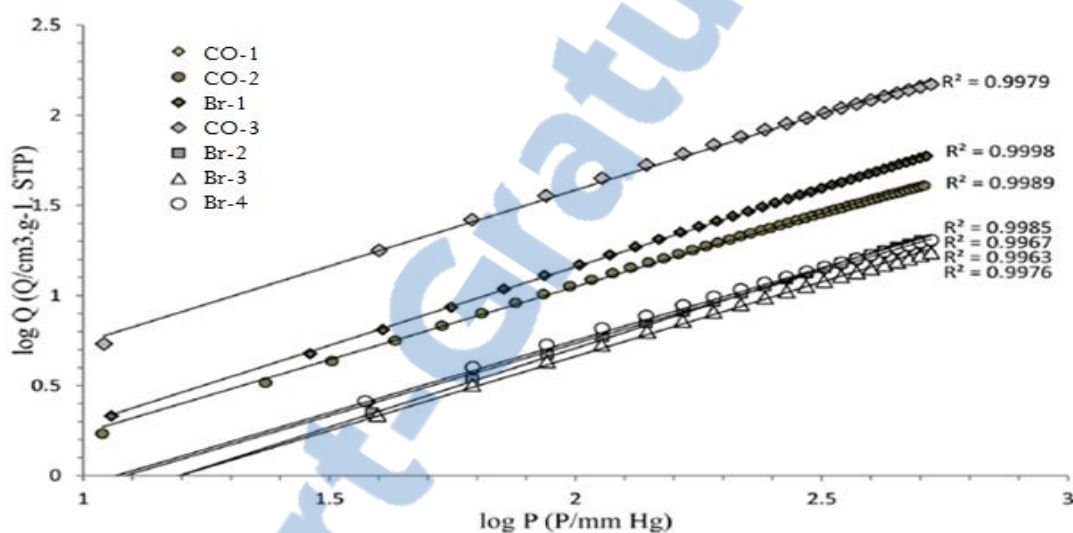


Figure IV.6 : Modèle de Freundlich appliqué aux isothermes d'adsorption de CO_2 à 0°C

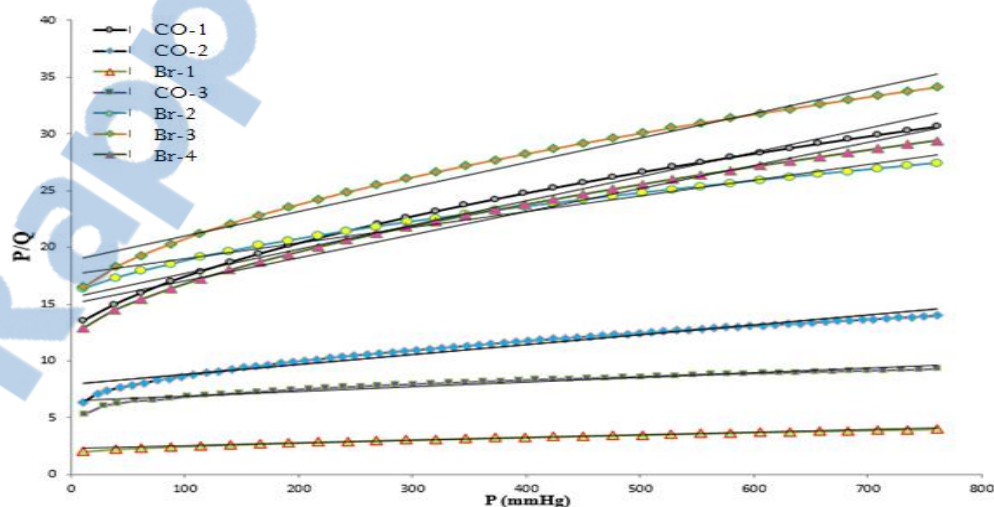


Figure IV.7 : Modèle de Langmuir appliqué à l'adsorption de CO_2 à 0°C sur des silices mésoporeuses.

Tableau IV.3 : Paramètres de l'équation de Freundlich et de Langmuir obtenus sur l'adsorption de CO₂ à 0°C.

Désignation	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
	K _F	1/n	R ²	Q _{max} cm ³ .STP/g	K _{ads} (10 ⁻⁴)/ mmHg ⁻¹	R ²
CO-1	0.134	0.803	0.999	40.3	16.19	0.978
CO-2	0.266	0.812	0.996	94.1	13.28	0.962
Br-1	0.260	0.871	0.998	190.0	8.00	0.918
CO-3	0.787	0.843	0.997	371	9.07	0.979
Br-2	0.089	0.880	0.998	61.4	9.34	0.979
Br-3	0.103	0.825	0.997	39.5	13.82	0.974
Br--4	0.138	0.804	0.996	42.3	16.07	0.976

Ces résultats indiquent globalement que ces matériaux purement siliciques adsorbent bien le dioxyde de carbone par rapport à bien d'autres matériaux cités dans la bibliographie [4, 5,6].

Nous obtenons des valeurs de quantités adsorbées de l'ordre de 39.5 à 371 mg CO₂/g, ce qui est appréciable pour des surfaces siliciques sans imprégnation par des groupements amines qui sont considérées comme d'excellents adsorbants de CO₂ [7,8].

IV.3. Cinétique d'adsorption de molécules légères

IV.3. 1. Introduction

Le mécanisme d'adsorption dépend des caractéristiques physiques et / ou chimiques de l'adsorbant ainsi que du processus de transport de masse [9]. La cinétique d'adsorption est importante du point de vue de l'efficacité du processus parce son étude fournit de précieuses indications à la fois sur le mécanisme de la réaction et sur le contrôle de sa vitesse [10]. Plusieurs modèles cinétiques sont disponibles pour comprendre le comportement de l'adsorbant. Afin d'étudier le mécanisme d'adsorption, le modèle de cinétique de pseudo-premier ordre [11], le modèle de cinétique de pseudo-second ordre [12] et le modèle de diffusion intra particulaire [13] sont les modèles généralement utilisés pour tester les données expérimentales. Les équations générales et les solutions linéaires de ces différents modèles sont regroupées dans le tableau IV.4.

La plupart des études cinétiques rapportées dans la littérature montrent que le modèle de pseudo-premier ordre donne des valeurs de Q_e (capacité d'adsorption) expérimentales tellement

Éloignées des capacités expérimentales qu'il n'est pratiquement jamais retenu comme étant le modèle expliquant le comportement cinétique des adsorbants étudiés. Par contre, le modèle de pseudo-second ordre permet généralement d'obtenir un coefficient de corrélation entre les capacités d'adsorption expérimentales et celle du modèle proche de 1. De ce fait, il est majoritairement retenu comme celui décrivant le comportement cinétique des systèmes d'adsorption [14, 15]. À partir de ce constat, il est généralement admis que plus d'une étape est impliquée dans le processus d'adsorption des ions ammonium. Citons à titre d'exemples les travaux de Yusof et al [16], d'Arslan et Veli [17] et de Boopathy et al [18].

D'un autre côté, bien que le modèle de pseudo-second ordre soit celui qui décrit généralement le comportement cinétique, les auteurs ont souvent recours au modèle de diffusion intra particulaire pour déterminer l'étape contrôlant la vitesse globale de la réaction d'adsorption [9, 10, 19, 20]. Dans ce cas, la représentation graphique du modèle de diffusion intra particulaire $Q_t = f(t^{0.5})$ présente une multilinéarité (deux phases) : une première phase correspondant à la diffusion des molécules d'adsorbat vers la surface externe des pores de l'adsorbant et une deuxième phase où la diffusion se fait vers l'intérieur des pores là où la réaction d'adsorption se déroule. La phase ayant la constante de vitesse (k) la plus faible est identifiée comme l'étape contrôlant la vitesse globale de la réaction.

Tableau IV.4 : Équations générales et formes linéaires des modèles cinétiques

Modèle	Equation générale	Forme linéaire
Pseudo-premier ordre	$\frac{dQ}{dt} = K_1 (Q_m - Q_t)$	$\ln(Q_m - Q_t) = \ln Q_m - K_1 \times t$
Pseudo-second ordre	$\frac{dQ}{dt} = K_2 (Q_m - Q_t)^2$	$\frac{1}{(Q_m - Q_t)} = \frac{1}{Q_m} + K_2 \times t$
Pseudo-n ordre	$\frac{dQ}{dt} = K_n (Q_m - Q_t)^n$	$(Q_m - Q_t)^{1-n} = Q_m^{1-n} + K_n(n-1) \times t$
Intra particulaire	$Q_t = K_{ipd} \times t^{0.5} + C$	$Q_t = K_{ipd} \times t^{0.5} + C$

IV.3. 2. Cinétique d'adsorption de CO₂ à 0°C sur des échantillons purement siliciques

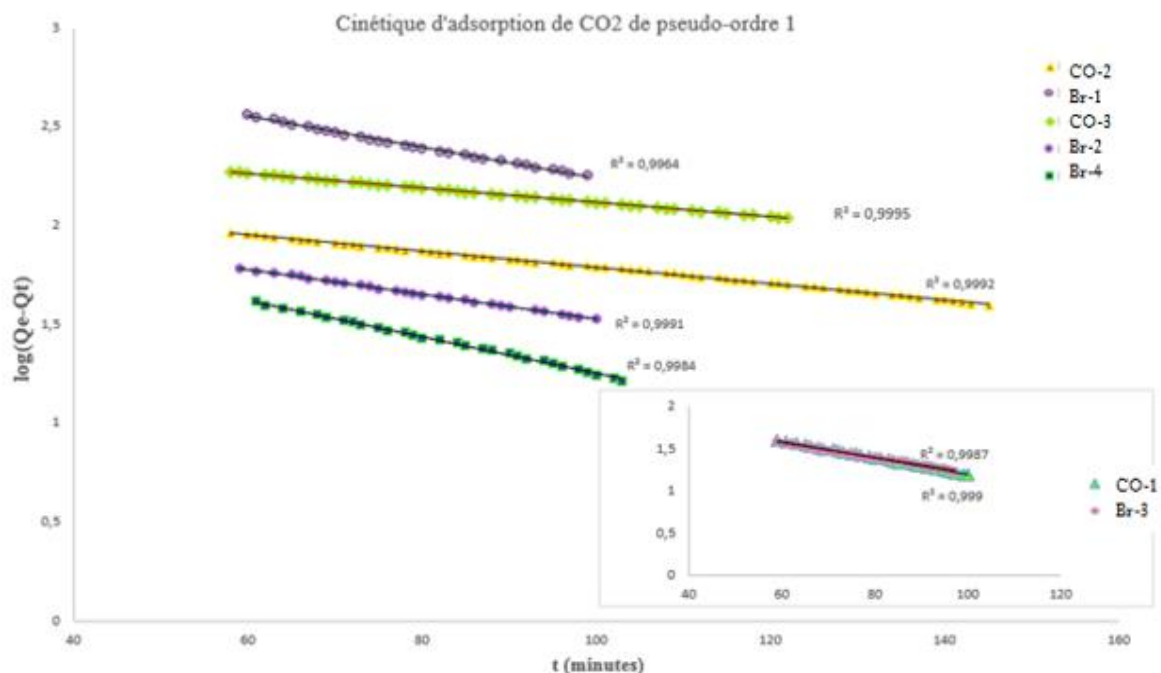


Figure IV.8 : Cinétique de pseudo-ordre 1 appliquée à l'adsorption de CO₂ à 0°C sur des échantillons de silice mésoporeuse.

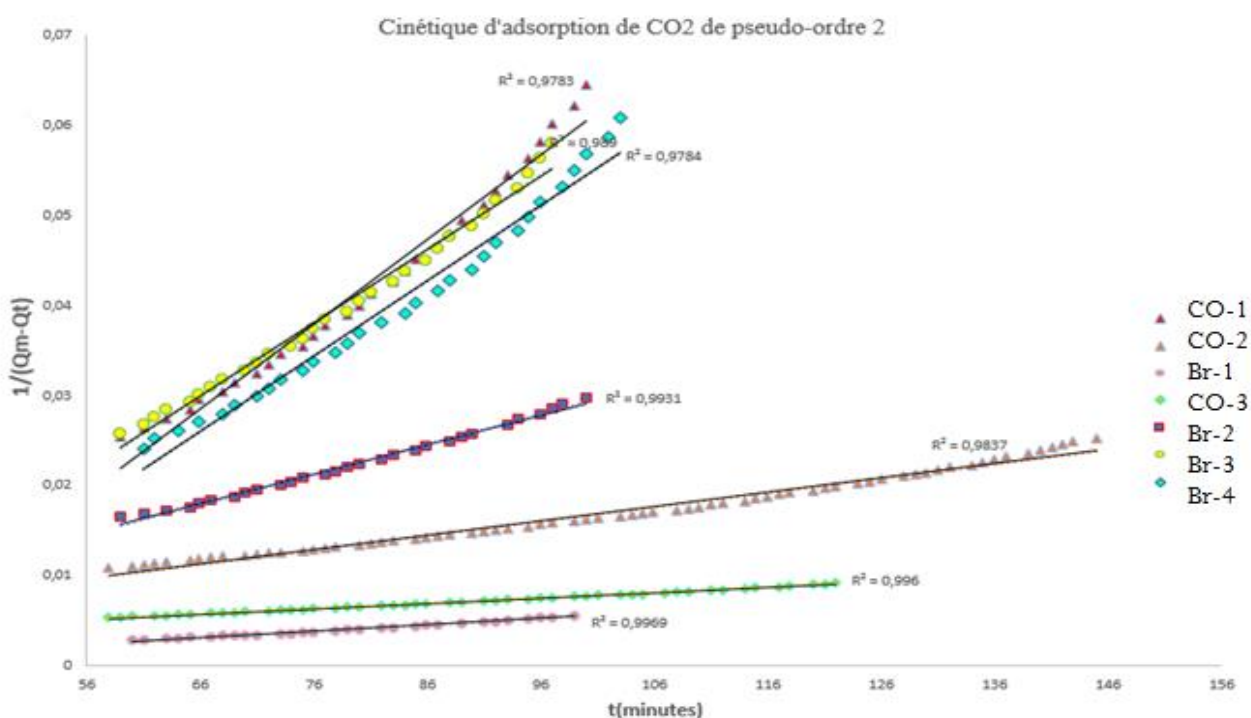


Figure IV.9 : Cinétique de pseudo-ordre 2 appliquée à l'adsorption de CO₂ à 0°C sur des échantillons de silice mésoporeuse.

Les résultats de la cinétique de pseudo-ordre 1 et 2 représentés dans les figures 8 et 9 montrent que les deux modèles ne s'appliquent pas très bien pour l'adsorption de CO₂. En effet, même si la corrélation entre les points expérimentaux et ces modèles semble donner des coefficients R² supérieurs à 0.97 et même plus, la valeur de Q_m tirée de l'équation de Langmuir (cf. tableau IV-3) n'est jamais retrouvée dans les calculs effectués à partir d'équations du pseudo-ordre 1 ou 2.

Nous avons donc choisi le pseudo-ordre n pour la cinétique d'adsorption de CO₂ sur nos échantillons. La figure IV.10 donne les points expérimentaux et la droite issue de l'équation cinétique de pseudo-ordre n en calculant la valeur de n qui fait approcher au maximum les valeurs de Q_{exp} et Q_{theo}.

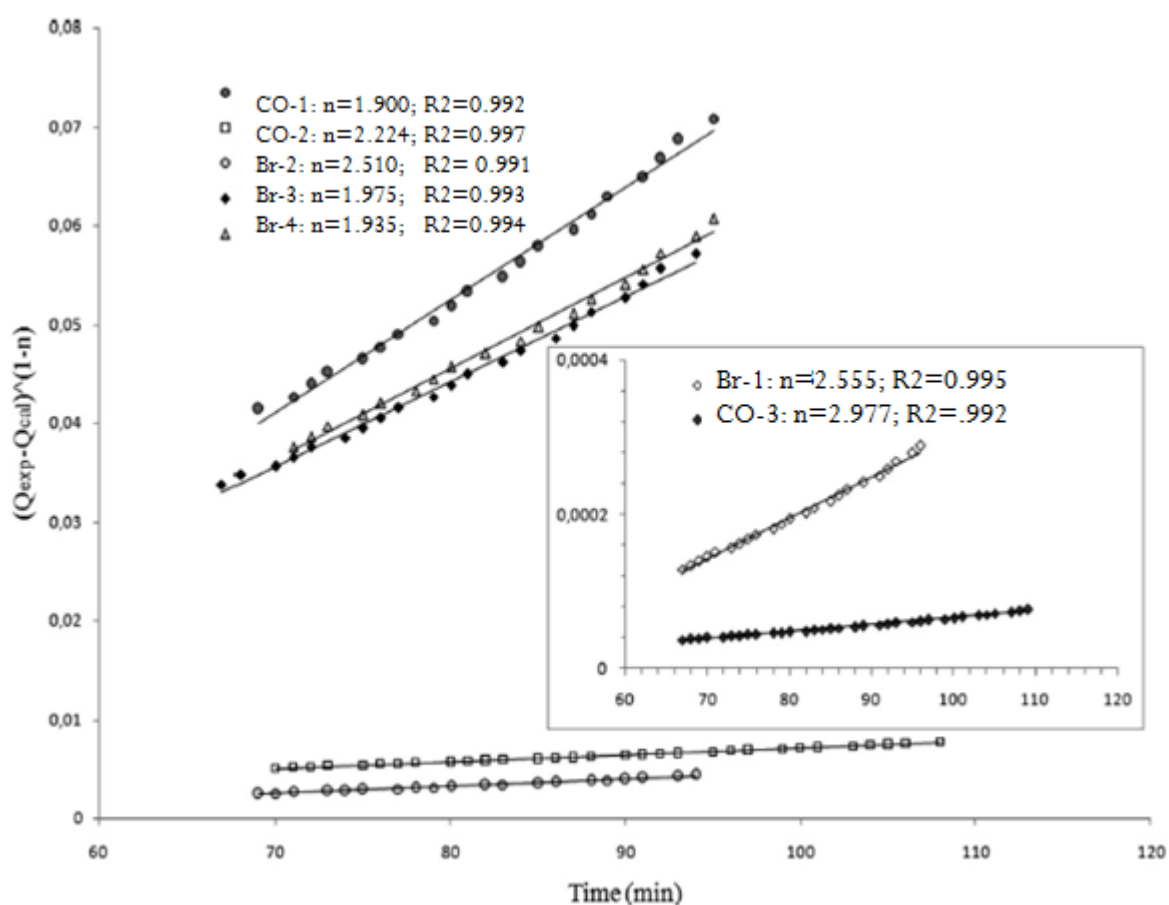


Figure IV.10 : Cinétique de pseudo-ordre n appliquée à l'adsorption de CO₂ à 0°C sur des échantillons de silice mésoporeuse.

Nous regroupons les paramètres de la cinétique dans le tableau IV.5. L'écart-type de précision se situe entre 0.02 et 5.45% d'erreur sur les quantités maximales adsorbées, ce qui rend acceptable les valeurs de n déduites des équations cinétiques.

On peut relier ces paramètres cinétiques à la texture poreuse des matériaux utilisés comme adsorbants à la molécule CO₂.

Tableau IV.5 : Paramètres cinétiques de l'adsorption de CO₂ à 0°C sur des échantillons de silice mésoporeuse.

Adsorbant	N	K	Q_{exp}	Q_{theo}	% erreur	R ²
CO-1	1.90	1.11 10 ⁻³	40.3	41.3	0.02	0.981
CO-2	3.22	4.50 10 ⁻⁷	94.1	95.3	1.32	0.997
Br-1	2.98	4.55 10 ⁻⁷	190.0	194.3	2.31	0.982
CO-4	2.55	3.22 10 ⁻⁶	371.1	374.9	1.04	0.989
Br-2	2.51	3.31 10 ⁻⁵	61.4	61.2	0.31	0.985
Br-3	2.00	1.02 10 ⁻⁴	39.5	41.7	5.45	0.989
Br-4	1.94	1.07 10 ⁻³	42.3	42.6	0.71	0.980

Nous vérifions également l'adsorption dans les pores en utilisant l'équation cinétique $Q_t = K_{ipd} \times t^{0.5} + C$ sur les points expérimentaux issus de l'adsorption de CO₂ sur nos échantillons. Les figures IV-11 à IV-17 représentent l'allure de la courbe cinétique avec la présence de deux droites de pentes différentes pour l'ensemble des matériaux utilisés comme adsorbants de CO₂.

Il s'avère que les pentes sont différentes pour les points expérimentaux dans le cas des différents matériaux utilisés dans l'adsorption de CO₂. La première série de points correspond vraisemblablement à une adsorption qui touche la surface interne entourant les pores du matériau alors que la deuxième série a trait à l'adsorption sur la surface externe du solide.

Cependant, au regard des valeurs de la pente pour les deux séries de points qui sont dans l'ensemble très proches, on ne peut dissocier l'adsorption à l'intérieur et à l'extérieur du solide. Le modèle de Freundlich adopté à l'adsorption suppose que celle-ci se fait simultanément dans les pores et sur la surface externe. Un seul cas présente une valeur de pente élevée et distincte entre les deux séries de points : il s'agit du matériau Br-1 (figure IV-13) où on peut supposer que l'adsorption touche bien la surface interne avant la surface externe soit un remplissage des pores ensuite la surface du matériau

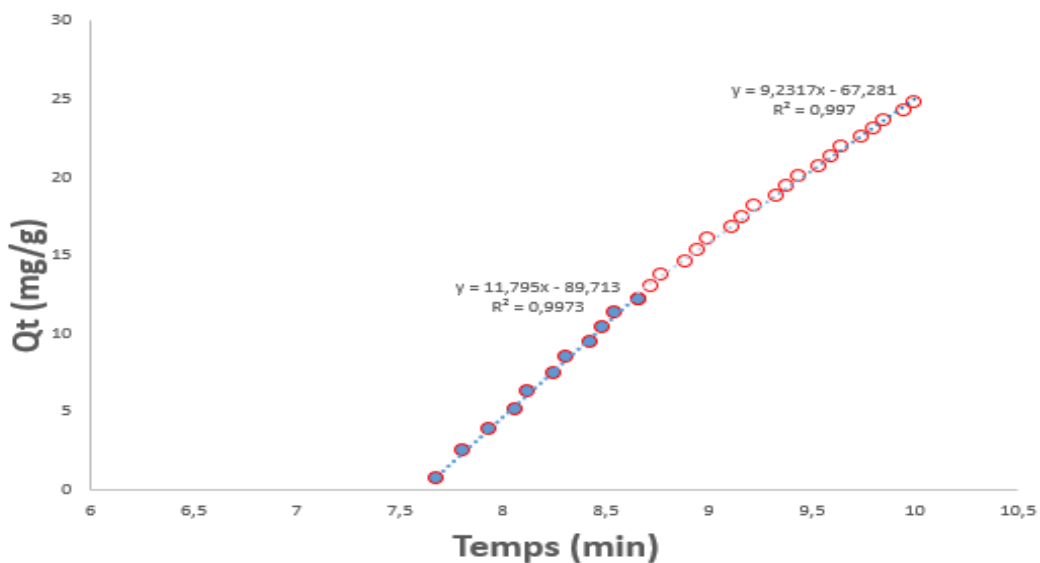


Figure IV.11 : Cinétique d’adsorption intra particulaire de CO₂ dans le matériau CO-1.

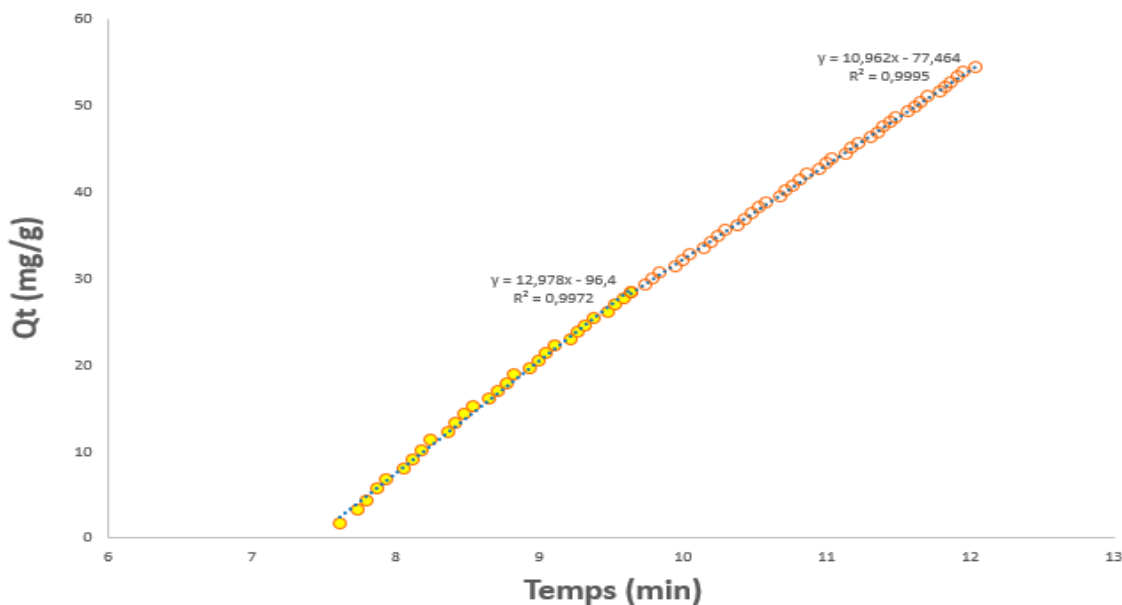


Figure IV.12 : Cinétique d’adsorption intra particulaire de CO₂ dans le matériau CO-2.

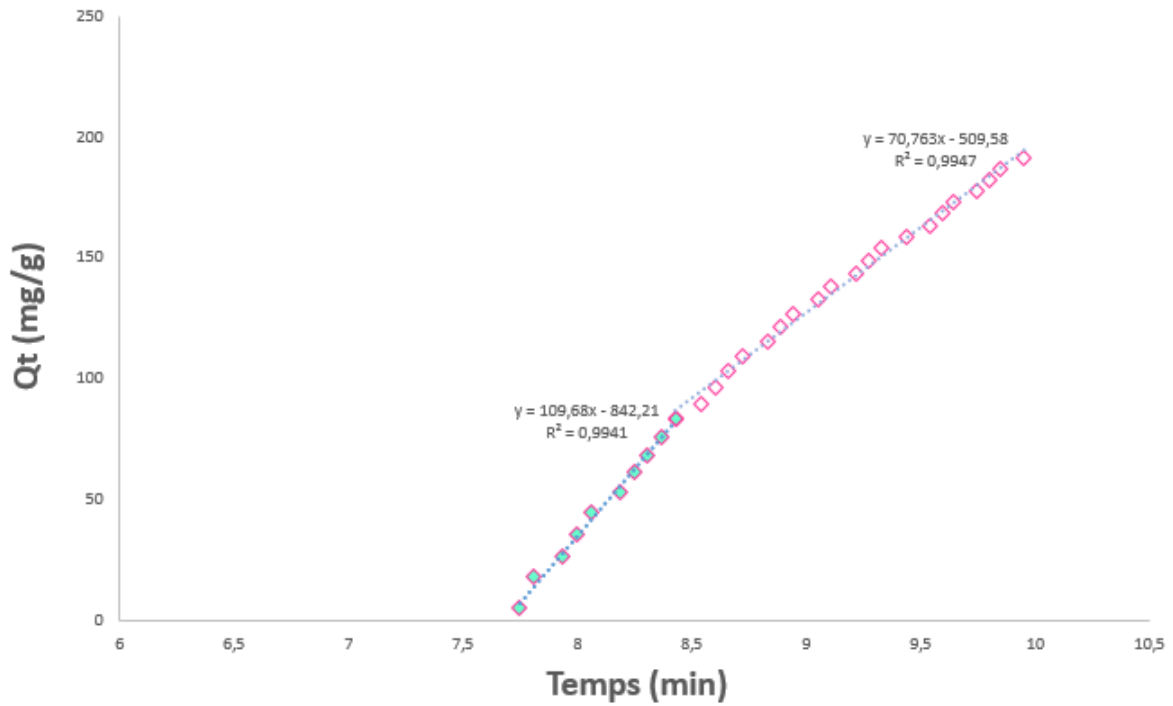


Figure IV.13 : Cinétique d’adsorption intra particulaire de CO₂ dans le matériau Br-1

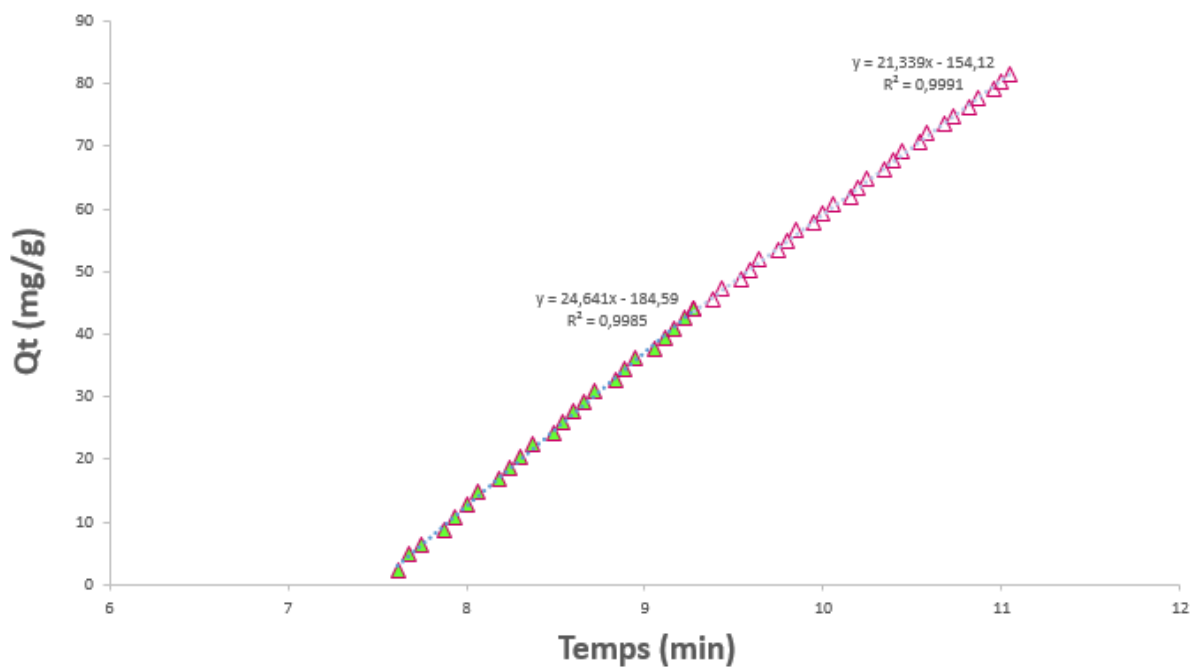


Figure IV.14 : Cinétique d’adsorption intra particulaire de CO₂ dans le matériau CO-3.

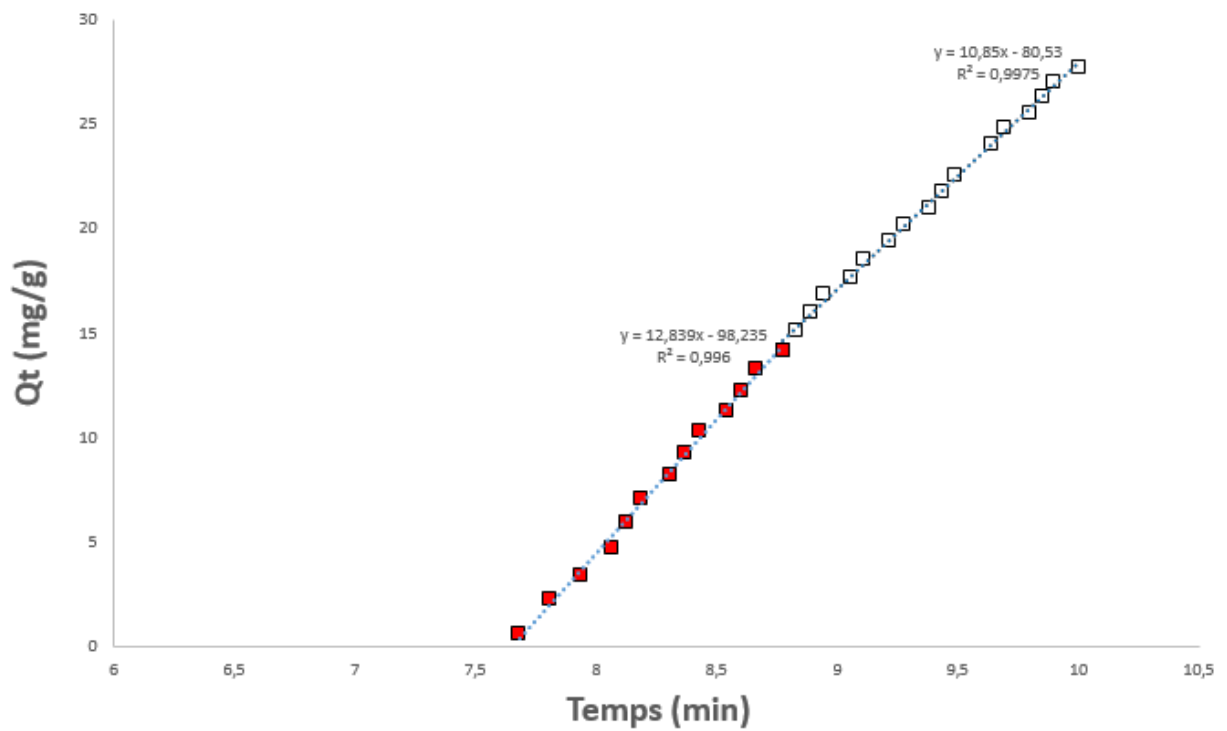


Figure IV.15 : Cinétique d'adsorption intra particulaire de CO₂ dans le matériau Br-2.

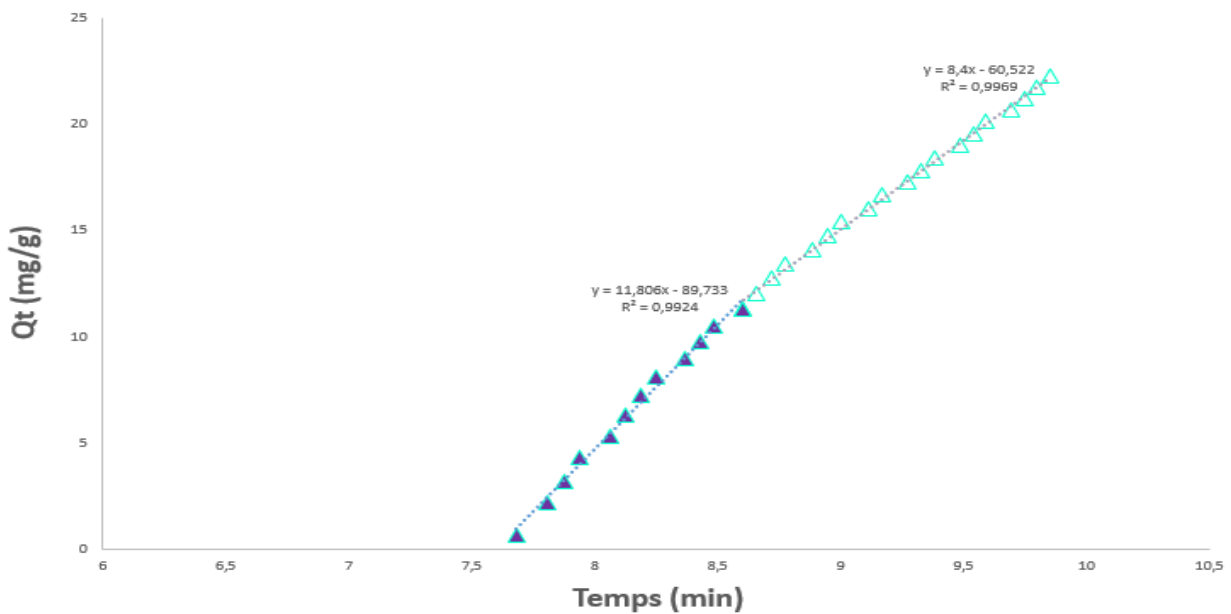


Figure IV.16 : Cinétique d'adsorption intra particulaire de CO₂ dans le matériau Br-3.

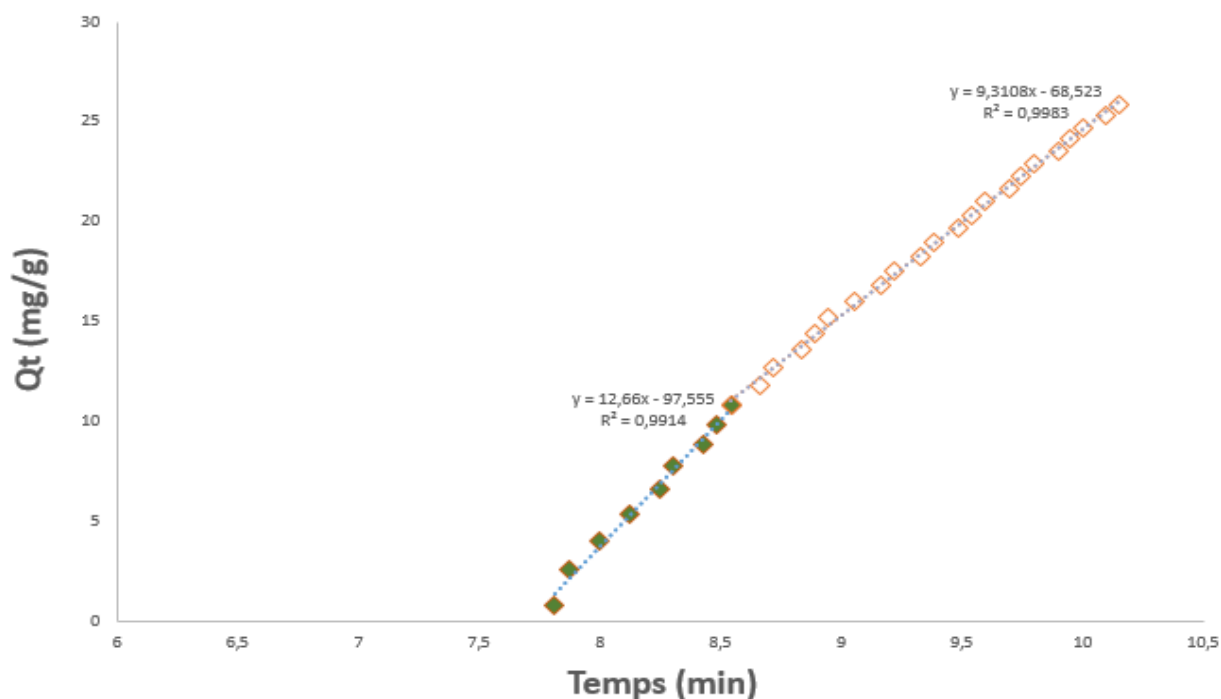


Figure IV.17 : Cinétique d'adsorption intra particulaire de CO₂ dans le matériau Br-4.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis en exergue la possibilité pour des matériaux siliciques que nous avons préparé avec un tensioactif non ionique jamais utilisé auparavant dans la synthèse des matériaux, d'être de très bons adsorbants pour des composés volatils considérés comme polluants et contaminants.

L'approche thermodynamique fait apparaître des quantités adsorbées appréciables pour des matériaux purement siliciques. Le dioxyde de carbone s'adsorbe bien à l'instar des molécules organiques légères comme l'acétone.

L'étude de la cinétique a montré que l'adsorption concerne aussi bien la surface externe que les pores à l'intérieur de la silice ; une corrélation presque parfaite entre l'expérience et les équations théoriques est avancée pour décrire le pseudo-ordre n qui caractérise l'ensemble des couples adsorbat-adsorbant.

Références bibliographiques

- [1]: A.M.yusof, L.K. Keat, Z. Ibrahim, Z.A. Madjid et N.A. Nizam, *J. Hazardous Materials*, 174, 2010, 380-385
- [2]: Langmuir, I. *Journal of the American Chemical Society*, 40, (1918)1361-1403
- [3]: Freundlich, H.M.F., *Journal of Physical Chemistry*, 57, (1906) 385-470
- [4]: A.L. Chaffee, G.P. Knowles, Z. Liang, Jun Zhang, P. Xiao, and P.A. Webley, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 1(2007), 11-18
- [5]: V. Zelenak, D. Halamova, L. Gaberova, E. Bloch, and P. Llewellyn., *Mesoporous and Microporous Materials*, 116(2008), 358-364
- [6]: W.J.J. Stevens, M. Mertens, S. Mullens, I. Thijs, G. Van Tendeloo, P. Cool and E.F. Vansant, *Microporous and Mesoporous Materials*, 93 (2006), 119-124
- [7]: T.-L. Chew, A. Ahmad, S. Bhatia, *Adv. Colloid Interface Sci.* 153 (2010) 43-57.
- [8]: A. Sayari, Y. Belmabkhout, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 6312-6314.
- [9]: Ugurlu, M. et Karaoglu, M.H., *Microporous and Mesoporous Materials*, 139, (2011)173-178
- [10]: Zhang, M.L., Zhang, H.Y., Xu, D., Han, L., Niu, D.X., Tian, B.H., Zhang, J.A., Zhang, L.Y. et Wu, W.S. *Desalination*, 271, (2011)111-121
- [11]: Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Hung Sven Vetem Hand*, 24, 1-39
- [12]: Ho, Y.S et McKay, G., *Process Biochemistry*, 1999, 34: 451-465
- [13]: Weber, W.J et Morris, J.C., *Proceedings of the International Conference on Water Pollution Symposium* (1962) 2: 231-266
- [14]: Ho Y.S., Ng, J.C.Y et McKay G., *Separation and Purification Reviews*, 29, (2000) 189-232
- [15]: Rudzinski W et Plazinski W., *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, (2006) 16514-[16525
- [16]: Yusof, A.M., Keat, L.K., Ibrahim, Z., Majid, Z.A. et Nizam, N.A.) *Journal of Hazardous Materials*, 174, (2010)380-385
- [17]: Arslan, A. et Veli, S., *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43, (2012)393-398
- [18]: Boopathy, R., Karthikeyan, S., Mandal, A.B et Sekaran, G., *Environmental Science and Pollution Research*, 20, (2013) 533-542
- [19]: Liu, H.W., Dong, Y.H., Wang, H.Y., et Liu, Y. *Journal of Environmental Sciences-China*, 22,(2010a) 1513-1518
- [20] : Liu, H.W., Dong, Y.H., Wang, H.Y., et Liu, Y., *Desalination*, 263, (2010b) 70-75

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Nous avons exploré, à travers les résultats de ce mémoire, la texture et la structure des silices mésoporeuses préparées par un mode de synthèse simplifié et à partir de tensioactifs non ioniques copolymères. Le but de ce travail est de parvenir à des silices mésoporeuses ayant une porosité contrôlée et issues de la méthode sol-gel. L'effet de certains paramètres de synthèse tels que la nature du tensioactif, la concentration d'acide utilisée, le rapport molaire tensioactif/silicium et la température a été étudié. L'utilisation d'une grande quantité de HCl dans le mélange réactionnel comprenant aussi tétraéthylorthosilicate (TEOS), CO-990 et H₂O favorise la formation de pores très larges mais également l'ajustement du pH qui régit leur disposition.

Afin d'obtenir des pores assez larges qui devraient faciliter la diffusion de réactifs encombrés dans les matériaux, nous nous sommes imposé l'utilisation, d'un copolymère commercial et raisonnablement bon marché comme molécule amphiphile : le copolymère neutre Igepal CO-890 et CO-990, qui est également non bio toxique et biodégradable ainsi que leurs similaires que sont les tensioactifs de type Igepal de moindre valeur de leur balance HBL.

L'étude des paramètres de synthèse nous a permis de comprendre l'influence de chaque réactif du mélange réactionnel étudié. En effet, l'augmentation de la température du mûrissement (40°C) permet d'augmenter les caractéristiques structurales et texturales et de modifier la morphologie du matériau. Nous avons prouvé, pour la première fois à notre connaissance, qu'une silice mésoporeuse de type vermiculaire pourra être obtenue après seulement 60 min d'agitation à l'ambiante suivie de 24 h de vieillissement à l'étuve à 100 °C. Nous avons constaté, que le vieillissement à 100 °C favorise la condensation des silanols et efface les différences de sa teneur détectée lors du mûrissement entre les échantillons. De même, la calcination conventionnelle (4 h à 500 °C sous air) réduit les quantités des groupements Si-OH présents sur la surface des matériaux bruts de synthèse. L'étape de séchage favorise probablement elle aussi la condensation des silanols, c'est pourquoi dans les perspectives de ce travail nous jugeons nécessaire d'étudier l'influence de l'étape de lavage et de séchage du matériau.

Les phases siliciques qui se développent autour des micelles organiques se disposent selon une matrice cubique ou hexagonale, en fonction des conditions de synthèse. Ces phases amorphes et peu ordonnées évoluent vers une symétrie plus ordonnée si la concentration du milieu est très forte.

D'autres paramètres du mélange réactionnel influent sur la texture poreuse. Le comportement de la molécule tensioactive, comme CO-990 et CO-890 jamais utilisées dans la synthèse des matériaux mésoporeux, laisse penser à une importante distorsion de sa chaîne hydrophobe pour former des micelles de type sphérique ou cylindrique. Nous le constatons avec les pores de forme vermiculaire ou parfois cylindrique ayant des dimensions de l'ordre de 40 à 60Å.

Dans une seconde étape, nos matériaux ont été évalués en tant qu'adsorbants pour le piégeage de molécules organiques légères dont le dioxyde de carbone. Une étude thermodynamique montre que le modèle Freundlich s'applique mieux aux isothermes d'adsorption de CO₂ à l'ambiante et à 0°C. Alors que l'adsorption des molécules organiques comme l'acétone et le toluène très rapide conduit à des isothermes proches du modèle de Langmuir. Les quantités adsorbées sont appréciables pour des matériaux purement siliciques comparativement aux matériaux fonctionnalisés avec des amines cités dans la littérature. On peut en conclure que les capacités d'adsorption des matériaux préparés dépendent étroitement de leur texture ; la présence de pores en forme de trou de ver favorise davantage l'adsorption des COV plutôt que les pores uniformes et larges où le phénomène de désorption est non négligeable.

L'étude de la cinétique d'adsorption a montré un pseudo-ordre de vitesse proche de la valeur de 2. La valeur s'écarte peu lorsqu'on change le support silicique mais varie sensiblement avec le type du COV étudié. Les interactions latérales entre les molécules, l'absence ou non de la polarité ainsi que la configuration de la molécule organique sont responsables et influent les paramètres de la cinétique.

Ce travail pourrait permettre également d'utiliser ces matériaux poreux préparés de manière peu laborieuse, dans la catalyse en chimie organique en modifiant l'hydrophobicité de leur surface par greffage ou imprégnation de groupements fonctionnels. Ce sera, nous l'espérons la suite à développer.

ANNEX

Valeurs expérimentales des quantités adsorbées des composés H₂O, C₃H₆O, C₃H₇OH.

Eau+ Nacl CO-1	Temps (min)	40	60	90	120	240	1200	1440	2880
	m_{ads} (mg/g)	90.95	104.15	113.45	117.85	171.15	333.50	385.33	411.73

Eau+ Nacl CO-2	Temps (min)	40	60	90	120	240	1200	1440	2880
	m_{ads} (mg/g)	83.71	99.27	115.74	117.57	171.55	407.14	434.58	454.25

Eau+ Nacl BR-1	Temps (min)	40	60	90	120	240	1200	1440	2880
	m_{ads} (mg/g)	19.83	20.88	25.05	31.84	78.81	259.40	271.39	283.92

Eau+ Nacl CO-3	Temps (min)	40	60	90	120	240	1200	1440	2880
	m_{ads} (mg/g)	6.56	12.57	16.95	19.68	56.31	148.17	167.30	175.50

Eau+ Nacl BR-2	Temps (min)	40	60	90	120	240	1200	1440	2880
	m_{ads} (mg/g)	21.26	31.62	36.53	56.70	114.50	179.93	188.11	190.30

Eau+ Nacl BR-3	Temps (min)	40	60	90	120	240	1200	1440	2880
	m_{ads} (mg/g)	132.95	160.22	177.27	192.04	222.72	242.04	248.86	251.14

Eau+ Nacl BR-4	Temps (min)	40	60	90	120	240	1200	1440	2880
	m_{ads} (mg/g)	188.52	204.91	222.33	231.55	242.83	259.22	263.32	265.37

L'acetone CO-1	Temps (min)	40	60	90	120	240	1200	1440	2880
	m _{ads} (mg/g)	328.98	339.02	346.04	376.13	414.24	525.58	535.60	550.63

L'acetone CO-2	Temps (min)	40	60	90	120	240	1200	1440	2880
	m _{ads} (mg/g)	284.15	347.90	416.21	443.53	464.02	584.69	591.53	598.36

L'acetone BR-1	Temps (min)	40	60	90	120	240	1200	1440	2880
	m _{ads} (mg/g)	211.42	216.70	226.21	232.56	304.44	392.70	396.40	416.49

L'acetone CO-3	Temps (min)	40	60	90	120	240	1200	1440	2880
	m _{ads} (mg/g)	142.57	189.19	197.30	206.75	236.49	392.57	402.02	412.16

L'acetone BR-2	Temps (min)	40	60	90	120	240	1200	1440	2880
	m _{ads} (mg/g)	129.51	166.87	173.72	180.57	187.42	330.63	336.86	342.46

L'acetone BR-3	Temps (min)	40	60	90	120	240	1200	1440	2880
	m _{ads} (mg/g)	228.30	229.64	232.30	234.98	237.65	443.26	451.27	453.94

L'acetone BR-4	Temps (min)	40	60	90	120	240	1200	1440	2880
	m _{ads} (mg/g)	202.83	204.48	212.80	215.29	219.45	356.61	359.94	368.24

Propanol-1 CO-1	Temps (min)	40	60	90	120	240	1200	1440	2880
	m _{ads} (mg/g)	239.87	300.32	352.41	371.06	445.66	464.95	486.81	488.74

Propanol-1 CO-2	Temps (min)	40	60	90	120	240	1200	1440	2880
	m _{ads} (mg/g)	207.90	252.61	307.20	342.04	445.41	464.57	483.16	502.90

Propanol-1 BR-1	Temps (min)	40	60	90	120	240	1200	1440	2880
	m _{ads} (mg/g)	178.04	203.62	207.35	214.82	232.94	271.85	277.71	308.10

Propanol-1 CO-3	Temps (min)	40	60	90	120	240	1200	1440	2880
	m _{ads} (mg/g)	164.79	171.22	176.04	182.47	209.00	258.04	270.09	274.92

Propanol-1 BR-2	Temps (min)	40	60	90	120	240	1200	1440	2880
	m _{ads} (mg/g)	165.31	169.38	173.44	176.15	191.06	201.90	213.41	232.38

Propanol-1 BR-3	Temps (min)	40	60	90	120	240	1200	1440	2880
	m _{ads} (mg/g)	138.27	149.44	152.23	157.82	181.56	284.92	289.10	314.24

Propanol-1 BR-4	Temps (min)	40	60	90	120	240	1200	1440	2880
	m _{ads} (mg/g)	95.62	105.99	107.14	110.60	115.20	253.45	256.91	278.80

Toluene CO-1	Temps (min)	40	60	90	120	240	1200	1440	2880	4320
	m_{ads} (mg/g)	139.72	160.27	166.99	236.45	318.89	468.11	545.22	696.22	710.13

Toluene CO-2	Temps (min)	40	60	90	120	240	1200	1440	2880	4320
	m_{ads} (mg/g)	159	178.64	198.41	285.63	340.66	498.36	563.65	685.25	748.12

Toluene BR-1	Temps (min)	40	60	90	120	240	1200	1440	2880	4320
	m_{ads} (mg/g)	165.32	196.88	234.21	291.05	368.47	389.65	404.23	434.85	444.43

Toluene CO-3	Temps (min)	40	60	90	120	240	1200	1440	2880	4320
	m_{ads} (mg/g)	186.58	214.51	268.78	378.52	401.21	564.54	572.22	610.12	696.32

Toluene BR-2	Temps (min)	40	60	90	120	240	1200	1440	2880	4320
	m_{ads} (mg/g)	152.65	189.25	205.18	263.35	275.77	352.49	377.31	398.85	410.32

Toluene BR-3	Temps (min)	40	60	90	120	240	1200	1440	2880	4320
	m_{ads} (mg/g)	120.02	155.98	210.05	268.98	355.23	376.66	404.87	412.32	460.55

Toluene BR-4	Temps (min)	40	60	90	120	240	1200	1440	2880	4320
	m_{ads} (mg/g)	130.21	163.64	174.06	181.34	243.21	289.89	300.47	336.96	370.32

Résumé

Des synthèses en milieu hydrothermal ont permis d'obtenir des matériaux purement siliciques mésoporeux, à partir des molécules copolymère amphiphile appelées CO-890 et CO-990 jamais utilisées auparavant dans la préparation des solides mésoporeux, mais également les molécules de type Igépal (Brij35-58-78 et 98) comme source organiques. La structure et la texture poreuse dépend des conditions de synthèse comme la composition massique du mélange réactionnel, son acidité en faisant varier le pH ou la durée de vieillissement des gels. Des phases amorphes de la silice adoptent ainsi une disposition cubique ou hexagonale autour de pores dont la taille se situe entre 40 et 100 Å ; la surface spécifique atteint, pour certains d'entre eux, les 1450 m²/g et un volume poreux de l'ordre de 2 cm³/g alors que les pores sont, soit uniformes et cylindriques, soit en forme vermiculaire.

De part leurs propriétés texturales, ces matériaux constituent de bons adsorbants à des molécules organiques légères ; une étude thermodynamique et cinétique de l'adsorption de CO₂ a montré une valeur élevée des quantités adsorbées et une très bonne corrélation entre les points expérimentaux et les modèles théoriques d'adsorption et de cinétique. Par ailleurs, en milieu ambiant, ces matériaux s'avèrent être de bons adsorbants pour des composés organiques volatils tels l'acétone ou le toluène.

Un certain nombre de techniques d'analyses et d'équations théoriques sont décrites et utilisées dans cette étude et qui ont servi à comprendre le processus de formation des phases siliciques ainsi que les capacités d'adsorption liées étroitement à leur texture

Mots-clés : Tensioactif Non Ionique ; Silice Mésoporeuse, Adsorption ; Cinétique.