

République Algérienne Démocratique Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي-
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة ابن خلدون - تيارت
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



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

Mémoire

Présenté par :

M^{elle} . Manseri Rania
M^{elle} . Alioui Razika

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie
Spécialité: Chimie des Matériaux
Sujet :

Synthèse et caractérisation des nouveaux matériaux siliciliques à partir d'un copolymère

soutenu le : 30/06/2019

Devant le jury :

Mm.Drissi .M	Presidente	MCA	UNIV -Tiaret
Mr. Dahou.B	Examineur	MCB	UNIV -Tiaret
Mm.Dahane .S	Encadreur	MCB	UNIV -Tiaret

Année Universitaire : 2018/2019

La liste des abréviations :

BET:	Brunauer, Emmett et Teller.
BJH:	Barrett-Joyner-Halenda.
CMC:	Cristal Micelle Concentration.
CTAB:	Cetyltriméthyl ammonium Bromide.
CTM:	Cooperative Templating Mechanism.
DRX:	Diffraction des rayons X.
DMDDA:	N-N-diméthyl-dodécylamine.
FID:	Free Induction Decay
IUPAC:	Union International de Chimie pure et Appliquée.
LCT:	Liquid Crystal Templating.
MAS:	Magic Angle spinning.
M41S:	famille d'aluminosilicates mésoporeux nommés M41S
MCM:	Mobil Composition of Matter.
MSU:	Mesoporous Structural Units.
PMOS:	Organosilicates Mésoporeux Périodiques.
Peg :	polyéthylénglycole.
Plyvinyl :	polyvinylpyrrolidone.
RMN:	Résonance Magnnnétique Nucléaire.
SBA:	Santa Barbara Amorphous.
TEOS:	Tétraméthyl ammonium hydroxyde.

Liste des figures

Figure	Titre	Page
I.1	Principales familles de solides poreux et leur distribution en taille de pore (Behrens 1993)	05
I.2	schéma des trois structures	06
I.3	Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel	09
I.4	<i>Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM</i>	10
I.5	<i>Mécanisme transcriptif LCT</i>	10
I.6	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)	11
I.7	Schéma simplifié d'une molécule amphiphile	13
I.8	Le CTAB, hexadecyl trimethylammonium bromide	15
I.9	Diagramme de phase du CTAB dans l'eau (Besson, Gacoin et al. 2003)	16
I.10	Formation d'un pont siloxane par condensation de deux groupements silanol (despas 1998).	17
I.11	schématisation des principaux types des groupements silanols	17
I.12	épaisseur de parois du MCM-41	18
II.1	Symétrie hexagonale observée dans l'échantillon SUM-13 par indexation des réflexions présentes du spectre DRX	33
II.2	Spectre DRX d'une phase silicique peu ordonnée avec une disposition cubique. L'indexation révèle trois réflexions distinctes qui caractérisent une symétrie cubique de type Fm3m	33
II.3	Clichés de microscopie MEB de l'échantillon SUM-13	34
II.4	Clichés de microscopie MEB de l'échantillon SUM-15	35
II.5	Clichés de microscopie MET des deux échantillons SUM-13 (à gauche) et SUM-15 (à droite)	35
III.1	Protocole de synthèse de MS41	40
III.2	Schéma général d'un spectromètre IR à transformée de Fourier (à gauche), photo du spectromètre IRTF 8300(à droite).	42

III.3	Spectres FTIR de SI-MCM-41	44
III.4	Si-MCM poly (1000)	44
III.5	Si-MCM poly (3000)	45
III.6	Si-MCM poly (2000)	46
III.7	Si-MCM-41-polyvinyle.	46
III.8	Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (d est la distance inter réticulaire entre eux familles de plans atomiques, et λ est la longueur d'onde du rayonnement incident).	49
III.9	Schéma simplifié d'un diffractomètre à rayons X.	49
III.10	Le spectre DRX de Si-MCM-41	50
III.11	Le spectre DRX de Si-MCM poly3000(1-2-3M).	52
III.12	Le spectre DRX de Si-MCM polyvinyle	52
III.13	Le spectre DRX de Si-MCM poly (1000-2000)	54

Liste des Tableaux

Tableaux	Titres	Page
I.1	les principaux matériaux mésoporeux	7
I.2	principaux types d'adsorbants industriels	22
I.3	résume les principales applications des biopolymères dans le domaine médical.	26
III.1	les principaux réactifs utilisés.	38
III.2	représente l'aspect physique et le rendement pour le poly (1000, 2000, 3000)	39
III.3	représente l'aspect physique et le rendement pour le polyvinyl	39
III.4	les paramètres structuraux déterminés par DRX pour les deux échantillons.	53

Liste des tableaux

Tableau I. 1 : les principaux matériaux mésoporeux.....	10
Tableau I. 2: présente les principaux types d'adsorbant industriels	25
Tableau I. 3: résume les principales application des biopolymères dans le domaine médical.....	29
Tableau ω : les paramètres structuraux déterminés par DRX pour les deux échantillons.	

chapitre	Titres	Page
1	Introduction générale	2
I.1	Généralités sur les matériaux poreux	4
I.1-1	Historique des matériaux mésoporeux	5
I.1-2	Différents types des matériaux mésoporeux	6
I.1-3	Les principaux matériaux mésoporeux	6
I.2	Les mécanismes de formation des matériaux mésoporeux	7
I.2-1	Le procédé sol-gel	7
I.2-2	Principaux états du système lors de la transition sol-gel	8
I.2-1-1	Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM	10
I.2-2-2	Le mécanisme transcriptif LCT	10
I.2-2-3	Interactions à la surface	11
I.2-2-3-1	Mécanisme $S^+ I^-$ (voie de synthèse "Mobil")	11
I.2-2-3-2	Mécanisme ($S^- I^+$)	12
I.2-2-3-3	Mécanismes ($S^+ X^- I^+$)	12
I.2-2-3-4	Mécanisme ($S^- X^+ I^-$)	12
I.2-2-3-5	Mécanisme ($S^0 I^0$)	12
I.2-2-4	Synthés des matériaux mésoporeux	12
I.2-2-5	Les tensioactifs	13
I.2-2-5-1	Définition	13
I.2-2-5-2	Les différentes familles de tensioactif	14
I.2-2-5-2-1	Les tensioactifs Non-ioniques	14
I.2-2-5-2-2	Les tensioactifs anioniques	14
I.2-2-5-2-3	Les tensioactifs cationiques	15
I.2-2-5-2-4	Les tensioactifs zwitterioniques	15
I.2-2-5-5-5	Les surfactants neutres	16
I.2-3	Propriété des matériaux mésoporeux MCM-41	16
I.2-3-1	Propriété de surface de silices	16
I.2-3-1-1	groupements siloxane	16
I.2-3-1-2	groupements silanols	17
I.2-3-1-3	Hydrophobie / hydrophile de la surface	18
I.2-3-1-4	Taille des pores	18
I.2-3-1-5	Epaisseur de parois	18
I.2-3-1-6	Stabilité hydrothermique	18
I.2-3-1-7	Insertion d'hétéroatomes	19
I.2-3-1-8	Insertion du cuivre	19
I.2-3-1-9	Application	20
I.2-3-1-9-1	Adsorption	21
I.2-3-1-9-2	Les adsorbants	22
I.2-3-1-10	Catalyseur acide	23
I.2-3-1-11	Catalyseur basique	23
I.2-3-1-12	Support catalytique	23
I.2-3-1-13	Les avantages d'utilisation matériaux mésoporeux comme catalyse	24
I.2-3-1-14	Principe actif	24
I.3	Polymère	25
I.3-1	DÉFINITIONS	25

I.3-2	POLYMÉRISATION	25
I.3-3	Propriétés des polymère	25
I.3-3-1	En médecine et pharmacie	26
II.1	Les différentes méthodes de la synthèse MCM-41	32
II.1-1	Synthèse conventionnelle	32
II.1-2	Synthèse non conventionnelle	32
III.1	Réactifs	38
III.2	Préparation de Si-MCM-41	38
III.2-1	Synthèse de Si-MCM-41	38
III.2-2	Mode opératoire	38
III.3	Préparation de MCM41 à partir d'un polymère	39
III.3-1	Si-M41S à partir d'un polyéthylène glycol 1000	39
III.3-1-1	La synthèse de Si-M41S à partir d'un polyéthylène glycol (1000, 2000, 3000); 1/2/3M	39
III.3-2	La synthèse de Si-M41S à partir Polyvinylepyrrolidone	39
III.4	Technique d'analyses	41
III.4-1	Spectroscopie infrarouge (IR)	41
III.4-1-1	Principe	41
III.4-1-2	Appareillage	41
III.4-1-3	Résulta est discussions	43
III.4-1-4	Infra rouge	43
III.4-1-4-1	Interprétation IR	43
III.4-2	Diffraction de rayons X (DRX)	47
III.4-2-1	Principe	47
III.4-2-2	Caractérisation des M41S par diffraction des rayons X	48
III.4-2-3	Appareillage	49
III.4-2-4	Diffraction des rayons X	50
III.4-2-4-1	Interprétation DRX	50

INTRODUCTION GENERALE

Une des tendances actuelles en matière de recherche scientifique est la production des différents nano-matériaux comprendre leur propriétés et fonctionnalités afin d'améliorer leurs propriétés structurale, texturale et catalytique. Ayant déjà bouleversé, au cours de ces dernières années, les domaines de l'électronique appliquée aux technologies de l'information et de la communication, de l'informatique, des semi conducteurs et des matériaux composites, les nanotechnologies sont aujourd'hui un outil irremplaçable dans l'étude chimique, biologique et médicales du vivant.

La découverte des matériaux mésoporeux organisés en 1992 par les chercheurs de la compagnie Mobil est un tournant dans l'histoire des nano-matériaux. L'équipe du Dr. Kresge (Kresge, Leonowicz et al. 1992) a développé une technique consistant à faire polymériser un précurseur inorganique autour de micelles de tensioactifs selon le procédé sol-gel, puis à éliminer le tensioactif pour libérer les pores.

La synthèse des matériaux mésoporeux a été marquée par des développements extraordinaires depuis une vingtaine d'années. La découverte des matériaux mésoporeux et plus précisément de la famille désignée par M41S (MCM-41, MCM-48, et MCM50) par la compagnie Mobil a été un événement scientifique très important dans l'histoire des solides poreux.

L'incorporation d'hétéroatomes tels que Fe, Ti, V, Cr, Cu, Zn ... à l'intérieur des pores et à la surface des matériaux mésoporeux permet d'exalter les propriétés acido-basique et d'oxydo-réduction. Par ailleurs, le greffage des fonctions actives a augmenté l'utilisation de ces matériaux vers autre applications très spécifiques.

Par la suite, d'autres matériaux mésoporeux ont été découverts (MSU, FSM-16, ...). Si le protocole de synthèse est pratiquement le même, ces matériaux sont obtenus par utilisation de tensioactifs non ioniques, tels les di-block copolymères ou triblock copolymères pour la synthèse des matériaux SBA par exemple.

L'application la plus importante de ces matériaux fut leur utilisation comme support catalytique puisqu'ils se distinguent par des surfaces spécifiques très grandes, pouvant atteindre les 1000 m²/g ; ensuite, si la surface est fonctionnalisée par des groupements actifs ou des cations de métaux de transition, ils servent de catalyseurs à de nombreuses réactions en chimie organique ou chimie fine.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres :

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 la Synthèse des solides mésoporeux à partir d'un agent structurant différent du surfactant. Ce chapitre nous a permis de connaître les meilleurs

stratégies de synthèse en fonction de la nature de copolymère ainsi la proportion silice/copolymère utilisée.

Le dernier chapitre est réservé pour la partie expérimentale: protocoles de synthèse, résultats et discussion: deux types de polymères ont été utilisés: Polyéthylène glycol (deux têtes hydrophiles) et polyvinyle pyrrolidone (balance hydrophile-hydrophobe). Leur protocole de synthèse suivi est le même utilisé déjà, dans la synthèse de la famille MS41 avec quelques modifications opératoires.

En clôturant ce manuscrit par une conclusion générale.

1 Généralités sur les matériaux poreux:

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

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

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

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

- Les solides microporeux tels que les zéolithes et les solides apparentés (diamètres des pores inférieurs à 2 nm).

- Les solides mésoporeux organisés ou non (diamètre de pores compris entre 2 et 50 nm).

- Les solides macroporeux, tels les verres poreux (diamètres des pores supérieur à 50 nm).

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

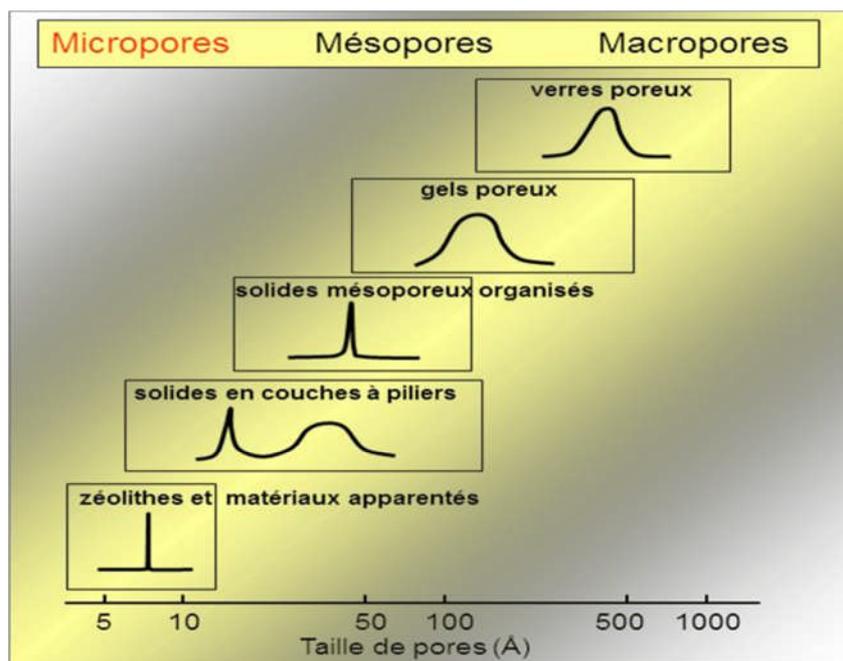


Figure I.1 : Principales familles de solides poreux et leur distribution en taille de pore (Behrens 1993).

1.1 Historique des matériaux mésoporeux

La première synthèse de matériaux méso poreux ordonnés a été décrite dans un brevet américain en 1970[2,3]. Cependant, à cause d'un manque d'analyses, les propriétés notables de ces composés ne sont pas remarquées. Au début des années 90, le groupe japonais de Kuroda réussit à synthétiser un matériau mésoporeux à partir d'une argile nommée Kanémitte possédant des couches de silices lamellaires [4,5]. L'échange ionique entre les ions alcalins de l'argile et les molécules tensioactives, molécules hydrophobes pourvues d'une tête hydrophile chargée positivement, permet la réorganisation des couches de silices en structures hexagonales ordonnées. En 1992, une équipe de chercheurs de la compagnie Mobil Oil ont ouvert un nouveau pan de la recherche en chimie des matériaux en découvrant un procédé sol-gel de préparation de matériaux mésoporeux [6,7].

La vraie nouveauté méthodologique est venue de l'utilisation d'agrégats supramoléculaires de tensioactifs. Ces derniers, sous la forme d'une phase de type cristal liquide, permettent l'assemblage d'un composite mésostructuré pendant la condensation de précurseur de silice.

Les matériaux mésoporeux sont obtenus après retrait du tensioactif par calcination ou par extraction.

1.2 Différents types des matériaux mésoporeux :

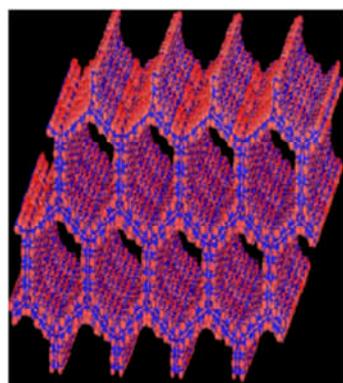
Beck et collaborateurs [8,9] ont synthétisé une nouvelle famille d'aluminosilicates mésoporeux nommés M41S. L'emploi du procédé sol-gel permet une multiplication des synthèses. Ainsi, de légères modifications des conditions de synthèse ou des réactifs permettent de faire varier la composition chimique, le diamètre des pores compris entre 2 et 10 nm ainsi que l'organisation spatiale des matériaux. Les représentants les plus connus de cette famille sont :

-les solides siliciques MCM-41 (MCM pour « Mobil Composition of Matter »)

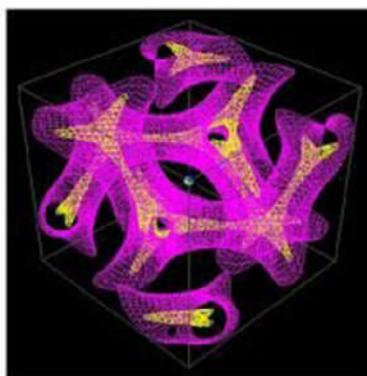
Dont les pores sont agencés de façon hexagonale 2D à l'instar des nids d'abeilles, le groupe d'espace correspondant est (P6mm) ;

-les MCM-48 d'arrangement 3D cubique avec des canaux qui s'enchevêtrent ; groupe d'espace (Ia3d)

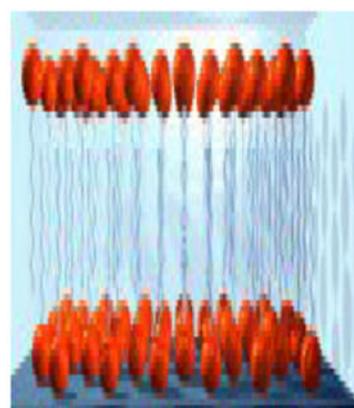
-les MCM-50 de structure lamellaire, groupe d'espace P2, elle est constituée de couches successives séparées par des agents tensioactifs agencés en lamelles, cela ressemble fortement aux membranes cellulaires.



Hexagonale MCM-41



Cubique MCM-48



Lamellaire MCM-50

Figure I .2 schéma des trois structures

1.3 Les principaux matériaux mésoporeux :

Les matériaux de type M41S ont été à l'origine préparés dans des conditions basiques. Mais ces synthèses ont été étendues ultérieurement aux conditions acides menant à des matériaux mésoporeux de diverses symétries et de propriétés de paroi différentes, tels que la famille de matériaux de type SBA de symétries hexagonales et cubiques variables [10, 11, 12,13]. Des conditions neutres ont été utilisées pour préparer des matériaux mésoporeux en utilisant les amines primaires non ioniques pour la synthèse, exemple du MSU matériau hexagonal désordonné et du HMS [14,15, 16].

Les silicates mésoporeux principaux et les symétries correspondantes sont récapitulés dans le tableau 1.

Code		Dimensionnelite, ordre et groupe sopatial	Type de surfactant	Milieu	Diametre des pores (nm)
MS-41	MCM-41	2D hexagonal(P6mm)	Cationique	Basique	3.70
	MCM-48	Cubique(Ia3d)	Cationique	Basique	3.49
FSM	FSM-16	2D hexagonal (P6mm)	Cationique	Basique	2.80
MSU	MSU	Hexagonal (desordonne)	Neutre	Neutre	3.10-5.80
	MSU-G	Lamellaire	Cationique	Neutre	3.20
SBA	SBA-1	Cubique (Pm3n)	Cat/anionique	Acide	2.00
	SBA-2	3D hexagonal (P6/mm)	Gemini	Acide	2.22
	SBA-3	2D hexagonal(P6mm)	Copolymère	Acide	7.80
	SBA-11	Cubique (Pm3m)	Copolymère	Acide	2.50
	SBA-15	2D hexagonal (P6mm)	Copolymère	Acide	7.80
	SBA-16	Cubique (Im3m)	Copolymère	Acide	5.40
	KIT-1	Hexagonal (desordonne)	Neutre	Basique	3.52
HMS	HMS	Hexagonal (desordonne)	Neutre	Neutre	2.80
	HMM	3D hexagonal (P6/mm)	Cationique	Basique	2.70

Tableau I.1 : les principaux matériaux mésoporeux

2 Les mécanismes de formation des matériaux mésoporeux :

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

2.1 Le procédé sol-gel :

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

Le principe de base du procédé sol-gel est donc le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions

chimiques (hydrolyse et condensation), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie « douce ».

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant du côté des matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique [17,18], l'électronique [19], les biomatériaux [20], les senseurs (détection), les supports de séparation (chromatographie). Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée [21].

La technologie sol-gel peut être avantageusement mise à profit pour immobiliser des structures organiques (catalyseurs, pigments, enzymes). Deux voies d'immobilisation peuvent être exploitées par cette technique :

i) l'immobilisation physique où le catalyseur est « encapsulé » dans la matrice inorganique lors de la formation du gel.

ii) une véritable immobilisation chimique via un greffage sur le squelette inorganique par une liaison covalente. Dans ce cas, une attention particulière sera portée afin de ne pas modifier les propriétés (catalytiques) de la molécule à greffer.

La synthèse d'un « sol » se fait classiquement à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acide ou basique contenant des alcoolates (« alcoxydes ») de formule $M(OR)_n$ où M est un métalloïde comme le Si ou un métal (par exemple Ti ou Zr) et R un groupe organique alkyle (C_nH_{2n+1}). Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol » par le biais de réactions chimiques d'hydrolyse, de condensation et de polymérisation en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé « gel ». Dans le cas d'un séchage cryogénique ou hypercritique, le gel donne un « aérogel », structure très ouverte avec une grande macroporosité. Dans le cas des revêtements, un séchage classique est opérés et en s'évaporant, les liquides résiduels provoquent des forces de capillarité importantes qui mènent à la destruction de la macroporosité et aboutissent finalement à l'obtention de structures vitreuses. On obtient de cette manière un « xérogel ».

2.2 Principaux états du système lors de la transition sol-gel :

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

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

Puis le gel vieillit (3), par greffages successifs son maillage devient plus dense, les molécules et surtout les macromolécules diffusent beaucoup plus difficilement. Cette période

peut durer plusieurs t_{gel} (d). On peut parfois observer une « synérèse » (c'est à dire une expulsion du solvant).

Diverses méthodes de séchage peuvent ensuite être employées :

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

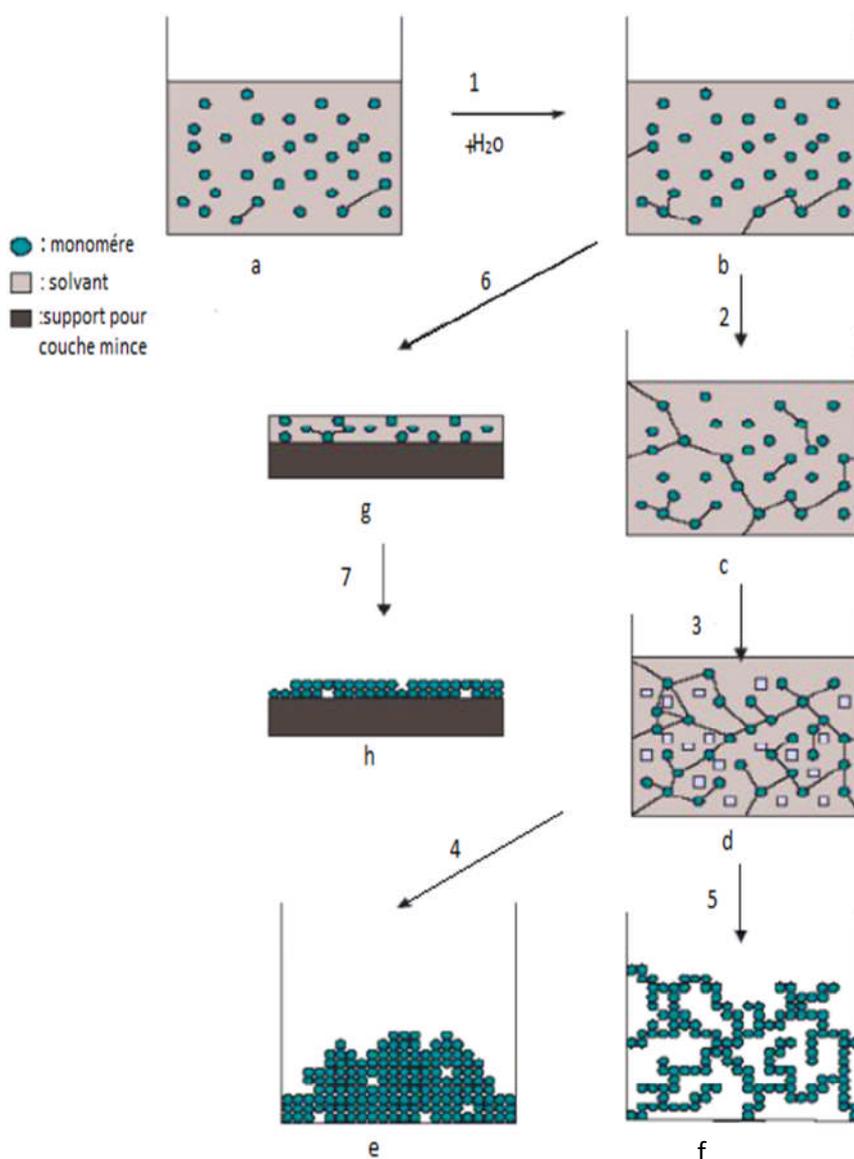


Figure I.3 : Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel.

2.2.1 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 [22,23].

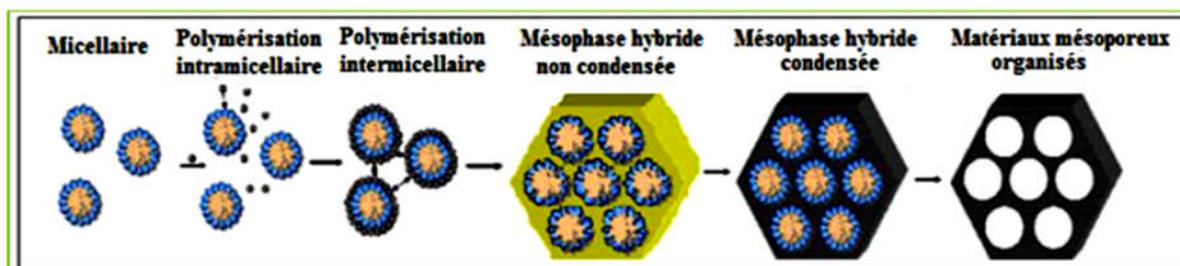


Figure I .4 : Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM

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.

2.2.2 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[24] pour préparer des silices mésostructurées à partir de tensioactifs hydrogénés non ioniques.

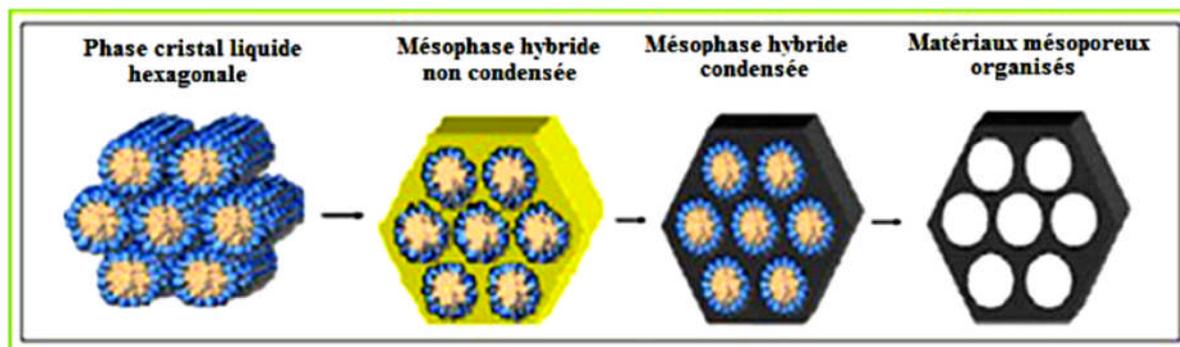


Figure I .5 : Mécanisme transcriptif LCT

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.

2.2.3 Interactions à la surface :

La condition fondamentale de construction de ces matériaux est l'existence d'une interaction entre le surfactant et le précurseur silicique de manière à inclure l'agent structurant sans qu'il y ait de séparation de phases mais plutôt de formation d'une mésophase hybride. La figure -6 illustre les différentes interactions qui peuvent exister entre les composants inorganiques et les têtes des tensioactifs.

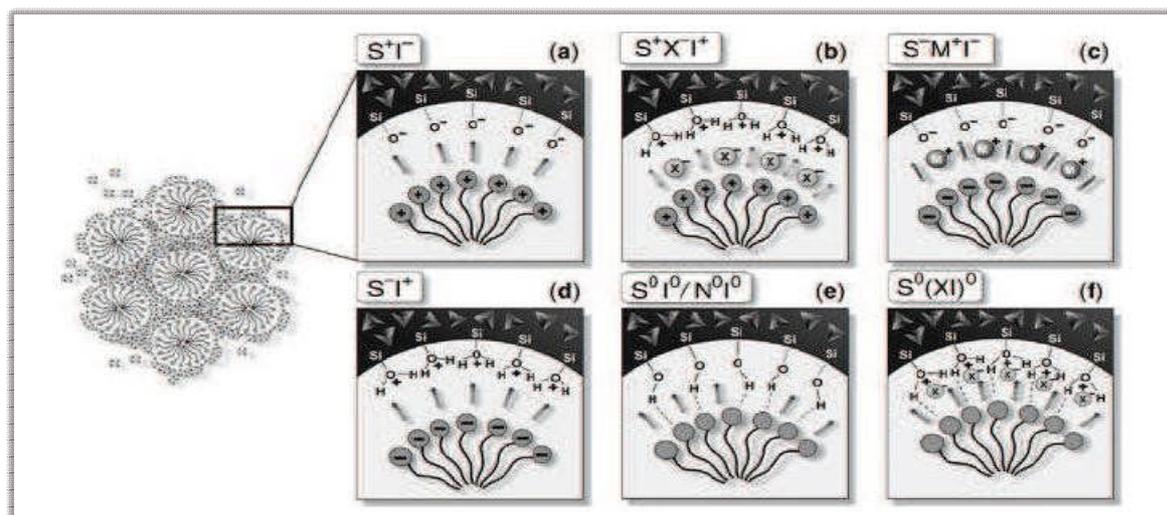


Figure I.6 : Interactions entre molécules de tensioactif et silanols de surface ; a), b) cas du tensioactif cationique ; c), d) anionique ; e) neutre ou non ionique (HMS et MSU) et f) neutre (SBA-15) [25] .

2.2.3.1 Mécanisme S⁺I⁻ (voie de synthèse "Mobil") :

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 [26]. Outre le mécanisme S⁺I⁻ correspondant à la synthèse des chercheurs de Mobil-oil, nous détaillons ci-après les différents types de mécanismes envisagés.

2.2.3.2 Mécanisme (S⁻I⁺):

Dans cette voie, c'est un agent structurant anionique (S⁻) (par exemple C₁₆H₃₃SO₃H) qui est mis en œuvre pour diriger l'autoassemblage d'espèces inorganiques cationiques (I⁺) (par exemple Pb²⁺ ou Fe²⁺) par les paires d'ions S⁻I⁺. La formation de mésostructures hexagonales ou lamellaires, d'oxyde de plomb (Pb²⁺) et de fer (Fe²⁺) a été réalisée de cette façon [26, 27,28]. En revanche cette voie ne conduit pas aux silices mésoporeuses structurées.

2.2.3.3 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) [26,29]. La synthèse du matériau MCM-41 suit cette voie en utilisant un structurant cationique ammonium quaternaire C_nH_{2n+1}(C₂H₅)₃N⁺, n=12, 14, 16,18) dans un milieu très acide (pH<1).

2.2.3.4 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, C₁₂H₂₅PO₃⁻ 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⁺OH₂⁺. 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.

2.2.3.5 Mécanisme (S⁰I⁰):

En général les synthèses employant des agents structurants neutres, sont réalisées sous des conditions acides ou neutres. Pinnavaia et al [30,31]. 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 [30], MSU-n (n=1-4) [30], MSU-V [31]. Zhao et al [32,33], 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.

2.2.4 Synthés des matériaux mésoporeux :

D'une façon générale, lors de la synthèse des matériaux mésoporeux, quatre éléments majeurs sont utilisés [34].

a) Une molécule tensioactive (agent structurant) anionique, cationique, non-ionique ou neutre pour diriger la structure finale du matériau :

b) Une source de silice (silice fumée, silicate de sodium, TEOS...).

- c) Un solvant (eau, éthanol...).
- d) Un catalyseur acide, basique ou neutre selon la synthèse désirée.

La formation du matériau mésoporeux peut être expliquée de la manière suivante [35], les molécules tensioactives comprennent une tête chargée positivement, négativement ou neutre, très hydrophile, et une longue chaîne hydrophobe. Lorsque les solutions contenant les molécules tensioactives et la source de silice sont mélangées, trois types d'interaction peuvent avoir lieu organique-inorganique, organique-organique, inorganique-inorganique, afin de minimiser l'énergie libre du système, on observe

- a) La formation d'une interface organique-inorganique (échange d'ions).
- b) L'organisation des micelles organiques entre elles de façon à former une structure Cubique, hexagonale ou lamellaire ... etc. et La condensation de la phase inorganique.

2.2.5 Les tensioactifs :

2.2.5.1 Définition :

Les mots surfactant (Surface Active Agent) [36] ou agent structurant (Template) ou encore amphiphile, désignent tous la même substance : une molécule de structure amphiphatique constituée de deux parties de nature antagoniste. Une partie hydrophobe, peu polaire et donc insoluble dans l'eau et une partie hydrophile ionique ou polaire et donc soluble en milieu aqueux comme schématisé sur la figure .7 .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.

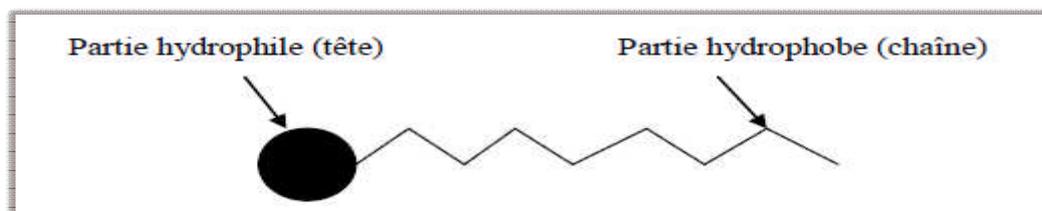


Figure I .7 : Schéma simplifié d'une molécule amphiphile

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 [37] à l'interface, ce qui détermine un ensemble de propriétés telles que la stabilisation des émulsions, des microémulsions et des miniémulsions[38] 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).

2.2.5.2 Les différentes familles de tensioactif :

- Les tensioactifs anioniques, avec une tête polaire chargée négativement et un contre-ion de charge positive.
- Les tensioactifs cationiques, avec une tête polaire chargée positivement et un contre-ion de charge négative.
- Les tensioactifs non-ioniques, avec une tête polaire ne portant pas de charge, sans contre-ion associé.
- Les tensioactifs zwitterioniques, avec une tête polaire portant deux charges compensées entre elles, sans contre-ion associé.

2.2.5.2.1 Les 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 [39]. 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 [40]. 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 [41] : les alkyles oxydes de polyéthylène $R(OCH_2CH_2)_nOH$.

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.

2.2.5.2.2 Les tensioactifs 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 [42].

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^+ .

2.2.5.2.3 Les tensioactifs 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. Le CTAB (hexadecylammonium bromide) (figure -8) est la molécule utilisée par les chercheurs de la firme Mobil pour la synthèse des matériaux mésoporeux de type M41S.

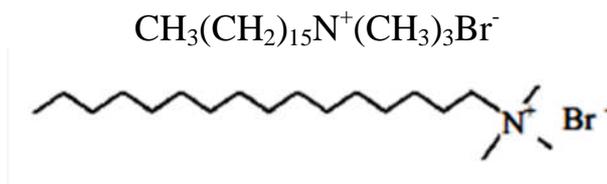


Figure I-8 : Le CTAB, hexadecyl trimethylammonium bromide

Les agents tensioactifs cationiques réduisent la tension superficielle et sont employés comme agents mouillants dans les milieux acides [42].

2.2.5.2.4 Les tensioactifs 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 $(\text{CH}_2)_3\text{NCH}_2\text{COOH}$. Une autre classe des tensioactifs amphotères sont les propionates aminés de structure $\text{R-NHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. 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 [42].

Dans l'eau, les groupes de la tête hydrophile forment la surface extérieure et les queues hydrophobes pointent vers le centre. Par ailleurs, l'étendue de la micellisation, les formes des micelles et leur agrégation en cristaux liquides dépendent de la concentration en tensioactif. Un diagramme de phase schématique pour un tensioactif cationique dans l'eau est présenté à la (Figure -9).

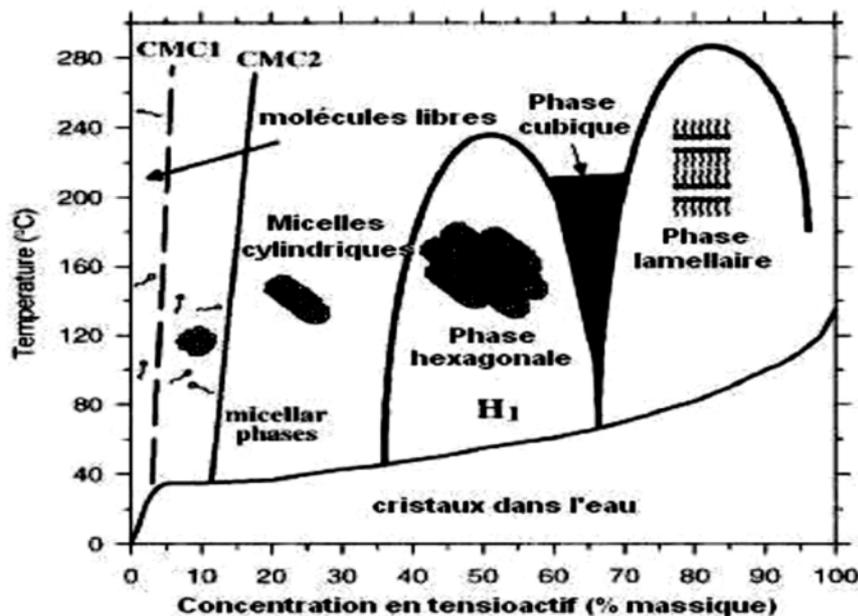


Figure I-9 : Diagramme de phase du CTAB dans l'eau (Besson, Gacoin et al. 2003)

2.2.5.2.5 Les surfactants neutres :

Les agents tensioactifs non ioniques ont un équilibre entre les parties hydrophobe/hydrophile où il n'y a ni charge négative ni positive dans l'une ou l'autre partie de la molécule. On peut citer comme exemple les substances polyéthoxylées : $R(OCH_2-CH_2)_n$ Noh, produits de condensation d'un alcool ou d'un phénol avec l'oxyde d'éthylène ; R est la partie hydrophobe tandis que la partie hydrophile est constituée de l'hydroxyde et de la chaîne polyéthoxylée. Le nonyl phénol polyéthoxylé est un exemple de surfactant neutre. On peut citer également comme exemple le copolymère tribloc $((EO)_{20}-(PO)_{70}-(EO)_{20})$ où la partie hydrophobe est l'oxyde de propylène.

2.3 Propriété des matériaux mésoporeux MCM-41 :

2.3.1 Propriété de surface de silices :

La réactivité des matériaux silicates provient, pour l'essentiel, de leur propriété de surface. La connaissance de ces propriétés est primordial pour avoir compris et maîtriser les réactions se produisant au contact de ces matériaux. On distingue deux grandes familles de groupements fonctionnels à la surface de silice :

- Des groupements siloxanes.
- Des groupements silanols.

Une description détaillée de ces groupements et de leurs propriétés a été effectuée dans la thèse de (despas 1998)

2.3.1.1 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.10).

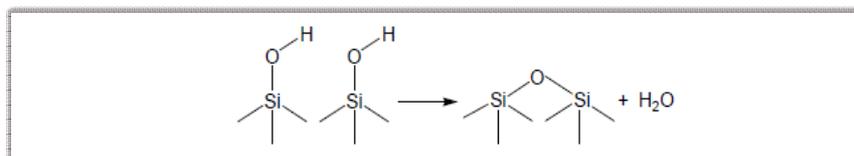


Figure I.10 : Formation d'un pont siloxane par condensation de deux groupements silanol (despas 1998).

2.3.1.2 Groupements silanols :

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 - 11) parmi lesquels les silanols libres sont considérés comme les plus réactifs.

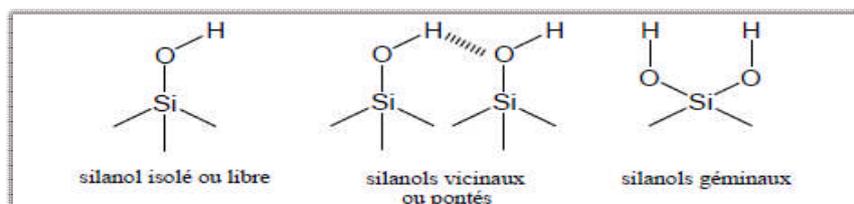


Figure I.11 : schématisation des principaux types des groupements silanols

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 [43]. Il en ressort que leur concentration varie entre 4.5-8 groupes par nm² [44, 45, 46,47]. Carteret a déterminé une valeur de 7.5 OH par nm² pour la silice commerciale. La densité de silanes varie localement au sein d'un même matériau et dépend également de la température à laquelle est soumise la silice [45]. 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 [48,49], 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 [49,50].

2.3.1.3 Hydrophobie / hydrophile de la surface :

La surface de la MCM-41 est très différente de la surface des zéolites microporeux. Dans les cas de la MCM-41, la surface intérieure des pores correspond à la section d'un réseau de silice amorphe, et aussi riche en silanol que la surface d'un gel de silice normale.

La spectroscopie IR montre que des secteurs séparés des groupements silanols d'isolement (hydrophobes) situés à 3745 cm^{-1} et les groupements silanols adjacents (hydrophiles) 3500 à 3750 cm^{-1} sont présents sur la surface et que l'hydrolyse des ponts siloxane par l'eau adsorbée a augmenté la concentration des groupements silanols et le caractère hydrophile.

2.3.1.4 Taille des pores :

Les matériaux mésoporeux sont caractérisés par une distribution régulière de leurs pores. La taille finale de ces pores est en relation directe avec la longueur de la chaîne alkyle de l'agent structurant. Depuis les premières communications sur la MCM-41, il a été montré que les plus grands pores peuvent être formés quand des produits organiques auxiliaires sont ajoutés à la préparation.

Les synthèses de la Si-MCM-41 et la AL-MCM-41 par l'utilisation des nouveaux agents Co-structurants tels que méthyleamine, diméthylamine, éthylamine et diéthylamine au lieu de NaOH et TMAOH ont réussi à démontrer que :

- Pour synthétiser des matériaux de bonne qualité en utilisant des bases faibles (les amines)
- La facilité de l'incorporation de l'aluminium en absence des cations alcalins.

2.3.1.5 Épaisseur de parois :

Les matériaux mésoporeux de type MCM-41 possèdent une paroi amorphe de silice dite épaisseur, résultant d'une polymérisation et d'une polycondensation des espèces silicates en solution. Cette épaisseur qui détermine la stabilité thermique des matériaux mésoporeux peut varier entre 5 \AA à 20 \AA . et l'épaisseur de cette paroi influe directement sur la stabilité hydrothermique de notre matériau.



Figure I.12 : épaisseur de parois du MCM-41.

2.3.1.6 Stabilité hydrothermique :

Les matériaux mésoporeux tels que la MCM-48 et la MCM-41 ont une faible stabilité hydrothermique dans les solutions aqueuses ou l'eau à des températures élevées [51].

En étudiant le diagramme de diffraction de rayons X de MCM-41 et de MCM-48 calcinés chauffés à 343 et à 373 K dans l'eau, on remarque que tous les échantillons ont perdu une

grande partie d'ordre à longue distance et l'unité de maille diminue une fois chauffés dans l'eau à 343 K pendant 12 heures.

La diminution de paramètre de maille du matériau [52,53] et l'augmentation de l'hydrophobicité de surface [54] tous deux causés par une condensation des groupements silanols sont deux conséquences d'une calcination à haute température.

2.3.1.7 Insertion d'hétéroatomes :

La découverte des matériaux mésoporeux de la famille de M41S en 1992, a ouvert le champ l'utilisation de ces matériaux en tant que support de divers métaux et d'autres espèces actives en catalyse [55].

Après leur première synthèse, beaucoup de laboratoires ont incorporé divers éléments autres que le silicium dans la charpente des MCM-41 : l'aluminium, le vanadium, le niobium, etc. ..., changent ainsi les propriétés physico-chimiques du matériau [56]. avec l'incorporation de divers métaux (Ni, Al, Co, Mg, Fe, Cu), il a été constaté que les propriétés catalytique de ces matériaux pouvaient être améliorées [57,58].

Beaucoup de chercheurs ont réussi l'incorporation des métaux dans les MCM-41, fer[59], titanium[60], vanadium[59], chrome, cuivre, zinc[61] la stabilité des produits à la calcination dépend non seulement de la nature de l'élément incorporé, mais également des conditions de synthèse[60]. La présence d'un métal dans les parois des matériaux mésoporeux a permis de mener des études sur des réactions spécifiques, telle que l'hydroxylation et alkylation du phénol[62,63], oxydation et isomérisation de l'hexane [64,65].

2.3.1.8 Insertion du cuivre :

Plusieurs travaux sur les matériaux mésoporeux ont concerné l'incorporation du cuivre [62]: ont fait une étude sur l'effet de la teneur en cuivre sur le catalyseur, l'effet des photons UV, et la masse du catalyseur dans les réactions de photo- oxydations [66].

Ont préparé Cu-MCM-41 et Cu-MCM-48 par deux méthodes :

- par imprégnation dans une solution de Cu(II) acétyl acétonate en présence de chloroforme.
- par imprégnation dans une solution aqueuse de nitrate de cuivre.

Les deux matériaux sont caractérisés par différents techniques d'analyses Il a été trouvé que la quantité de Cu+ dans Cu-MCM-41 est plus élevée que dans Cu-MCM-48 ce qui explique la différence d'activité dans la réaction de décomposition du méthanol [67].

Ont préparé CuO-MCM-41 par la méthode directe (l'insertion de cuivre pendant la synthèse) et en la comparant avec Si-MCM-41, ont remarqué qu'il est moins ordonné et que l'oxyde de cuivre ne se trouve que dans la surface externe des matériaux car aucune trace de cuivre n'est détectée dans les mésopores.

Les auteurs expliquent cela par le pH de solution basique qui entraîne la précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Cette précipitation va empêcher l'encapsulation du cuivre dans les murs amorphes de MCM-41. Par ailleurs, les pores de MCM-41 sont occupés par les micelles d'agent tensioactif qui peuvent également empêcher l'introduction du cuivre dans les pores. L'oxyde

de cuivre est formé pendant la calcination des matériaux synthétisés et se localise sur la surface externe de MCM-41[68].

2.3.1.9 Application :

Les matériaux mésoporeux sont aujourd'hui obtenus sous diverses formes : d'abord synthétisés sous forme de poudre, on les trouve désormais sous forme de matériaux massifs [68], de fibre [69] de films minces ou encore d'aérosol [70]. Ces diverses formes et constituants permettent naturellement d'envisager un très grand nombre d'applications a ces matériaux, encore démultiplié par une éventuelle fonctionnalisation des pores ou des parois. les application les plus cites sont celles exploitant l'énorme surface spécifique offerte, ou la taille nanométrique contrôlée des pores, dans des domaines comme la catalyse, la filtration, la dépollution ou les capteurs [71]les mésopores organisés peuvent aussi être utilisés pour la croissance de nanoparticules de taille contrôlées[72].

2.3.1.9.1 Adsorption :

La MCM-41 est l'un matériaux mesoporeux qui occupe une place unique comme référence pour l'étude de l'adsorption dans les mésopores .la distribution homogène de la taille de pore permet des études plus précises de la physique des phases adsorbées[73] .les propriétés d'adsorption sont critiques pour des applications dans la séparation . Le contrôle des propriétés du fluide dans les canaux ordonnées peut développer de nouvelles applications. La MCM-41est utilise aussi dans plusieurs applications come la chromatographie d'exclusion la chromatographie phase normale et la chromatographie en phase gazeuse et aussi dans l'adsorption des minéraux [74] ont démontrés l'adsorption de séries d'oxanions As, Cr, Se, Mo [75].

Ont utilisé le TEOS comme source de silice pour préparer quatre MCM-41 et ils ont montré une adsorption très élevées pour le Cu, Ni, Co et le Cr.

a) Description du mécanisme d'adsorption :

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

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

b) Paramètres influençant l'adsorption :

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

- Haute capacité d'adsorption
- Grande efficacité pour adsorber des substances de faible concentration
- Sélectivité élevée
- Aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau.

- Cout peu élevé.
- L'efficacité de l'adsorbant est étroitement liée à sa surface spécifique et à sa porosité qui influent directement sur la capacité d'adsorption.

c) La surface spécifique :

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

d) L'utilisation de matériaux mésoporeux fonctionnalisés dans le traitement des eaux :

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

e) Adsorption de minéraux :

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

La capacité d'adsorption de l'arsenic sur des matrices MCM-41 fonctionnalisées par différentes amine augmente avec la longueur de la chaîne carbonée de l'amine. Ont testé des matériaux mésoporeux (AL-MCM-41) pour l'adsorption de l'arsenic et des ortho phosphates, la capacité élevée d'adsorption des deux polluants est attribuée à la grande surface spécifique de ce type de matériaux et leurs volumes poreux. ont greffé des ions Fe^{3+} sur des MCM-41 fonctionnalisés par un groupement amine. L'adsorption d'une série d'oxyanions (As, Cr, Se et Mo) sur ces matériaux a été étudiée. les matériaux ont présenté une grande capacité d'adsorption de ces polluants avec des valeurs de (1,59 ; 0,99 ; 0,81 et 1,29)

$\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ respectivement pour les éléments suivants (As, Cr, Se et Mo). Cette capacité est attribuée aux interactions spécifiques entre Fe^{3+} et les oxyanions.

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

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

Ont préparé des MCM-41 à partir de trois tensioactifs différents (CTAB, DTAB, ETAB) qu'ils ont fonctionnalisé ensuite par le N-[3-(triméthoxy)silyl] propyl. Ces matériaux ont été

testés dans l'adsorption du Cr(VI), As(V), Pb(II) et Hg(II) les résultats obtenus montrent que les matériaux préparés à partir de l'ETAB présentent une capacité d'adsorption des polluants supérieure à celle des matériaux préparés à partir du CTAB ; ou du DTAB ; ceci est justifié par les auteurs par le taux d'azote contenu dans les matériaux. sachant que les matériaux ayant subi la décroissance la plus importante de volume poreux et de diamètre des pores renferment le taux le plus important d'azote

f) Adsorption de composés organiques :

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

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

Ont étudié l'effet de l'enlèvement partiel ou total tensioactif accompli par de méthodes : (calcination ou extraction sélective par un solvant spécifique) d'un matériau mésoporeux MCM-41, sur l'adsorption des polluants organiques (toluène et cumène). la présence du tensioactif augmente l'hydrophobicité de la surface des matériaux, ce qui donne aux matériaux une capacité d'adsorption mais décroît la porosité, pour cela les autres ont proposé de contrôler le taux d'extraction du tensioactif.

2.3.1.9.2 Les adsorbants:

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

Il se fabrique environ 150 000 t.an⁻¹ de zéolithes pour adsorption, 400 000 t.an⁻¹ de CA, 75 000 t.an⁻¹ d'alumines activées, 400 000 t.an⁻¹ d'argiles et 25 000 t.an⁻¹ de gels de silice. Suivant la spécificité du procédé d'adsorption, différents matériaux ont été développés en fonction de leurs porosités (la taille et la distribution de pores) et de la chimie de leur surface (des matériaux carbonés ou des minéraux, des structures homogènes ou hétérogènes) et la polarité le tableau -2 présente les principaux types d'adsorbant industriels.

Adsorbants carbonés	Adsorbants minéraux
Charbon actif (CA)	Gel de silice
Tissu de charbon actif	Aluminium activé
Tamis moléculaire	Oxydes métalliques
Micro cylindres méso poreux	Hydroxydes métalliques
Fullerènes	Aluminosilicates (Zéolites) et
Hétérofullerènes	aluminophosphates (ALPO)

Matériaux nanoporeux	Matériaux mésoporeux (MCM) Matériaux nanoporeux (à partir d'un précurseur de sol-gel)
----------------------	---

Tableau I.2: principaux types d'adsorbants industriels

2.3.1.10 Catalyseur acide :

L'utilisation des solides mésoporeux comme catalyseur de réactions acide – base nécessite l'insertion d'aluminium dans la structure des MCM. Il a été montré que c'est l'aluminium tétraédrique qui est responsable de l'activité catalytique, le reste de la structure permettant une circulation efficace des espèces chimiques transformées et une surface d'échange importante. Pour les matériaux mésoporeux types Al-MCM-41, les sites acides ne diffèrent pas de ceux rencontrés dans les Zéolithes. Deux sites acides de Lewis d'acidité différente et un site acide de Bronsted.

2.3.1.11 Catalyseur basique :

La condensation de Knoevenagel peut se faire par l'utilisation de la MCM-41 non calcinée [76], les réactions de Michael [77] et de Calais – Schmidt [78] sont catalysées soit par des amines ou par des solides tels que (HDTMA⁺) Si-MCM-41 et Al-MCM-41 après la neutralisation de la charge négative par Na⁺, Cs⁺.

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

Les Ti-zéolites, tels que TS-1, TS-2 et le Ti-β, sont d'efficaces catalyseurs dans l'oxydation d'une variété de composés organiques. De tels matériaux sont connus depuis le début des années 80. Les matériaux mésoporeux contenant le titane aussi bien que ceux modifiés avec les métaux de transition, le Zr, V, Cr, Fe, Cu sont des catalyseurs d'oxydation prometteurs. Ti-MCM-41 a été étudiée en tant que catalyseur d'oxydation sélective. De tels matériaux mésoporeux présentent l'avantage clair d'un grand système de pore permettant l'oxydation d'un plus grand nombre hydrocarbures. Les catalyseurs Fe/SBA-15, calcinés dans les quels seulement une faible quantité de Fe³⁺ octaédrique est détectée montrent une bonne sélectivité dans les réactions d'oxydation des alcanes, des alcènes et des arènes avec H₂O₂ comme oxydant. Les Mn-MCM-41, préparés par méthode d'échange ionique de tensioactif, montrent une activité élevée pour l'époxydation du stilbène.

2.3.1.12 Support catalytique :

L'idée ici est de fonctionnaliser MCM-41 avec un catalyseur ; ainsi, la circulation des espèces chimiques est grandement facilitée, et la surface de réaction devient bien plus importante. Par exemple. Les hétéro polyacides comme H₃PW₁₂O₄₀ qui ont des sites très acides mais une surface interne faible, peuvent être insérés dans MCM-41, ils se dispersent alors dans tout le matériau et il en résulte une très grande réactivité. Ainsi par exemple, les réactions d'alkylation des groupements phénols par des oléfines sont beaucoup plus rapides avec un tel matériau qu'avec le HPA pur, et même qu'avec H₂SO₄. Un tel procédé permet aussi d'augmenter la sélectivité ainsi catalysées.

2.3.1.13 Les avantages d'utilisation matériaux mésoporeux comme catalyse :

La combinaison, de la grande stabilité hydrothermique, la forte acidité, la mésoporosité et la structure bien ordonnée, font composé micro/mésoporeux un excellent matériau pour l'application en catalyse. Ce composé a une forte activité catalytique dans le craquage du cumène, n-héxane, isopropyl benzene polyéthylène gasoil ces catalyseur son aussi prouvé leur efficacité dans les réactions de pyrolyse. Dans tous ces cas le composé micro/mésoporeux présente une activité catalytique plus forte que celle des matériaux mésoporeux et de la zéolithe. Dans la réaction d'acylation de Friedel et Crafts de composés aromatique, le composite MCM-48 a présente une conversion élevée ($\square 90\%$) et une sélectivité importante (100%) pour cette réaction, et ce qui conserne la réaction d'estérification par le butanol elle est mis au point dans notre laboratoire la conversion du butanol avec les matériaux composites été très importantes que la zéolithe ZSM-5.

2.3.1.14 Principe actif :

Les MCM-41 sont actuellement l'objet d'un remarquable intérêt pour de nombreuses utilisations en biologie grâce à leurs caractéristiques importantes telles que leurs pores cylindriques non connectés qui peuvent servir de réservoirs pour des principes actifs, la possibilité de modifier leur surface avec de nombreux groupes fonctionnels.

L'adressage (ou délivrance spécifique) de molécules thérapeutiques vers un organe , tissu ou cellule malade constitue aujourd'hui un défi majeur pour le traitement des maladies , notamment infectieuses , cancéreuses ou d'origine génétique .en effet de nombreux principes actifs présentent des caractéristiques physicochimiques peu favorables au passage des barrières biologiques qui séparent le site d'administration du médicament de son site d'action. D'autres molécules actives se heurtent à des barrières enzymatiques entraînant leur dégradation et leur métabolisation rapide. L'obtention de concentrations efficaces en thérapeutique au niveau du site d'action ne peut donc se faire qu'au détriment d'une importante déperdition de médicament vers d'autres tissus ou cellules, ce qui occasionne des effets toxiques importants. C'est pour toutes ces raisons que le développement de vecteurs de médicaments a pris un essor considérable au cours des dernières années. Parmi les vecteurs étudiés, les liposomes, les nanosphères et les nanocapsules sont les plus utilisés.

3 Polymère :

3.1 DÉFINITIONS:

On appelle polymère une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées monomères (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes.

Un monomère est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère.

Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire.

Le terme macromolécule est souvent utilisé à la place de polymère.

La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules, les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés).

Un homopolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères tous identiques. Un copolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères de deux ou plus sortes différentes.

Les polymères peuvent être d'origine naturelle (animale ou végétale) ou d'origine synthétique. Les macromolécules naturelles sont les caoutchoucs, les polysaccharides, le glycogène, l'ADN, les protéines... Les macromolécules synthétiques sont représentées par exemple par le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le PVC, le PTFE, les polyesters, les polycarbonates, les polysiloxanes, les polyimides...

3.2 POLYMÉRISATION:

Deux mécanismes entièrement différents sont utilisés pour la synthèse de polymères lors de la polymérisation.

Le premier type de réaction est appelé polymérisation par étape indépendante. Les monomères avec deux ou plusieurs groupes fonctionnels réagissent pour former d'abord des dimères, ensuite des trimères et oligomères plus longs,

Une réaction de polycondensation avec libération d'un sous-produit de la réaction, (souvent de l'eau...) est une réaction de polymérisation par étape.

Le deuxième type de réaction est appelé polymérisation en chaîne, qui procède plutôt par addition successive et rapide de molécules sur un centre actif.

Le polymère obtenu présente un degré de polymérisation $n+1$.

Une réaction de polyaddition sans libération de sous-produit est une réaction de polymérisation en chaîne.

Dans ce cas, le mécanisme implique généralement l'ouverture d'une double liaison ($C=C$, par exemple) ou l'ouverture d'un cycle.

3.3 Propriétés du polymère:

Ce polymère présente certaines propriétés intéressantes :

- très grande transparence, très limpide avec un aspect brillant.

- propriété optique exceptionnelle (transmission lumineuse supérieure à celle du verre, transparence, limpidité, brillance) : Indice optique de 1,49,
- excellente résistance aux agents atmosphériques.
- excellente tenue à la corrosion.
- légèreté : densité de 1,19 g/cm³ (beaucoup plus léger que le verre).
- La contraction volumique lors de la polymérisation peut atteindre 21 %.
- Dureté Knoop de 18 à 20.
- Résistance à la traction de 60 Mpa avec un module de Young de 2,4 Gpa.

3.3.1 En médecine et pharmacie:

Les premières applications des biopolymères sont médicales d'autant plus que leurs coûts élevés de départ se justifient dans ces applications à haute valeur ajoutée.

Leurs propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité associées à leur résistance Mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine.

Biopolymères	Applications médicales
Polyhydroxylcanoates (PH)	Fil de suture, galénique, implant vasculaire, vêtement et accessoire médicaux, ostéosynthèse.
Polyglycolides (PGA)	Fil de suture, clip, agrafe et adhésif.
Poly lactides (PLA)	Fixation orthopédique, attache vis et broche, ligament et tendon artificiels Matrice de régénération de tissu, galénique.
Polyglactine (PLA-PGA) Polydioxanone	Fil de suture, fixation orthopédique, vis et broche, ligament, tendon et vaisseau artificiel.
Cellulose	Encapsulation de médicaments, membrane d'hémodialyse.
Alginates	Encapsulation de médicament, implantation cellulaire.
Polyaspartates	Encapsulation de médicaments, fil de suture, peau artificielle.
Poly-lysine	Encapsulation de médicaments, biosenseur, bactéricides.

Tableau I.3: résume les principales applications des biopolymères dans le domaine médical.

Référence:

1. K.S.W.Sing, D.H.Everett, R.H.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Appl.Chem.*, 57(1985)603.7.
2. F.Di Renzo, H.Cambon et R.Dutrate, *Micro. Mater.* 10 (1997) 283.
3. V.Chiola,J.E.Ritsko et C.D.Vanderpool, *US.Patent.* 3 (1971) 556.
4. T.Yanagisawa,T.Shimizu, K.Kuroda, C.Kato, *Bull.Chem.Soc.Japan.* 63 (1990) 988.
5. S.Inagaki, Y.Fukushima, K.Kuroda, *J.Chem.Soc-Chem.Commu* (1993) 680.
6. C.T.Kresge, M. E.Leonowicz, W. J.Roth, J. C.Vartuli, J. S. Beck. *Nature* 359 (1992) 710.
7. J.S.Beck, J.C.Vartuli, W.J.Roth, M.E.Leonowicz, C. T.Kresge, K.D.Schmitt,
8. C.T.W.Chu, D. H.Olsen, E. W.Sheppard, S. B.McCullen, J. B.Higgins, J.L.Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
9. C. T.Kresge; M. E. Leonowicz; W. J. Roth;J. C.Vartuli;J.S.Beck;”Orderedmesoporousmolecularsieves synthesized by a liquidcrystaltemplatemechanism” *Nature* 1992, 359, 710-712.
10. J. S. Beck; C. T. W. Chu; I. D. Johnson; C. T. Kresge; J. C.M. E. Leonowicz; W. J. Vartuli; 1991, WO 91.11390.
11. Q. S. Huo; D. I. Margolese; U. Ciesla; P. Y. Feng; T. E. Gier; P. Sieger; R. Leon; P. M. Petroff; F. Schuth; G. D. Stucky; “Generalize- dsynthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials” *Nature* 1994, 368, 317-321.
12. Q. S. Huo; R. Leon; P. M. Petroff; G. D. Stucky; “Mesostructure Design withGgemini Surfactants: Supercage formation in a three-dimensional Hexagonal array” *Science*, 1995, 268, 1324-1327.
13. D. Y. Zhao; Q. S. Huo; J. L. Feng; B. F. Chmelka; G. D. Stucky; “NonionicTriblock and Star DiblockCopolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of HighlyOrdered, Hydrothermally Stable, MesoporousSilica Structures”. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 6024-6036.
14. S. Inagaki; S. Grun; Y. Fukushima; O. Terasaki; “NovelMesoporousMaterialswith a Uniform Distribution of Organic Groups and InorganicOxides in their Framework”. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 9611-9614.
15. S.A. Babgshaw; E. Prouzet. T. J. Pinnavia; “TemplatingMesoporousMolecularSieves by NonionicPolyeethyleneOxideSufactants”, *Science*, 1995, 269, 1242-1244.
16. R. Ryoo; J. M. Kim ;C. H. Ko; C. H. Shin; “DisorderedMolecularSieveswithBranchedMesopooous Channel Network”, *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 17718-17721.
17. W. Zhang; T. R. Pauly; T. J. Pinnavia; “Tailoring the Framework and Textural Mesoporous of HMS MolecularSievethrough and ElectricallyNeutral (SOIO) AssemblyPathway”, *Chem. Mater*, 1997, 9, 2491-2498.

18. T. Tawara, I. Suemune, H. Kumano, *Physica E* 13, 403 (2002).
19. M. V. Artemyer, U. Woggon, R. Wannemacher, H. Jaschinski, W. Langbein, *Nano letters*. 1, 6, 309 (2001). « *Semiconductors Quantum Dots* », L. Banyai, S.W. Koch, World Scientific Publishing, Singapore (1993).
20. V. Ptatschek, T. Schmidt, M. Lerch, G. Müller, L. Spanhel, A. Emmerling, J. Fricke, A. Foitzik, E. Lang, B. Bunsenges. *Phys. Chem*, 102, 85 (1998).
21. M.P. Piléni, *Adv. Funct. Mater.* 11, 323 (2001).
22. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* 1992, 359, 710.
23. 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.
24. G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Goltner, *Nature* 1995, 378, 366.
25. F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Froba, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 45(2006) 3216.
26. 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.
27. C. Y. Chen, S. L. Burkett, H. X. Li, M. E. Davis, *Micro. Mater.* 2 (1993) 27.
28. U. Ciesla, D. Demuth, R. Leon, P. Pettroff, G. Stucky, K. Unger, F. Schuth, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* (1994) 1387.
29. 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.
30. S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science*. 269 (1995) 1242.
31. P. T. Tanev, Y. Liang, T. J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 8616.
32. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson, B.F. Chmelka et G.D. Stucky, *Science*. 279 (1998) 548.
33. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, Y. Han, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* 11 (1999) 2668.
34. Kresge, Leonowicz et al. 1992
35. Øye, Sjöblom et al. 2001
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. Inagaki, *journal of the 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. P. Kiselev, S. Patel, B. K. Mishra, *Talanta*, 2004, 62, 1005-1028.
44. J. B. Peri, A. L. Hensley, Jr, *The journal of physical chemistry*, 1968, 72, 2926-2933.
45. R. K. Iler, *the chemistry of silica*, Wiley interscience publication, New York, 1979.
46. L.T.Zhuravlev, *Langmuir*, 1987, 3, 316-318.
47. R.F.Farias, C.Aioldi, *journal of thermal analysis*, 1998, 53, 751-756.
48. T.I.Shikawa, M.Mastuda, A.Yasukawa, K.Kandori, S.Inagki, *journal of de chemical society*, 1996, 92, 1985-1989.
49. D. Kumar, K.Shumacher, M. Grun, K.K. Unger, *colloids and surfaces, a physicochemical and engineering aspects*, 2001, 187-188, 109-116.
50. M.H.Lim, A.Stein, *chemistry of materials*, 1999, 11, 3285-3295.
51. L.Mercier, T.J.Pinnavaia, *environmental science and technology*, 1998, 32, 2749-2754.
52. Kim, J.-B. and T. Inui (1996). "Synthesis of metal-incorporated mesoporous crystalline silicates for oligomerization of propene." *Catalysis letters* 36(3-4): 255-261.
53. Lewandowska, A., S. Monteverdi, et al. (2002). "MCM-41 mesoporous molecular sieves supported nickel—physico-chemical properties and catalytic activity in hydrogenation of benzene." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 188(1): 85-95.
54. Chen, C.-Y., H.-X. Li, et al. (1993). "Studies on mesoporous materials: I. Synthesis and characterization of MCM-41." *Microporous Materials* 2(1): 17-26.
55. ¹ Van Der Voort, P., P. Ravikovitch, et al. (2002). "A new templated ordered structure with combined micro-and mesopores and internal silica nanocapsules." *The Journal of Physical Chemistry B* 106(23): 5873-5877.
56. ¹ Beck, J., J. Vartuli, et al. (1992). "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates." *Journal of the American Chemical Society* 114(27): 10834-10843.
57. Lewandowska, A., S. Monteverdi, et al. (2002). "MCM-41 mesoporous molecular sieves supported nickel—physico-chemical properties and catalytic activity in

- hydrogenation of benzene." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 188(1): 85-95.
58. Occelli, M., S. Biz, et al. (1999). "Effects of isomorphous substitution of Si with Ti and Zr in mesoporous silicates with the MCM-41 structure." *Applied Catalysis A: General* 183(2): 231-239.
59. Corma, A. (1997). "From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis." *Chemical reviews* 97(6): 2373-2420.
60. Tuel, A. (1999). "Modification of mesoporous silicas by incorporation of heteroelements in the framework." *Microporous and Mesoporous Materials* 27(2): 151-169.
61. Corma, A., M. Navarro, et al. (1994). "Synthesis of an ultralarge pore titanium silicate isomorphous to MCM-41 and its application as a catalyst for selective oxidation of hydrocarbons." *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*(2): 147-148.
62. Wu, Q., X. Hu, et al. (2001). "Copper/MCM-41 as catalyst for the wet oxidation of phenol." *Applied Catalysis B: Environmental* 32(3): 151-156.
63. Selvaraj, M., A. Pandurangan, et al. (2003). "Synthesis, characterization and catalytic application of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing Zn and Al." *Applied Catalysis A: General* 242(2): 347-364.
64. Savidha, R., A. Pandurangan, et al. (2004). "A comparative study on the catalytic activity of Zn and Fe containing Al-MCM-41 molecular sieves on t-butylation of phenol." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 211(1): 165-177.
65. Carvalho, W. A., M. Wallau, et al. (1999). "Iron and copper immobilised on mesoporous MCM-41 molecular sieves as catalysts for the oxidation of cyclohexane." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 144(1): 91-99.
66. Chaudhari, K., T. Das, et al. (1999). "Mesoporous aluminosilicate of the MCM-41 type: its catalytic activity in n-hexane isomerization." *Journal of Catalysis* 186(1): 81-90.
67. Hadjiivanov, K., T. Tsoncheva, et al. (2003). "Characterization of Cu/MCM-41 and Cu/MCM-48 mesoporous catalysts by FTIR spectroscopy of adsorbed CO." *Applied Catalysis A: General* 241(1): 331-340.
68. Li, Z. and L. Gao (2003). "Synthesis and characterization of MCM-41 decorated with CuO particles." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64(2): 223-228.
69. Kisler, J. M., M. L. Gee, et al. (2003). "Comparative study of silylation methods to improve the stability of silicate MCM-41 in aqueous solutions." *Chemistry of Materials* 15(3): 619-624.

70. Namba, S., A. Mochizuki, et al. (1998). "Preparation of highly ordered MCM-41 with docosyltrimethylammonium chloride (C 22 TMAC1) as a template and fine control of its pore size." *Studies in Surface Science and Catalysis* 117: 257-264.
71. Kang, K.-K. and H.-K. Rhee (2005). "Synthesis and characterization of novel mesoporous silica with large wormhole-like pores: Use of TBOS as silicon source." *Microporous and mesoporous materials* 84(1): 34-40.
72. Sayari, A. and Y. Yang (2000). "Highly ordered MCM-41 silica prepared in the presence of decyltrimethylammonium bromide." *The Journal of Physical Chemistry B* 104(20): 4835-4839.
73. Beck, J. S. (1991). Sintering oxides, quaternary ammonium compounds, auxiliary hydrocarbons, and amines, Google Patents.
74. Ravikovitch, P., S. Ó. Domhnaill, et al. (1995). "Capillary hysteresis in nanopores: theoretical and experimental studies of nitrogen adsorption on MCM-41." *Langmuir* 11(12): 4765-4772.
75. Yokoi, T., Y. Kubota, et al. (2012). "Amino-functionalized mesoporous silica as base catalyst and adsorbent." *Applied Catalysis A: General* 421: 14-37.
76. Nesterenko, N., O. Ponomoreva, et al. (2003). "Dehydrogenation of ethylbenzene and isobutane over Ga- and Fe-containing mesoporous silicas." *Applied Catalysis A: General* 254(2): 261-272.
77. Martins, L. and D. Cardoso (2007). "Influence of surfactant chain length on basic catalytic properties of Si-MCM-41." *Microporous and mesoporous materials* 106(1): 8-16.
78. Aguado, J., D. Serrano, et al. (2000). "A sol-gel approach for the room temperature synthesis of Al-containing micelle-templated silica." *Microporous and mesoporous materials* 34(1): 43-54.
79. Weckhuysen, B. M., R. Ramachandra Rao, et al. (2000). "Synthesis, spectroscopy and catalysis of [Cr (acac) 3] complexes grafted onto MCM-41 materials: Formation of polyethylene nanofibres within mesoporous crystalline aluminosilicates." *Chemistry: a European journal* 6(16): 2960-2970.

1 Les différentes méthodes de la synthèse MCM-41

Depuis la découverte des matériaux de la famille M41S, de nombreuses recherches ont été consacrées à la compréhension du mécanisme de leur formation. L'obtention de ces matériaux est décrite selon plusieurs méthodes conventionnelles (basé sur l'utilisation des produits chimiques dans la synthèse des MCM41) et une méthode non conventionnelle (basé sur l'utilisation des sources naturelles comme l'argile, les déchets ect... dans la synthèse de notre matériau).

1.1 Synthèse conventionnelle :

En 1971, [1] Décrivaient dans un brevet la synthèse de silice à faible densité réalisé par hydrolyse et condensation du tetraethylorthosilicate (TEOS) en présence d'un tensioactif cationique [2]. Ils ont établi en 1997 que ce travail constituait la première synthèse d'un matériau silicique mésoporeux.

Les silices mésoporeuses de type MCM-41 sont très bien structurées avec un réseau hexagonal de mésopores et présentent un volume poreux important. Cependant le contrôle de la taille des grainset de la polydispersité à l'échelle nanométrique n'est pas aisé. Il aura fallu attendre les premiers travaux de [3] [4] pour obtenir les nanoparticules de silice mésoporeuses (NSM) monodisperses de type MCM-41. Ces nanoparticules ont été préparées par neutralisation rapide au niveau de sol, de l'hydrolyse-polycondensation du TEOS effectuée en milieu basique NaOH, en présence du tensioactif CTAB.

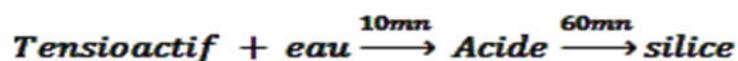
Dans la synthèse des MCM-41 il existe quatre éléments nécessaires qui sont utilisées [5]

- 1- Une molécule tensioactive (agent structurant) anionique, cationique, non-ionique ou neutre Pour diriger la structure finale du matériau (hexagonale, cubique, lamellaire).
- 2- Une source de silice (silice fumée, silicate de sodium, TEOS, TMOS.....).
- 3- Un solvant (eau, éthanol.....).
- 4- Un acide selon la synthèse désirée.

1.2 Synthèse non conventionnelle :

Selon des études marquées dans la synthèse de quelques mésoporeux, deux di block copolymères comme agents structurants non ioniques sont utilisés sous les noms d'Igepal DM-970, de Brij-98 et de Brij-58 et de Triton N-101. Par ailleurs, la synthèse est effectuée en milieu acide (l'acide chlorhydrique HCl) avec des concentrations molaires différentes et des quantités d'eau variables. Tous les échantillons fraîchement préparés à température ambiante ou à 40°C. Ils sont portés au four à 100 °C, ou plus le cas des zéolithes modifiées, pendant 24 à 72 heures.

Unique stratégie de synthèse pour l'ensemble des échantillons est suivie:



Dans un premier mélange une solution du tensioactif à laquelle est ajouté à l'eau et maintenue sous agitation. Ensuite une quantité d'acide chlorhydrique est ajouté. le mélange

est abandonné sous agitation pendant 1 heure. La silice est enfin ajoutée au mélange en maintenant l'agitation pendant 24 heures ou plus. La synthèse se déroule à 100 °C dans une étuve réglée à 100 °C. La calcination constitue la dernière étape du protocole de synthèse dans un four tubulaire à 550 °C pendant 6 heures.

Les analyses de diffraction X, les mesures d'adsorption d'azote, la microscopie électronique et l'infrarouge sont effectués sur des échantillons calcinés.

Les résultats obtenus sont très significatifs, deux structures ont été décrochées hexagonale et cubique en jouant sur la concentration molaire de l'acide chlorhydrique (1M et 2M). Les spectres DRX correspondants aux matériaux SUM-13 et SUM-15 respectivement. Montrent une présence, aux faibles angles, des pics attribués aux réflexions (100), (200) et (210) situées entre 1 et 3° et caractéristiques d'une structure silicique hexagonale bidimensionnelle (2d) de symétrie P6/mmm (figure -1). Le profil des pics fins et intense suggère une structure hautement ordonnée dans l'échantillon SUM-13 ; alors à celui de SUM-15, la diffraction fait apparaître une large réflexion étalée sur le domaine de 1-3° et dont l'indexation montre trois réflexions distinctes (100), (110) et (111) à ces trois réflexions et s'indexant facilement dans une disposition cubique de la silicique avec la symétrie F m3m telle que décrite dans de nombreux travaux [7, 8]. La nature de la réflexion suggère que la matrice silicique est très peu ordonnée.

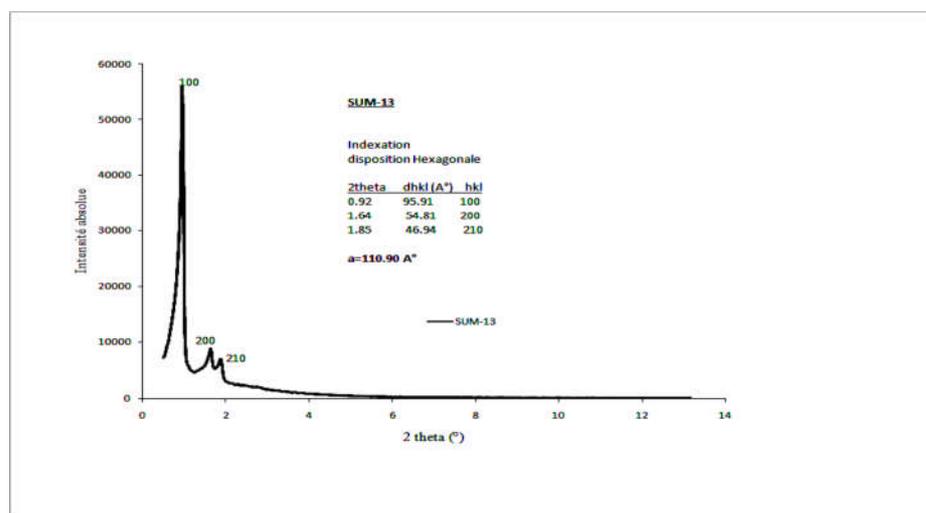


Figure II.1: Symétrie hexagonale observée dans l'échantillon SUM-13 par indexation des réflexions présentes du spectre DRX.

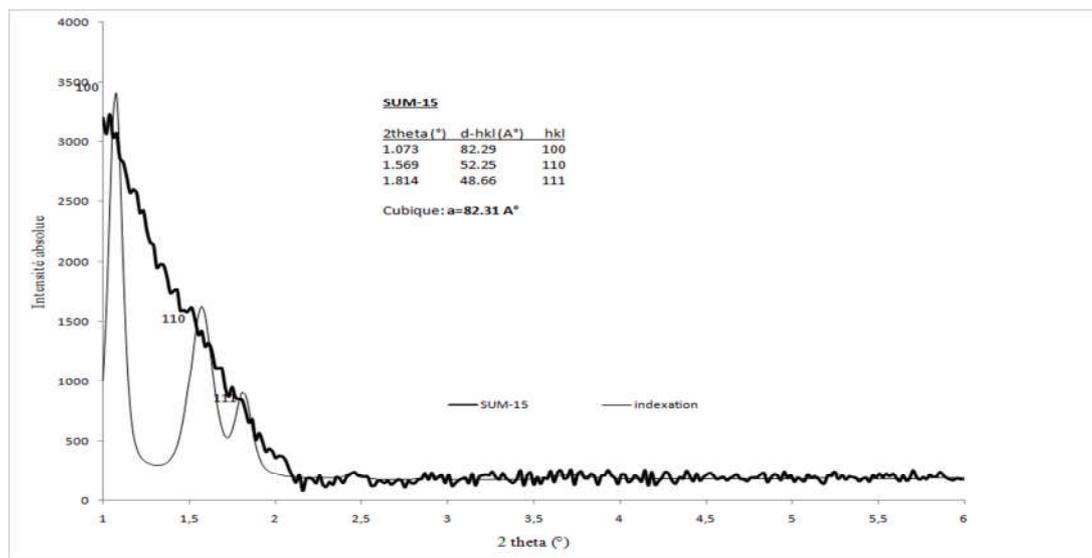


Figure II.2: Spectre DRX d'une phase silicique peu ordonnée avec une disposition cubique. L'indexation révèle trois réflexions distinctes qui caractérisent une symétrie cubique de type Fm3m.(chalal nabila.juin 2015)

Les résultats confirment la morphologie des cristallites des deux échantillons SUM-13 et SUM-15 par microscopie à balayage. La figure -3 montre que les particules de silice de SUM-13 sont disposés les unes aux autres dans les trois directions, de dimension presque uniforme (0.5µm) et adoptant une symétrie hexagonale. Un grossissement des clichés laissent apparaître une croissance bidimensionnelle des cristallites de silice dans cet échantillon.

Sur la figure II.4 sont représentées les particules de silice sous forme sphéroïdale ; les sphères dont la paroi est mince, laissent apparaître du vide au sein de leur centre. D'autres sont éparpillées sous forme de plans courbés ne dévoilant pas une morphologie distincte. La microscopie à transmission donne des clichés de la phase silicique des deux matériaux calcinés avec une disposition hexagonale autour des pores, bien visibles pour l'échantillon SUM-13 ; de même que l'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 [9,10].

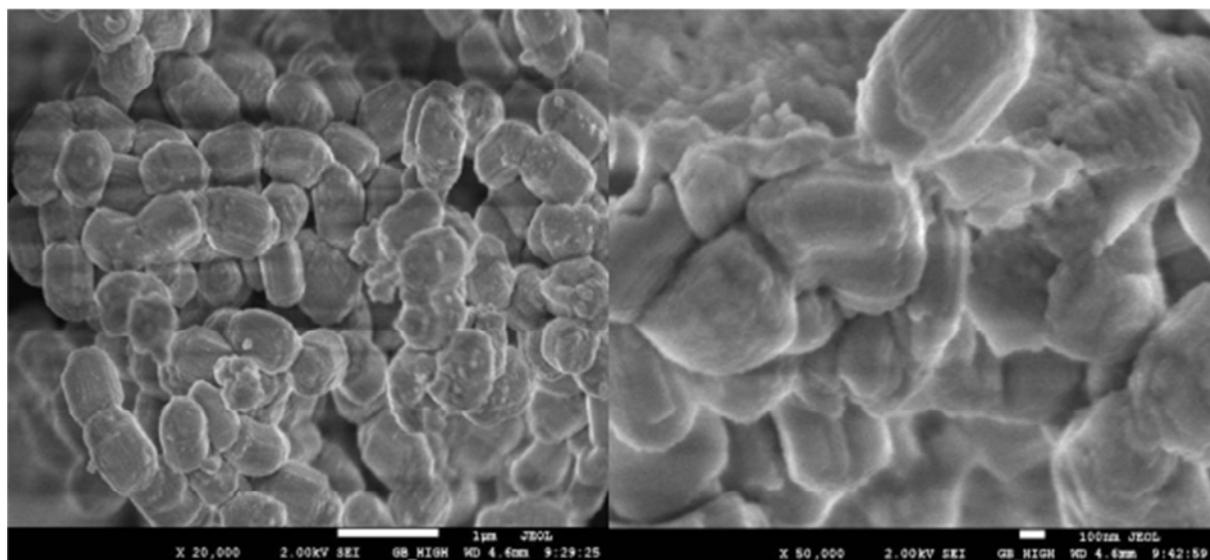


Figure II.3 : Clichés de microscopie MEB de l'échantillon SUM-13.

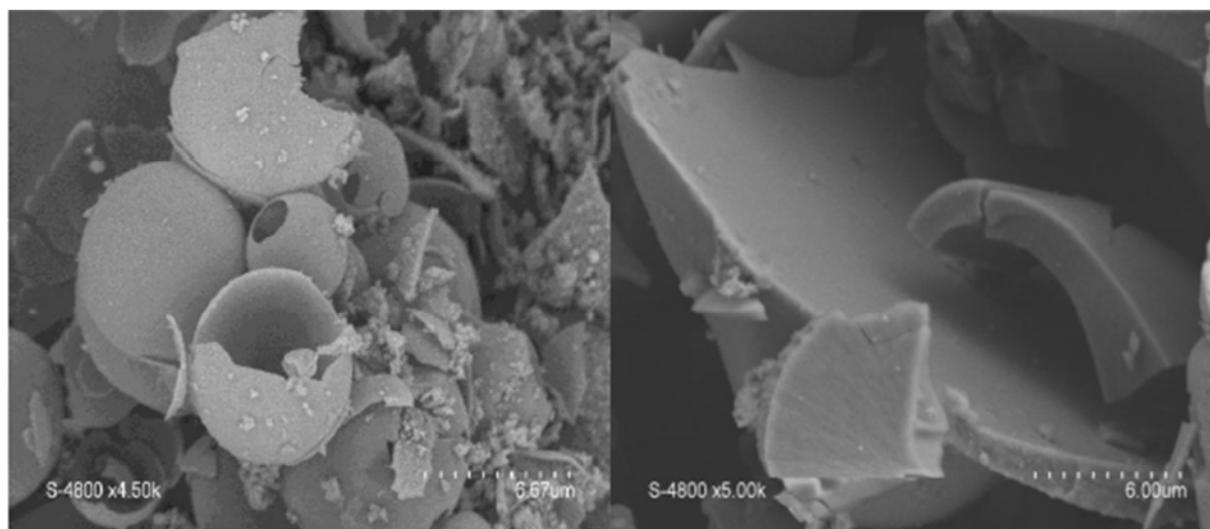


Figure II.4: Clichés de microscopie MEB de l'échantillon SUM-15.

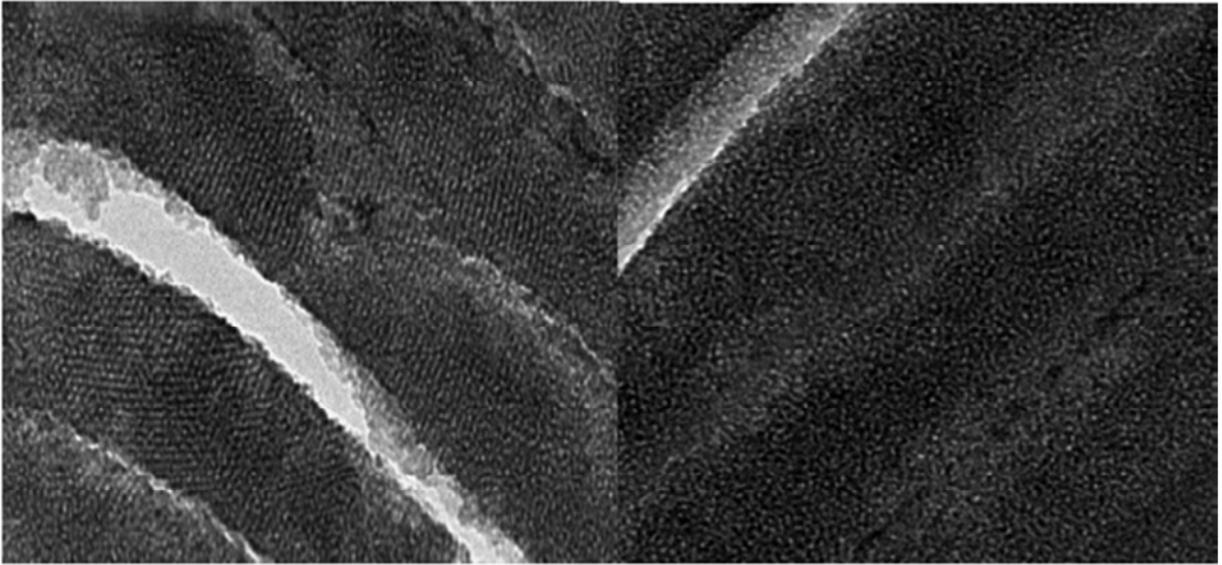


Figure II.5 : Clichés de microscopie MET des deux échantillons SUM-13 (à gauche) et SUM-15 (à droite).

Référence:

- [1]: Vincent, C. (1971). Process for producing low-bulk density silica, Google Patents.
- [2]: Di Renzo, F., H. Cambon, et al. (1997). "A 28-year-old synthesis of micelle-templated mesoporous silica." *Microporous Materials* 10(4): 283-286.
- [3] : Fowler, C., D. Khushalani, et al. (2001). "Nanoscale materials with mesostructured interiors." *Advanced Materials* 13(9): 649-652.
- [4] : Sadasivan, S., C. E. Fowler, et al. (2002). "Nucleation of MCM-41 Nanoparticles by Internal Reorganization of Disordered and Nematic-Like Silica–Surfactant Clusters." *Angewandte Chemie International Edition* 41(12): 2151-2153.
- [5] : Kresge, C., M. Leonowicz, et al. (1992). "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism." *nature* 359(6397): 710-712.
- [7] : Ryoo, R.; Kim, J. M.; Ko, C. H.; Shin, C. H. *J Phys. Chem.* 1996, 100, 17718.
- [8] : Ryoo, R.; Kim, J. M.; C. H. Shin; Lee, J. Y. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1997, 105, 45.
- [9] : Yamaguchi, S. *J. Colloid Interface Sci.* 1999, 218, 282.
- [10]: Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Leon, R.; Petroff, P. M.; Schuith, F.; Stucky, G. D. *Nature* 1994, 368, 317.

১৯৯৯

Dans cette partie on va décrire d'une part ; les procédures expérimentaux qui nous ont permis à la synthèse des matériaux de la famille Si-M41S; en utilisant un polymère comme un agent structurant. Et d'autre part les techniques d'analyse utilisée pour les identifier.

1 Réactifs

Les principaux réactifs utilisés sont récapitulés dans le tableau suivant :

Réactif	Formule	Provenance
Hexadecyltrimethylammonium-Bromide, 98% CTAB	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{-N}(\text{CH}_3) \text{ Br.}$	Alfa Asear
Tetraethoxysilane.98+% TEOS	$\text{SiO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	Alfa Asear
Amonio Hdroxido 30% (en NH_3)	NH_4OH	Panreac
Poly (ethylen glycol1000)	$\text{H-(O-CH}_2\text{-CH}_2)_n\text{-OH}$	Merck
Poly (ethylen glycol2000)	$\text{H-(O-CH}_2\text{-CH}_2)_n\text{-OH}$	Sigma
Pol (ethylen glycol3000)	$\text{H-(O-CH}_2\text{-CH}_2)_n\text{-OH}$	Sigma
Polyvinypyrrolidone	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$	
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Riddel-de Hean

Tableau III.1 : les principaux réactifs utilisés.

L'eau utilisée dans les différents modes de synthèse est l'eau distillée à pH neutre.

Les synthèses sont réalisées à température ambiante, sous agitation.

2 Préparation de Si-MCM-41

2.1 Synthèse de Si-MCM-41 :

Le mode opératoire a été inspiré par la méthode de (M Grum et AL 1999), dont la composition massique du gel de départ étant suivante:

2.5g CTAB, 4.7g TEOS, 50g eau, 60g ETOH, 13.4g NH_4OH

2.2 Mode opératoire:

Tout d'abord on mélange dans un Becher le :

- ✓ CTAB
- ✓ Eau distillée
- ✓ Ethanol
- ✓ Hydroxyde d'ammonium.

Le mélange est resté sous agiter à température ambiante; pendant 15 minutes puis on ajoute le TEOS. Le mélange réactionnel est abandonné pendant 2 heures sous agitation magnétique.

Le produit formé est lavé et filtré avec de l'eau distillée et de l'éthanol.

Le produit est séché dans l'étuve à 100 °C pendant une nuit. Ensuite calciner dans le four à 550 °C pendant 5h.

3 Préparation de MCM41 à partir d'un polymère

On a procédé le même mode opératoire de la synthèse **Si-MCM41**; avec quelques modifications dans la durée de temps et le milieu réactionnel.

3.1 Si-M41S à partir d'un polyéthylène glycol 1000

Dans un bécher on mélange 2.5g polyéthylène glycol et 50g d'eau distillée, 13.4g NH₄OH et 60g ETOH, ce mélange est resté sous agitation pendant 1 heure afin d'ajouter les 4.6g TEOS. La réaction a donné fin à 72h sans aucun précipité.

3.1.1 La synthèse de Si-M41S à partir d'un polyéthylène glycol (1000, 2000, 3000); 1/2/3M

2.1g Peg ,5g TEOS, 60g HCL ,15g eau

4g Peg ,9g TEOS, 30g HCL ,30g eau

2g Peg ,5g TEOS, 30g HCL, 30g eau

Dans un bécher on mélange le polyéthylène glycol et l'eau distillée pendant 15 minutes. Ensuite on ajoute le HCl, laisser agiter 1h afin d'ajouter. La réaction est chevée à 48h avec un précipité blanc.

Le produit formé est lavé et filtré avec de l'eau distillés, après on le met dans l'étuve à 100 °C pendant une nuit. La dernière étape est la calcination qui était fait à 550 °C pendant 5h.

Produit	Aspect physique	Rendement %	Temps
Poly 1000	Poudre blanche	1M: 28 2M: 26 3M: 26	48h
Poly2000	Poudre blanche	1M: 26 2M: 21 3M: 26	48h
Poly 3000	Poudre blanche	1M:28 2M:20 3M: 26	48h

Tableau III.2 : représente l'aspect physique et le rendement pour le poly (1000, 2000, 3000)

3.2 La synthèse de Si-M41S à partir Polyvinylepyrrolidone :

Dans un bécher on mélange 2.5g Polyvinylepyrrolidone et 50g de l'eau distillée. Ce dernier est mit sous agitation pendant 15 minutes. Ensuite on ajoute 60g ETOH et de l'hydroxyde d'ammonium, après 15min d'agitation ; on ajouté le TEOS. La réaction a donné une fin après 72h avec l'obtention d'un précipité blanc.

Le produit formé est lavé et filtré par l'eau distillée, le produit est mit dans l'étuve à 100 °C pendant une nuit, Afin de le calciner à 550 °C pendant 5h.

Produit	Aspect physique	Rendement %	Temps
Polyvinyl pyrrolidone	Poudre blanche cassé	25%	72h

Tableau III.3 : représente l'aspect physique et le rendement pour le polyvinyl.

On a suivi les protocoles pour la synthèse de MS41:

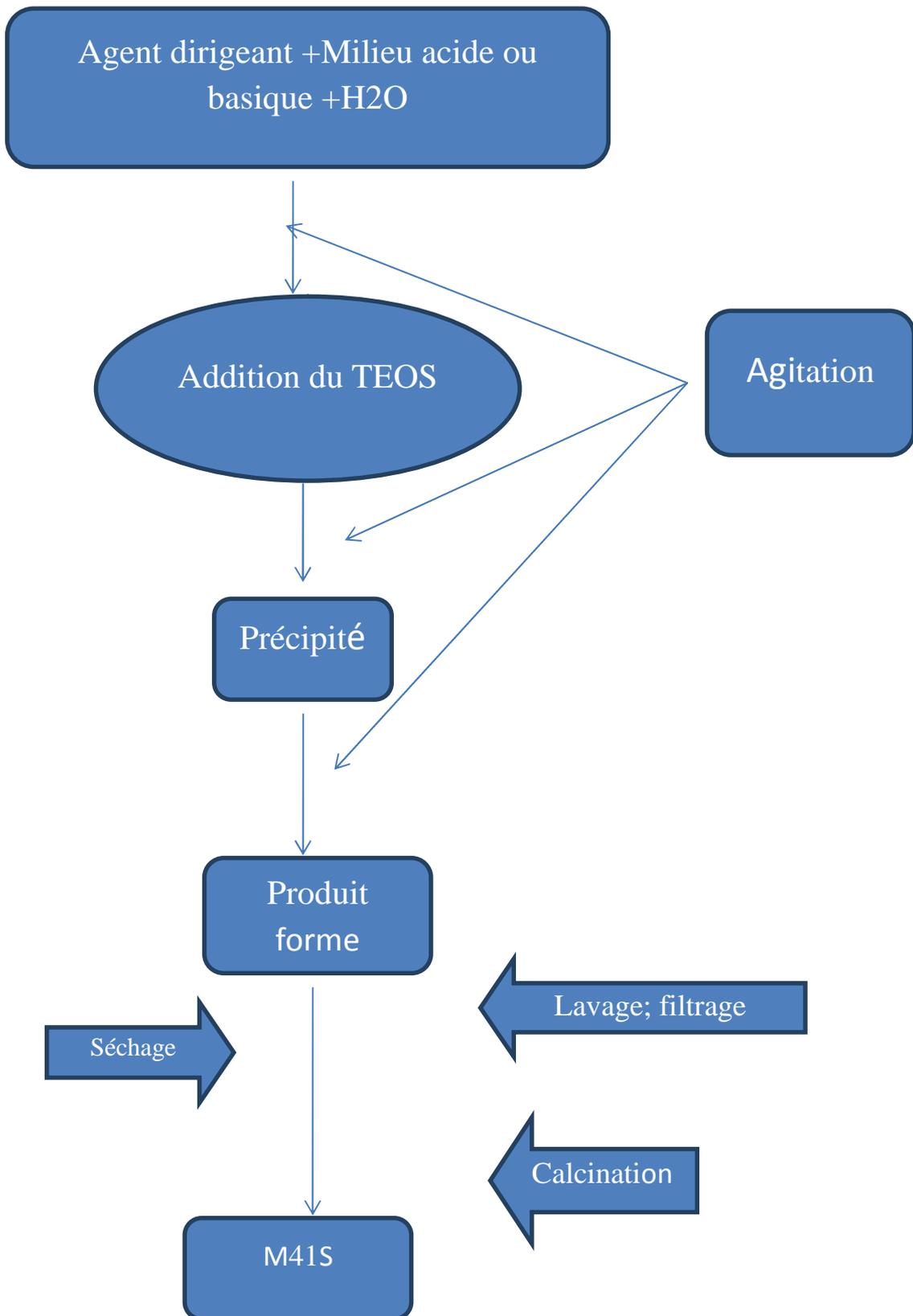


Figure III.1 : Protocole de synthèse de MS41

4 Technique d'analyses :

Après la synthèse il est indispensable de caractériser les produits obtenus, actuellement des techniques très variées permettent de mieux identifier la structure cristalline et la morphologie des pores, celles qui sont souvent utilisées sont : la diffraction des rayons X, la spectroscopie IR. nous allons illustrer quelque méthodes d'analyses telle que :

4.1 Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge (IR) est un moyen de caractériser les molécules organiques

Et inorganiques. Cette technique est utilisée dans notre travail pour confirmer l'existence des

Molécules organiques tels que l'agent structurant et le ligand, laboratoire ce que nous avons fait les analyses du laboratoire de recherche ibn khaldoun Tiaret.

4.1.1 Principe

Les ondes infrarouges sont les ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise entre le visible et les microondes. La spectrométrie IR est une technique basée sur l'absorption de ces ondes par les molécules organiques ou inorganiques, ce qui induit des vibrations des liaisons chimiques. Ces vibrations peuvent être de deux types, selon l'énergie de l'onde absorbée élongation ou rotation. Les premières consistent en un mouvement le long de la liaison chimique, de telle manière que la distance interatomique varie. Les secondes font intervenir une modification de l'angle entre deux liaisons chimiques partageant un atome La fenêtre spectrale où les ondes IR sont généralement utilisées est comprise entre 4000 et 400 cm^{-1} . On peut aussi s'intéresser parfois au proche IR (14290-4000 cm^{-1}) ou à l'IR lointain (700-200 cm^{-1}). Des tables existent qui associent les différents groupements chimiques et types de liaisons aux valeurs des absorptions correspondantes. La région qui nous intéresse particulièrement est la zone 2200-1700 cm^{-1} , car les bandes d'absorption des groupements carbonyle y apparaissent. La position des bandes observées sur les spectres IR entre 4000 et 400 cm^{-1} est donnée en nombre d'onde (cm^{-1}), qui est proportionnel à l'énergie de vibration. Ainsi, les vibrations d'élongation sont observées pour des grandes valeurs de nombre d'onde, et inversement, les vibrations de rotation sont observées pour des plus faibles valeurs.

Contrairement aux matériaux inorganiques La littérature semble généralement être d'accord à attribuer des modes tétraèdres fondamentaux de silice à des allongements de Si-O (asymétriques) entre 800 à 1100 cm^{-1} , des modes d'allongements Si-O-Si (symétriques) entre 600 à 800 cm^{-1} , et les modes de déformation et de distorsion sont inférieurs à 600 cm^{-1} . Les hétéroatomes tels que fer, bore, etc.... apparaissent au voisinage de 930 cm^{-1} (Sirotin, Moskovskaya et al. 2011).

4.1.2 Appareillage

Les spectromètres modernes utilisent une source émettant toute la gamme de longueurs d'ondes de l'IR dans un même faisceau. Le dispositif est décrit sur le schéma de gauche de la Figure 2. Le faisceau émis par la source est divisé en deux par une lame séparatrice. Chaque portion du faisceau est renvoyée par un miroir. L'un des miroirs est fixe, mais le second est amovible. Cet ensemble (miroirs + lame séparatrice) forme l'interféromètre. Le fait de modifier la position du miroir amovible induit une différence de marche entre les deux faisceaux séparés, ce qui a pour

conséquence de former des interféro-grammes. Ceux-ci sont ensuite convertis, par transformée de Fourier, en ce qui correspond à un point du spectre IR. Le spectre complet est obtenu en modifiant la position du miroir amovible de manière à balayer toute la gamme souhaitée.

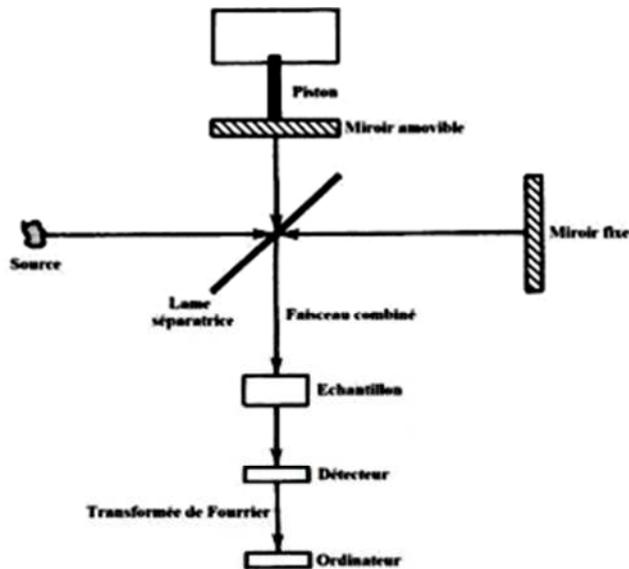


Figure III.2 : Schéma général d'un spectromètre IR à transformée de Fourier (à gauche), photo du Spectromètre IRTF 8300(à droite)

4.1.3 Résultats et discussions

Nos produits sont systématiquement caractérisés par les techniques : IR et DRX

4.1.4 Infra rouge

Les échantillons sont broyés sous forme de pastille de 0.002 g de produit dans 0.3 g de KBr sec, l'appareil utilisé est un spectrophotomètre *Bruker Vector 22* à transformation de Fourier

4.1.4.1 Interprétation IR :

Le spectre de matériaux siliciques obtenu, dévoile des pics caractéristiques qui permettent de déterminer les fonctions importantes de composé Si-MCM-41 (figure 3)

Le spectre est divisés en 6 régions afin d'optimiser leur comparaisons.

Les vibrations fondamentales des M41S se situent généralement entre 450 cm^{-1} et 3000 cm^{-1}

- **Entre [3000-3700] cm^{-1}**
Une bande large qui apparaitre dans ce domaine, caractéristique à l'élongation asymétrique (vers 3700) de **O-H** du groupement silanol qui positionner dans la surface externe. et aussi caractéristique aux vibrations d'élongation (vers 3448) de **O-H** dans l'eau adsorbé.
- **Entre [1580-1867] cm^{-1}**
Une bande vers 1635cm^{-1} , caractéristique à la déformation hors du plan de la molécule d'eau, et aussi caractéristique à l'élongation de **Si-O**.
- **Entre [1000-1400] cm^{-1}**
Une bande large se situe dans ce domaine caractéristique de l'élongation asymétrique de **Si-O** des entités tétraédrique **SiO₄** qui situe aux couches internes et externes du matériau.
- **Entre [920-990] cm^{-1}**
Une bande vers 964 cm^{-1} , caractéristique d'élongation asymétrique de **Si-O** des entités tétraédrique **SiO₄** qui situent à la surface du matériau.
- **Entre [780-830] cm^{-1}**
Une bande vers 802 cm^{-1} , caractéristique d'élongation asymétrique des liaisons **Si-O** des entités tétraédrique **SiO₄**.
- **Entre [420-515] cm^{-1}**
Une bande vers 470cm^{-1} , caractéristique de la déformation de l'angle de valence **O-Si-O** des entités tétraédriques **SiO₄**

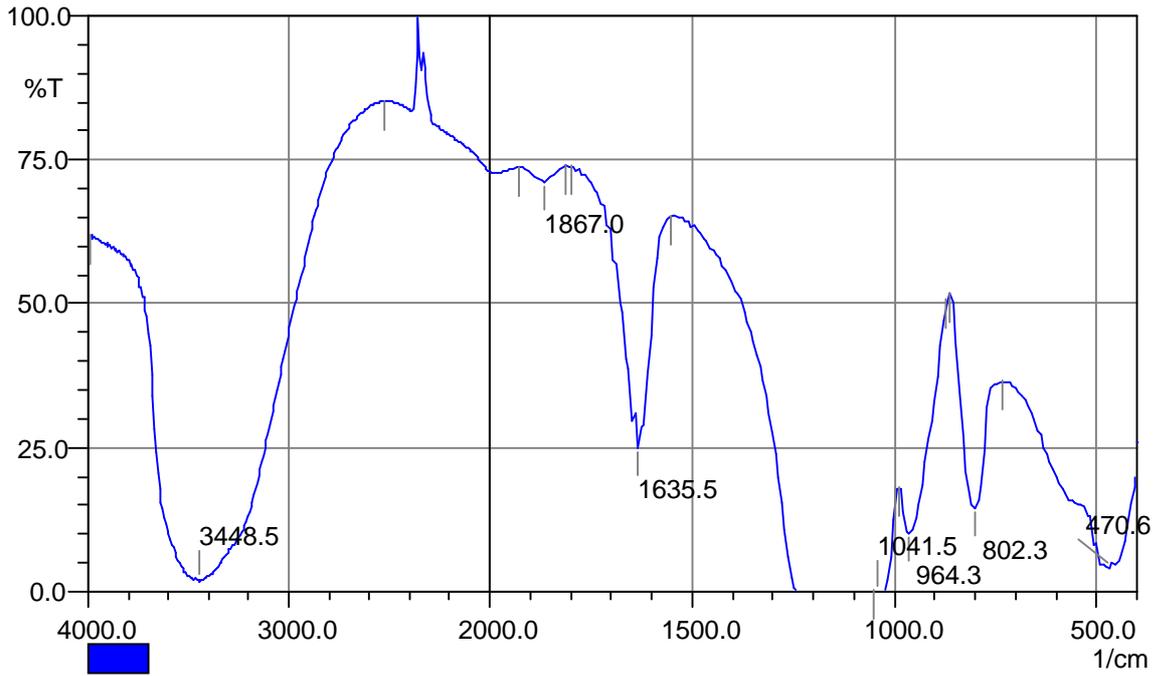


Figure III.3 : Spectres FTIR de SI-MCM-41

Les spectres FTIR de Si-MCM-41 et Si-MCM poly (1000,3000) sont identiques et il ya une similitude entre eux, sauf les 3 spectres de composé Si-MCM poly2000.

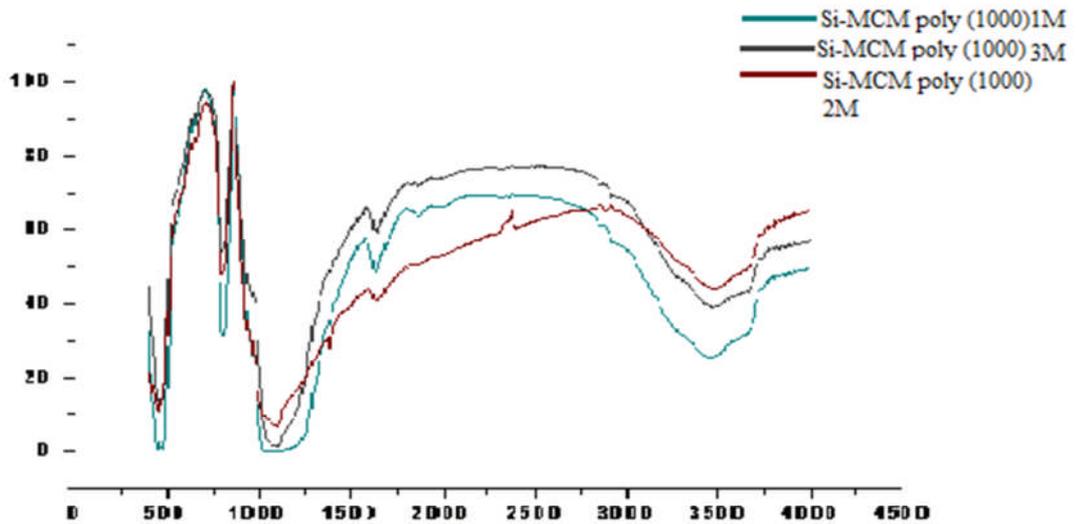


Figure III.4 : Si-MCM poly (1000)

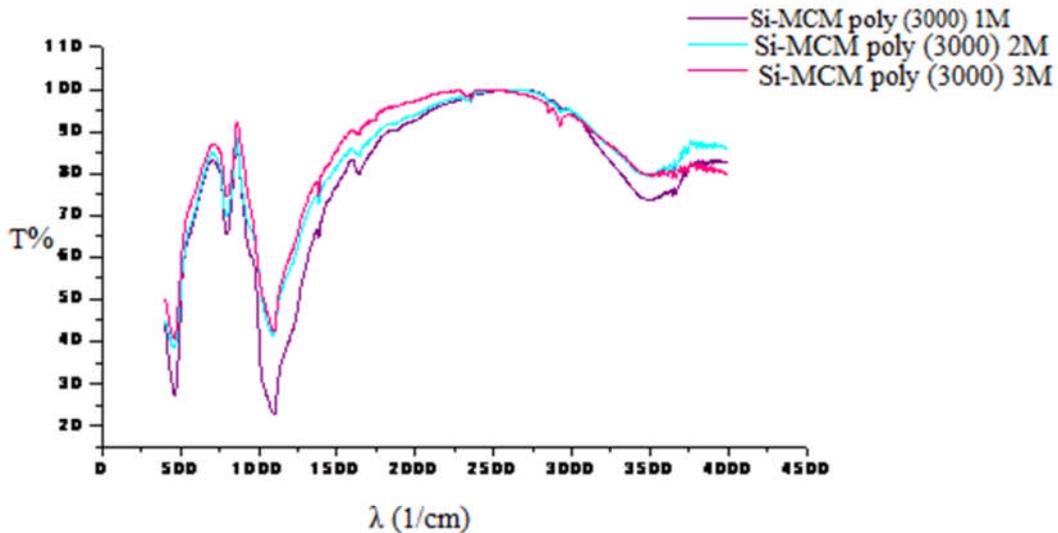


Figure III.5 :Si-MCM poly (3000)

Le spectre est divisé en 5 régions afin d'optimiser leur comparaisons.

Les vibrations fondamentales des M41S se situent généralement entre 450 cm^{-1} et 3000 cm^{-1}

- **Entre $[3000-3700]\text{ cm}^{-1}$**
Une bande large qui apparait dans ce domaine, caractéristique à l'élongation asymétrique (vers 3700) de **O-H** du groupement silanol qui positionner dans la surface externe. et aussi caractéristique aux vibrations d'élongation (vers 3448) de **O-H** dans l'eau adsorbé.
- **Entre $[1580-1867]\text{ cm}^{-1}$**
pour le Si-MCMpol1000 il ya une bande vers 1635 et 1651 cm^{-1} , caractéristique à la déformation hors du plan de la molécule d'eau, et aussi caractéristique à l'élongation de **Si-O**.
- **Entre $[1000-1400]\text{ cm}^{-1}$**
Une bande large se situe dans ce domaine caractéristique de l'élongation asymétrique de **Si-O** des entités tétraédrique **SiO₄** qui situe aux couches internes et externes du matériau.
- **Entre $[780-990]\text{ cm}^{-1}$**
Une bande vers 886 cm^{-1} , caractéristique d'élongation asymétrique de **Si-O** des entités tétraédrique **SiO₄** qui situent à la surface du matériau.
Une bande vers 802 cm^{-1} pour le Si-MCMpol1000 et Si-MCMpoly2000 et pour le Si-MCMpoly3000 une bande vers 794 cm^{-1} , caractéristique d'élongation asymétrique des liaisons **Si-O** des entités tétraédrique **SiO₄**.
- **Entre $[420-515]\text{ cm}^{-1}$**
Une bande vers 470 cm^{-1} , caractéristique de la déformation de l'angle de valence **O-Si-O** des entités tétraédriques **SiO₄**.

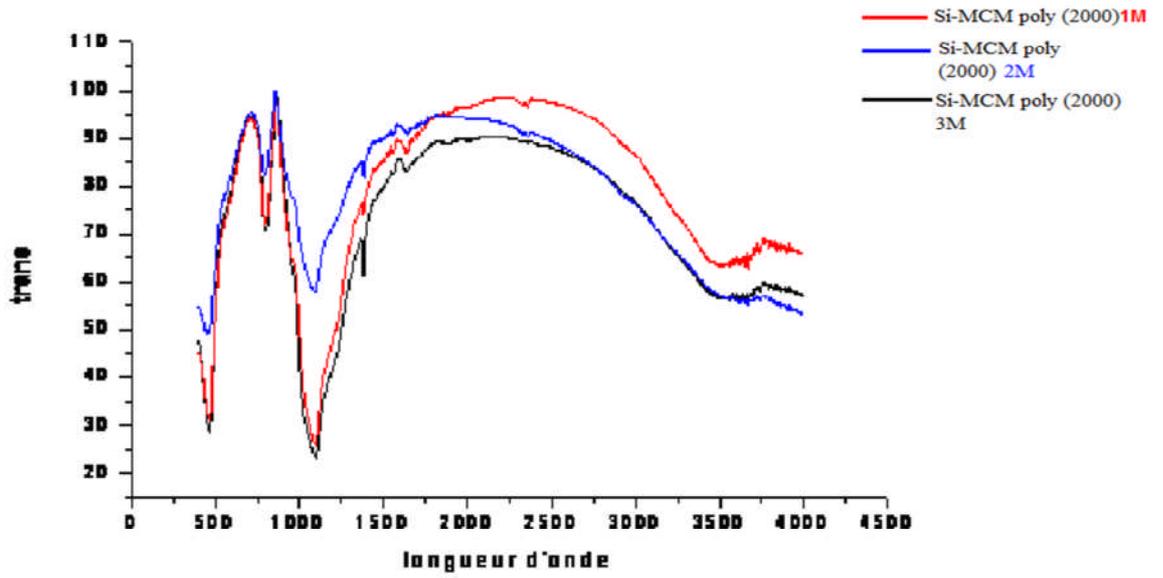


Figure III.6 : Si-MCM poly (2000)

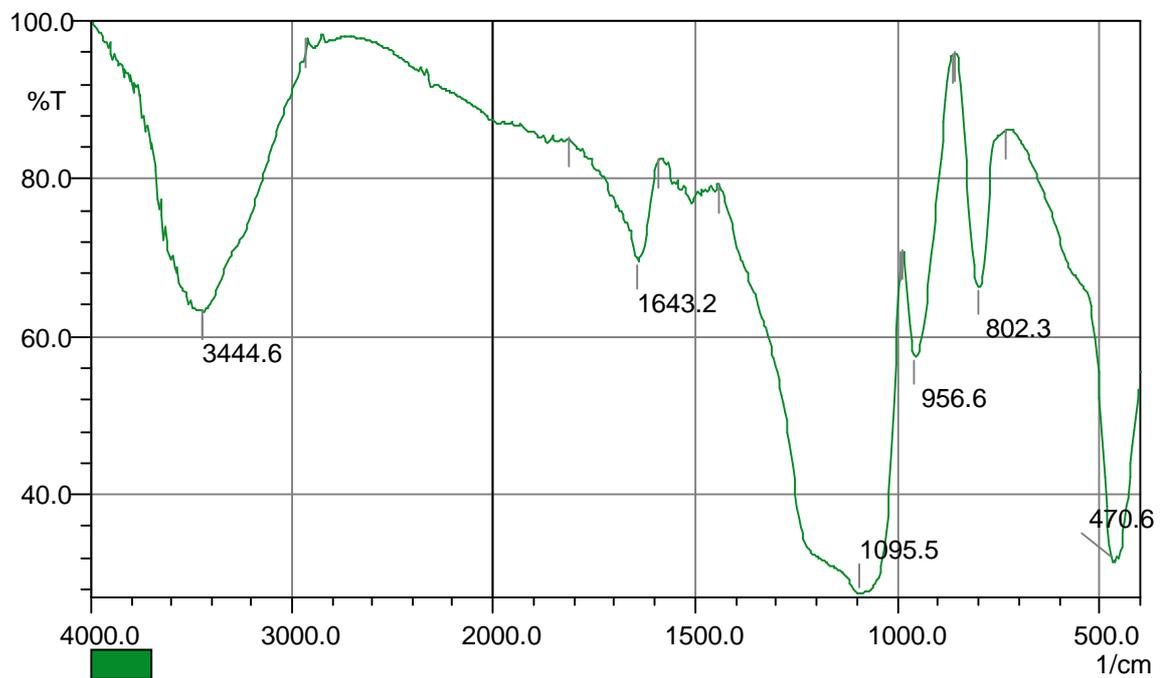


Figure III. 07 : Si-MCM-41-polyvinyle.

Le spectre est divisé en 6 régions afin d'optimiser leur comparaisons.

Les vibrations fondamentales des M41S se situent généralement entre 450 cm^{-1} et 3000 cm^{-1}

- **Entre [3000-3700] cm^{-1}**
Une bande large qui apparaitre dans ce domaine, caractéristique à l'élongation asymétrique (vers 3700) de **O-H** du groupement silanol qui positionner dans la surface externe. et aussi caractéristique aux vibrations d'élongation (vers 3444) de **O-H** dans l'eau adsorbé.
- **Entre [1580-1867] cm^{-1}**
Une bande vers 1645cm^{-1} , caractéristique à la déformation hors du plan de la molécule d'eau, et aussi caractéristique à l'élongation de **Si-O**.
- **Entre [1000-1400] cm^{-1}**
Une bande large vers 1095 cm^{-1} se situe dans ce domaine caractéristique de l'élongation asymétrique de **Si-O** des entités tétraédrique **SiO₄** qui situent aux couches internes et externes du matériau.
- **Entre [920-990] cm^{-1}**
Une bande vers 956 cm^{-1} , caractéristique d'élongation asymétrique de **Si-O** des entités tétraédrique **SiO₄** qui situent à la surface du matériau.
- **Entre [780-830] cm^{-1}**
Une bande vers 802 cm^{-1} , caractéristique d'élongation asymétrique des liaisons **Si-O** des entités tétraédrique **SiO₄**.
- **Entre [420-515] cm^{-1}**
Une bande vers 470cm^{-1} , caractéristique de la déformation de l'angle de valence **O-Si-O** des entités tétraédriques **SiO₄**.

4.2 Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse structurale. Elle permet de déterminer les structures cristallines ou d'identifier les phases cristallines déjà connues, grâce aux bases de données constituées depuis plusieurs décennies Powder Diffraction Files (PDF).

4.2.1 Principe

La matière cristalline est ordonnée à longue distance. Les atomes constituant sont organisés en réseaux réguliers, et ils forment des familles de plans. Ces plans sont indexés selon des indices h, k et l (indices de Miller). Ainsi, lorsque les rayons X interagissent avec la matière, certains sont simplement diffusés, et d'autres sont diffractés. Chaque atome du réseau devient alors une source secondaire et diffuse les rayons dans toutes les directions. Il peut y avoir interférences. Cependant, pour que ces interférences soient constructives et que l'on ait une intensité diffractée, il faut qu'elles soient déphasées de $2n\pi$, où n est un entier non nul. En effet, Bragg a démontré que pour qu'il y ait diffraction des rayons X par un cristal, il faut que la longueur d'onde du faisceau incident soit un multiple de la différence de marche (**Figure.8**) entre deux rayons diffractés, selon la loi qui porte maintenant son nom :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \text{ Eq. 1}$$

d_{hkl} : distance entre 2 plans d'indice de miller (hkl) en Å ou nm

Θ : angle de bragg

λ : longueur d'onde du rayonnement en Å ou nm

n: est l'ordre de la réflexion.

Le paramètre de maille a_0 pour un **système cubique** est calculé selon la formule suivante : $a_0 = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ (équation 02)

Pour un hexagonal le paramètre est calculé selon la formule suivante

$$a_0 = 2 \times d_{hkl} \div \sqrt{3} [100].$$

Où n est un entier non nul, λ la longueur d'onde du rayon incident, d_{hkl} la distance entre deux plans atomiques d'une même famille, et θ l'angle entre le rayon incident et le premier plan réticulaire. Cette loi est illustrée sur Eq. 1. On se rend compte que pour qu'il y ait diffraction par le réseau cristallin, il faut que la longueur d'onde soit de l'ordre de grandeur de la distance interatomique ou inférieure.

4.2.2 Caractérisation des M41S par diffraction des rayons X :

Les échantillons sont analysés en utilisant un générateur de rayons X de type *PHILIPS PW 170*, équipé d'une anticathode en cuivre ($\lambda=1.54178 \text{ \AA}$) ou le cobalt ($\lambda=1.789 \text{ \AA}$) [Beck vartuli et al 1992 15], pour ces matériaux M41S, le domaine observé de l'angle 2θ est compris entre 2° et 10° ou la MCM-41, présente généralement des pics très intenses avec 2θ compris entre 2° et 3° correspondant aux réflexions (100), d'autres pics apparaissant vers 2θ compris entre 4° et 6° moins intenses attribués aux réflexions (100), (200) et (210).

La MCM-48, présente un diffractogramme identifié par quatre pics, un pic très intense attribué à la réflexion (211) vers 2θ entre 2° et 3° deux pics de 2θ attribué à la réflexion (220), et vers 2θ entre 4° et 6° deux pics moins intenses attribués aux réflexions (420) et (332).

La MCM-50 représente généralement un pic très intense avec 2θ compris entre 2° et 3° correspondant aux réflexions (100), un pic moins intense qui apparaît vers 2θ compris entre 4° et 5° attribué aux réflexions (200).

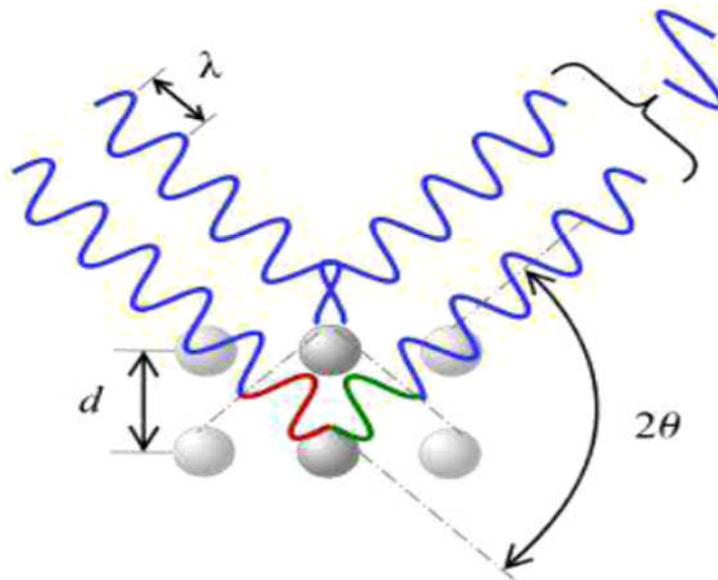


Figure III-8 : Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (d est la distance inter réticulaire entre eux familles de plans atomiques, et λ est la longueur d'onde du rayonnement incident).

4.2.3 Appareillage

La source de rayons X est généralement une plaque de cuivre (ou chrome ou cobalt) appelée anticathode. Les rayonnements ($K\alpha$ et $K\beta$) sont produits par bombardement de l'anticathode par des électrons, eux-mêmes émis et accélérés par l'application d'une tension électrique entre la source d'électrons (filament de tungstène par exemple) et l'anticathode. Ces rayons X, avant d'atteindre l'échantillon, peuvent être traités par un monochromateur, ce qui a pour effet de ne conserver qu'une seule longueur d'onde du faisceau initial, au détriment de l'intensité du signal reçu par le détecteur. Lorsqu'ils arrivent sur l'échantillon, ils sont réfléchis

et diffractés vers un détecteur. Cela permet d'obtenir un diffractogramme, qui est une fonction

$I = f(2\theta)$, où I est l'intensité, et θ l'angle du faisceau incident avec l'échantillon (**Figure -9**).

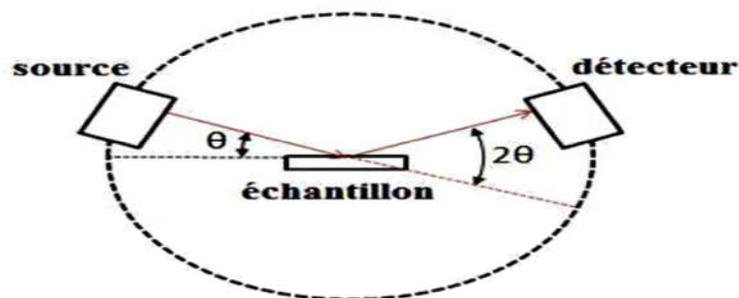


Figure III-9 : Schéma simplifié d'un diffractomètre à rayons X.

4.2.4 Diffraction des rayons X :

L'analyse par la diffraction des RX a été menée sur un générateur de rayon X type *Philips PW170*, utilisant une anticathode en cuivre ($\lambda=1.54178 \text{ \AA}$) et une autre ($\lambda=1.789 \text{ \AA}$). Ce deuxième choix nous permet de voir les réflexions vers les petits angles 2θ .

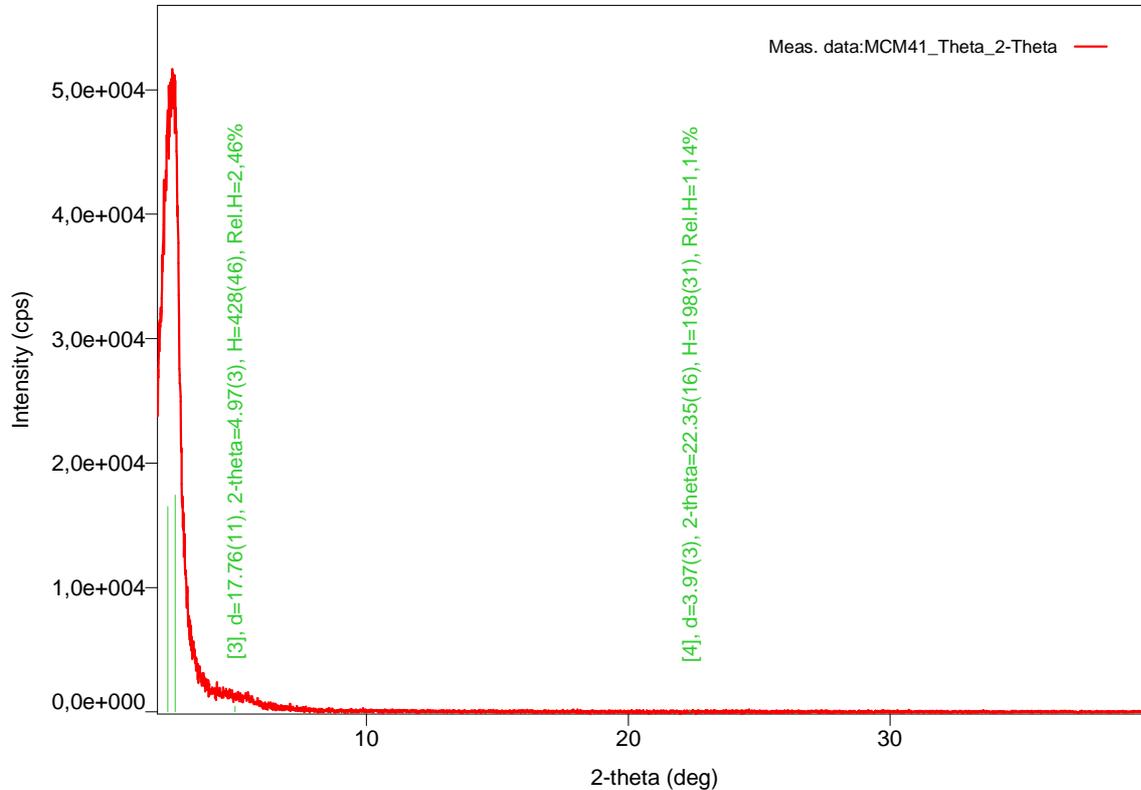


Figure III.10 : Le spectre DRX de Si-MCM-41

4.2.4.1 Interprétation DRX :

Nous remarquons dans la figure (10), que la diffraction des rayons X des matériaux mésoporeux de type révèle l'existence de trois pics. (100) est le plus intense, (110) et (200) caractéristiques de la phase hexagonale. A partir de la formule de bragg et des critères géométriques de la maille cristalline. On peut calculer le paramètre de la maille, qui correspond ici à la distance entre deux centres de pores voisins.

On travaille ainsi avec le système d'équation $d_{100} = \frac{n\lambda}{2 \sin(\theta)}$ et $a = d_{100} \times \frac{2}{\sqrt{3}}$: pour le diffractogramme de Si-MCM-41 présenté ci-dessus, on mesure pour le pic qui correspond au plan (100) une valeur de

$2\theta = 2.33^\circ$, d'où on obtient une valeur de $d_{100} = 3.79 \text{ nm}$ sachant que la longueur d'onde de la diffraction est égale à $\lambda = 1.54 \text{ nm}$

Et d'après la relation de Deby Scherrer on peut calculer la taille des particules qui est relié à la largeur à mi-hauteur du pic intense (FWMH) de DRX de ce matériau.

La relation de Deby Scherrer est : $D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta}$.

Avec : D : la taille de la particule de la poudre ; β : FWHM ; θ : angle de diffraction.

On a FWHM = 0.89(°) alors $\beta = 0.015$ (rad) $\theta = 1.165$ (°) alors d'après la relation précédant on obtient D=7.20 (nm).

On travaille ainsi avec le système d'équation $d_{200} = \frac{n\lambda}{2 \sin(\theta)}$ et $a = d_{200} \times \frac{2}{\sqrt{3}}$: pour le diffractogramme de Si-MCM-41 présenté ci-dessus, on mesure pour le pic qui correspond au plan (200) une valeur de $2\theta = 4.97^\circ$, d'où on obtient une valeur de $d_{200} = 1.77$ nm sachant que la longueur d'onde de la diffraction est égale à $\lambda = 1.54$ nm

Et d'après la relation de Deby Scherrer on peut calculer la taille des particules qui est relié à la largeur à mi-hauteur du pic intense (FWMH) de DRX de ce matériau.

La relation de Deby Scherrer est : $D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta}$.

Avec : D : la taille de la particule de la poudre ; β : FWHM ; θ : angle de diffraction.

On a FWHM = 1.72(°) alors $\beta = 0.03$ (rad) $\theta = 1.165$ (°) alors d'après la relation précédant on obtient D = 4.62 (nm).

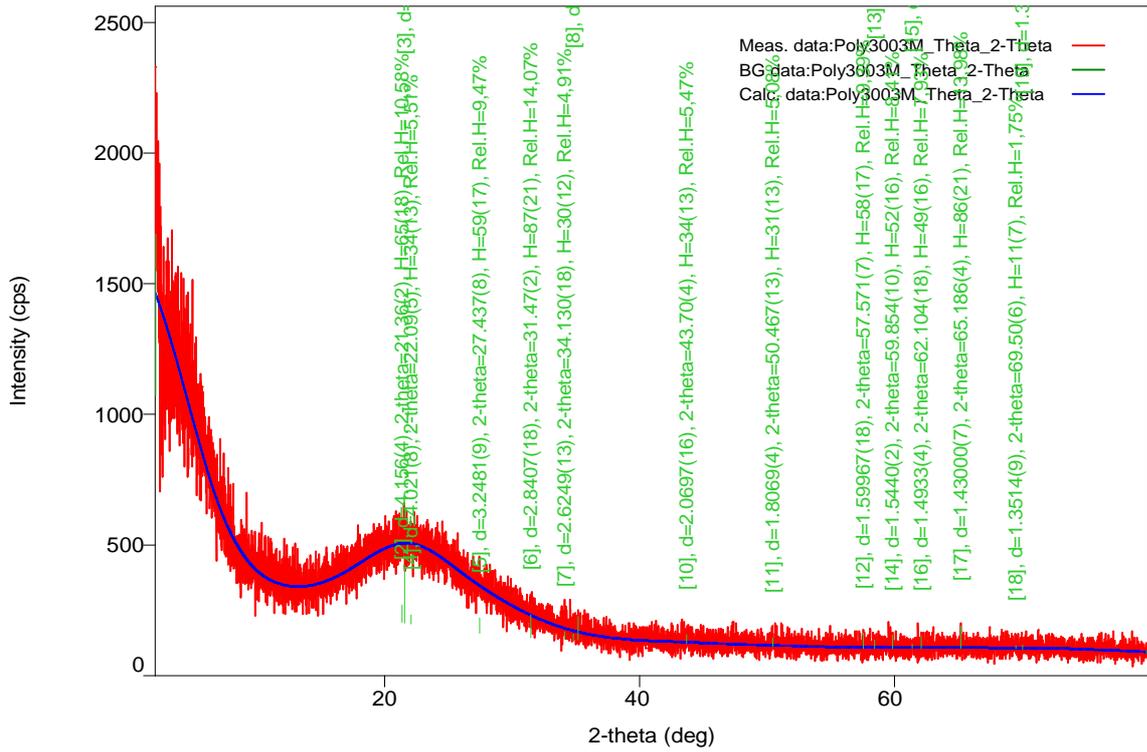


Figure III.11 : Le spectre DRX de Si-MCM poly3000(1-2-3M).

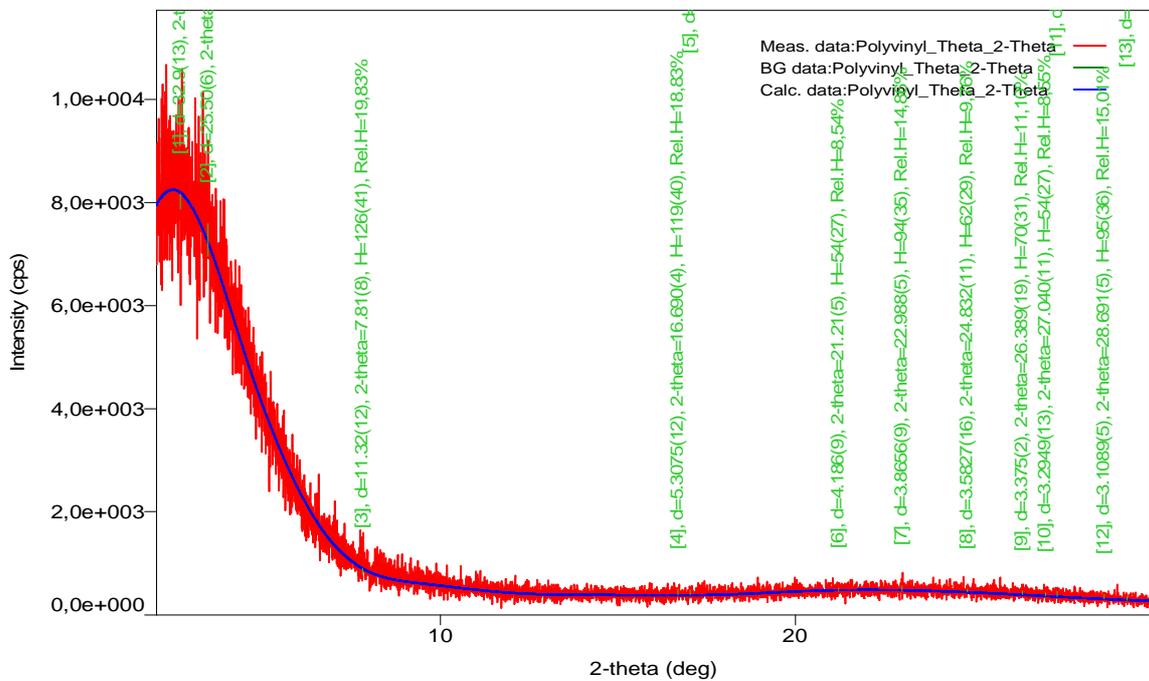


Figure III.12 : Le spectre DRX de Si-MCM polyvinyle

Les spectres DRX de poly3000 dans les différentes concentrations de l'acide chloridrique donne une bosse à 2θ égale 21.36 qui présente selon l'allure une phase amorphe. Le peu d'information (techniques de caractérisation) nous a empêché de l'identifier.

Dans la figure (12), que la diffraction des rayons X des matériaux mésoporeux nous remarquons l'apparition d'un pic le plus intense attribué à la réflexion (211) dont la valeur de $2\theta=2.01(^{\circ})$, qui indique la phase cubique

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

$$a_0 = (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} * d_{hkl} = \square a_0 = (2^2 + 1^2 + 1^2)^{1/2} * d_{211} = \square a_0 = (6)^{1/2} * d_{211}.$$

Avec:

a_0 : paramètre de la maille cubique.

hkl : indice de miller.

d : distance intertriculaire.

Cette formule est valable pour la maille de type MCM-48.

D'après la relation du bragg on peut calculer cette distance interréticulaire d , on trouve que $d_{211}=3.29$, au-delà on peut déduire aussi le paramètre du maille $a_0, a_0=8.05\text{nm}$.

	d_{hkl} (nm)	a_0 (nm)
Si-MCM-41	$d_{100}= 3.79$	$a_0=4.37$
Si-MCM-41	$d_{200}= 1.77$	$a_0=2.04$
Si-MCM-polyvinyle	$d_{211}=3.29$	$a_0=8.05$

Tableau III.4: les paramètres structuraux déterminés par DRX pour les deux échantillons.

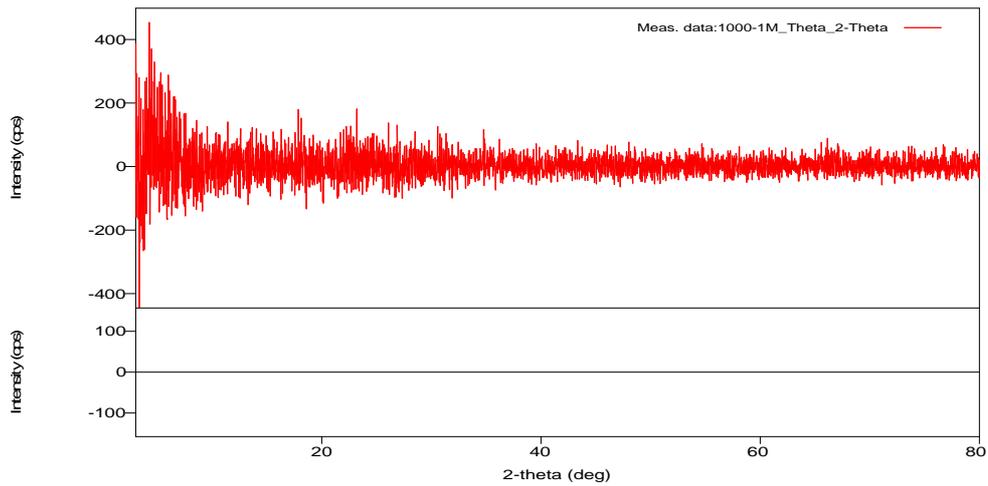
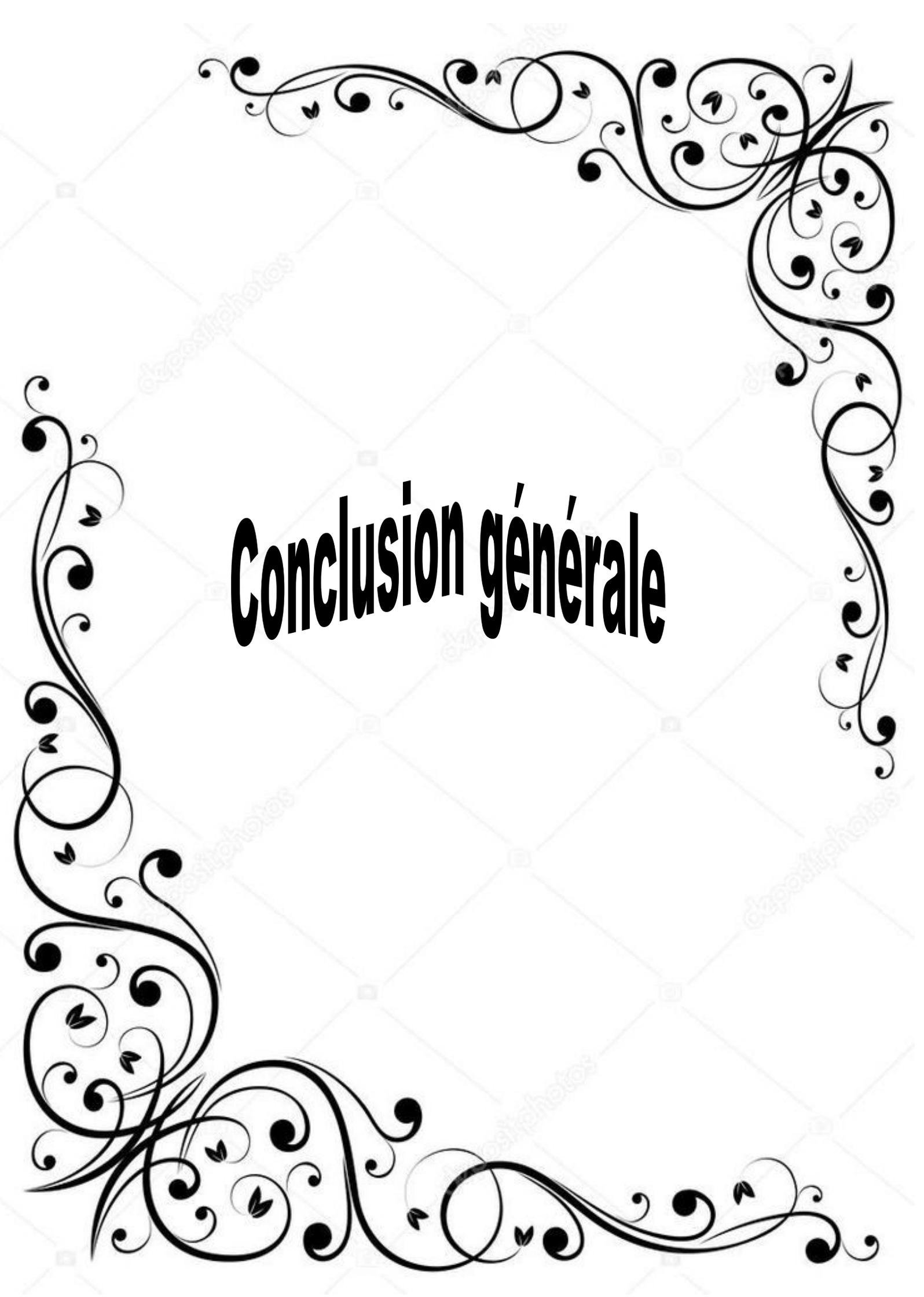


Figure III.13 : Le spectre DRX de Si-MCM poly (1000-2000)

Pour les spectres DRX poly 1000 et poly 2000 aucun pic n'a été observé. Selon les résultats de l'IR, les spectres de Poly 1000 et Poly 3000 sont semblables. Au contraire les DRX ont été fait différemment : la longueur de pas a été modifiée de 10^{-2} à 10^{-3} et l'origine de 3 à 2 θ .

A decorative border of black, stylized floral and scrollwork patterns frames the page. The patterns are intricate, featuring swirls, loops, and small leaf-like motifs. The border is positioned around the edges of the page, leaving a central area for text.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Les silices mésoporeuses de type architectural M41S sont obtenues en condensant du TEOS source de la silice (SiO_2) autour de micelles de tensioactifs, jouant le rôle d'agent structurant organique. Leur élimination lors de l'étape de calcination libère une porosité périodique séparée par des parois constituées de silice amorphe. Au cours de ce travail, nous avons réalisé la synthèse d'un nouveau matériau de la même famille M41S, en jouant sur les conditions de synthèse, ou l'agent structurant est un polymère avec différente polarité.

Le premier polymère utilisé est le polyéthylène glycol avec deux têtes hydrophiles $\text{O}-(\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$, dont trois différentes masses atomiques Poly1000, Poly2000 et Poly3000. La première synthèse a été réalisée dans les mêmes conditions que la préparation de MCM41. Aucun résultat n'a été observé, la réaction est poursuivie jusqu'à 24h, 48h et 72h avec chauffage et même à température ambiante le résultat était toujours négatif aucun produit formé. Dans ce cas là, on a modifié les conditions opératoires concernant le milieu réactionnel ou nous avons remplacé l'hydroxyde d'ammonium par l'acide chlorhydrique. Les résultats obtenus sont très significatifs ou nous avons pensés d'augmenter le rendement en augmentant la concentration de l'acide.

L'optimisation de la synthèse est clôturée dans un milieu acide (HCl 1M), sous agitation à température ambiante pendant 72h comme durée idéale selon les moyens de notre laboratoire.

Les résultats de caractérisations par spectroscopie IR et DRX, confirment les différentes vibrations du groupement silanol au niveau d'IR, sauf à celles de Poly2000 pour une erreur de manipulation. Concernant les DRX, les meilleurs sont celles de Poly3000 avec une bosse à $2\theta = 21.32$, qui assure une allure amorphe des oxydes.

Le deuxième polymère utilisé dans cette mémoire est le polyvinyle pyrrolidone avec une balance hydrophobe/hydrophile. Les résultats ont confirmés une structure cubique selon DRX également le MCM48. Les phases siliciliques qui se développent autour des micelles organiques se disposent selon une matrice cubique. Ils sont amorphes et peu ordonnées, selon la littérature ils peuvent évoluer vers une symétrie plus ordonnées si la concentration du milieu est très forte.

Résumé

Ce travail avait pour objectif, étude théorique des méthodes de synthèse d'un matériau mésoporeux de la même famille M41S, à partir d'un agent structurant différent d'un tensioactif. Il marque deux parties. La première s'est gouvernée par les informations générales sur les matériaux mésoporeux à base de silice : définir un matériau silicique mésoporeux, décrire toutes les structures, les familles, les propriétés et leurs applications dans différents domaines. Alors que la deuxième est réservée pour la synthèse de ces matériaux. Les meilleurs résultats ont été prédominés par le polyvinyle pyrrolidone en formant une structure cubique qui fait partie à la famille MCM48, au contraire le polyéthylène glycol 3000 donne une bosse à 22.36 de 2θ , qui confirme la présence des oxydes.

Mots clés : Matériaux mésoporeux, tensioactif, polyvinyl pyrrolidone, sol-gel, M41S et polyéthylène glycol.

Abstract

The objective of this work was to study the synthesis methods of a mesoporous material of the same M41S family from a structuring agent other than a surfactant. It marks two parts. The first was governed by general information on silica-based mesoporous materials: defining a mesophilic silicic material, describing all structures, families, properties and their applications in different fields. While the second is reserved for the synthesis of these materials. The best results were predominated by polyvinyl pyrrolidone forming a cubic structure that is part of the family MCM48, in contrast polyethylene glycol 3000 gives a bump at 22.36 of 2θ , which confirms the presence of oxides.

Key words: Mesoporous materials, surfactant, polyvinyl pyrrolidone, sol-gel, M41S and polyethylene glycol