

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République algérienne démocratique et populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب  
Université –Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib  
Faculté des Sciences et de Technologie  
Département de Sciences de la matière



Projet de Fin d'Etudes  
Pour l'obtention du diplôme de Master en : Chimie Macromoléculaire  
Domaine : Sciences de la matière  
Filière : Chimie  
Spécialité : Chimie macromoléculaire  
Thème :

***Synthèse et caractérisation des nanomatériaux à base d'argent, Application de la dégradation du bleu méthylène***

Présenté Par :

- 1) Mr HADRI Mohammed
- 2) Mr MOKADEM Abderrahmane

Devant le jury composé de :

Dr. BOUSSALEM Smaïn	Professeur	UAT.B.B (Ain Témouchent)	Président
Dr. BACHIR Chirfa	Professeur	UAT.B.B (Ain Témouchent)	Examineur
Dr. BAILICHE Zohra	M C A	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Encadrant

*Année Universitaire 2020/2021*

## *Remerciements*

*On tient tout d'abord à remercier dieu de nous avoir donné le courage et la volonté d'accomplir ce modeste travail.*

*Un grand merci à M<sup>me</sup> Z.BAILICHE, qui a l'honneur d'être notre encadreur et qui joué un grand rôle dans la réalisation de ce travail.*

*Ainsi que, M<sup>lle</sup> Yousra, qui a aidé à extraire les résultats UV-Visible dans nos travaux de laboratoire.*

**BOUSSALEM Smaïn :** Maître de Conférences au Université Belhadj Bouchaïb d'Ain Témouchent pour l'honneur d'accepté de présider le jury.

**Mme BACHIR :** Maître de Conférences au Université Belhadj Bouchaïb d'Ain Témouchent pour l'honneur qui m'a fait en acceptant de examiner ce travaille.

*Mille mercis à Université Belhadj Bouchaïb d'Ain Témouchent et aux les ingénieurs de laboratoire pour avoir laissé laboratoire à la disposition des étudiants et pour avoir fourni tout ce dont nous avons besoin.*

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail*

*A maman chère à sa patience, soutien et encouragement pour moi toujours, Ce qui était et est toujours La vie pour moi après le départ de mon père.*

*A mes sœurs et mes frères ainsi a toute ma famille.*

*A mes chers frères.*

*A mes chères sœurs*

*A mon binôme Mokadam, ainsi qu'à toute sa famille*

*A mes chers (es) amis (es), avec lesquels qui j'ai partagé des moments inoubliables :*

*Nihed, Nedjlaa, Hanane.*

*Tayeb, Mohamed, Saïd, Wahib, Adhanna, Smain,  
Mourad, Derbal.*

*A l'ensemble des étudiants de la promotion master  
LMD/SM de l'année 2020/2021.*

*Mohammed*

## *Dédicace*

*Je dédie ce travail à mes très chers parents, Sources inépuisables d'amour, d'affection et de sacrifices. En témoignage de ma reconnaissance pour leur inéluctable patience, leur sacrifice et leur soutien. Toutes les dédicaces du monde ne sauraient exprimer mon profond amour et ma vive gratitude.*

*A mes chers frères*

*A mes chères sœurs*

*A ma grande mère*

*A mes chers(es) petits(es) nièces : Mohamed,  
Mostapha, Iness.*

*A mon binôme Hadri, ainsi qu'à toute sa famille*

*A mes chers (es) amis (es), avec lesquels j'ai  
partagé des moments inoubliables : Mounir, Saïd,  
Youcef, Tayeb, Medjahed.*

*Khadija, Nariman, Imen, Fatima, Saïda, Samah,  
Ikram, Nabila, Asma, Houaria.*

*A tous ceux qui me chers je dédie ce modeste travail.*

*Abel Rahmene*

---

Introduction générale -----	1
Les références bibliographiques -----	4
<b>Chapitre I</b>	
<b>Etudes Bibliographiques Sur Les Matériaux Mésoporeux</b>	
I. Introduction-----	6
I.1. La classification des matériaux poreux-----	6
I.2. Les avantages des solides poreux -----	6
II.1. Les matériaux mésoporeux-----	7
II.2. Les différents types des matériaux mésoporeux-----	8
II.3. Synthèse des matériaux mésoporeux-----	9
II.3.1. Paramètres influençant la synthèse des matériaux mésoporeux-----	10
II.3.1.1. Les tensioactifs-----	10
❖ Les tensioactifs anioniques-----	11
❖ Les tensioactifs cationiques-----	11
❖ Les tensioactifs non-ioniques-----	12
❖ Les tensioactifs zwitterioniques-----	12
II.3.2. Rôle des différents ingrédients synthétiques -----	12
II.4. Les principales méthodes de préparation des matériaux mésoporeux -----	13
II.4.1. Le procédé sol-gel-----	13
II.4.2. Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM-----	13
II.4.3. Le mécanisme transcriptif LCT-----	14
II.5. Interactions à la surface-----	14
• Le mode S <sup>+</sup> T -----	14

---

---

• Le mode $S^+I^+$ -----	15
• Le mode $S^+X^+I^+$ et $S^-X^+I^-$ -----	15
• Le mode $S^0I^0$ -----	15
• Le mode $N^0I^0$ -----	15
• Le mode $S^-I^-$ -----	15
<b>II.6.Extraction du tensioactif -----</b>	<b>16</b>
<b>III. Matériaux de type SBA-15 -----</b>	<b>16</b>
<b>III.Synthèse de mésoporeux de type SBA-15 -----</b>	<b>17</b>
<b>IV. Fonctionnalisation des matériaux mésoporeux -----</b>	<b>18</b>
<b>IV.1. Greffage post-synthèse -----</b>	<b>19</b>
<b>IV.2. Synthèse direct -----</b>	<b>20</b>
<b>IV.3. Organosilicates mésoporeux périodiques (PMOS) -----</b>	<b>21</b>
<b>V. Applications des matériaux mésoporeux -----</b>	<b>22</b>
<b>IV. Conclusion-----</b>	<b>23</b>
<b>Références Bibliographiques -----</b>	<b>24</b>

## Chapitre II

### Techniques Expérimentales

<b>I. Introduction-----</b>	<b>31</b>
<b>II. Caractérisation par diffraction des rayons X (DR) -----</b>	<b>31</b>
<b>III. Analyse par Adsorption-désorption d'azote -----</b>	<b>33</b>
<b>III.1.Isotherme -----</b>	<b>33</b>
<b>III.2.Détermination des paramètres structuraux -----</b>	<b>35</b>
• Surface spécifique -----	35
• Volume poreux -----	35

---

---

• Diamètre des pores -----	35
IV. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) -----	36
IV.1. Principe -----	36
V. Spectroscopie UV-visible -----	37
VI. Conclusion -----	38
Références -----	39

### Chapitre III

#### Synthèse Et Caractérisation Des Matériaux Mésoporeux de type Ag/SBA-15

I. Introduction-----	41
I.1. Préparation des matériaux-----	43
I.1.1. Produits utilisées-----	43
I.1.2. Préparation des matériau mésoporeux de type SBA-15 -----	44
I.1.3. Préparation pat voie Post-synthétique de Ag/SBA-15 -----	44
II. Résultats et discussion -----	45
II.1. Etude par diffraction des rayons X -----	45
II.2. Adsorption / désorption de N <sub>2</sub> -----	46
II.3. Les spectre IR-TF -----	47
III. Conclusion -----	48
Références -----	49

### Chapitre IV

#### Dégradation catalytique d'un colorant

#### "Bleu méthylène"

---

<b>I. Introduction</b> -----	<b>53</b>
<b>I.1. Définition d'un colorant</b> -----	<b>53</b>
<b>I.2. Les propriétés des colorants</b> -----	<b>54</b>
<b>I.3. classification des colorants</b> -----	<b>54</b>
<b>I.3.1. Les colorants anioniques ou acides</b> -----	<b>54</b>
<b>I.3.2. Les colorants cationiques</b> -----	<b>54</b>
<b>I.3.3. Les colorants non ioniques</b> -----	<b>54</b>
<b>I.4. Toxicité des colorants</b> -----	<b>55</b>
<b>I.5. Techniques d'élimination des colorants</b> -----	<b>55</b>
<b>I.5.1. Procédés d'Oxydation Avancées (POA)</b> -----	<b>56</b>
<b>I.5.1.1. Les avantages et les inconvénients de procédés de POA</b> -----	<b>57</b>
<b>I.5.2. Dégradation catalytiques des colorants</b> -----	<b>58</b>
<b>I.5.2.1. Mécanisme dégradation catalytique</b> -----	<b>59</b>
<b>II. PARTIE EXPERIMENTALE</b> -----	<b>60</b>
<b>1. Test catalytique pour la dégradation réductive des colorants</b> -----	<b>60</b>
<b>1.1. Le choix de colorant bleu méthylène</b> -----	<b>60</b>
<b>1.2. Mode opératoire</b> -----	<b>62</b>
<b>2. Résultats et discussion</b> -----	<b>63</b>
<b>III. Conclusion</b> -----	<b>65</b>
<b>Références</b> -----	<b>66</b>
<b>Conclusion générale</b> -----	<b>69</b>
<b>Résumé</b> -----	<b>70</b>

---

## Liste des abréviations

<b>Ag</b>	Argent.
<b>APTES</b>	3-aminopropyletriéthoxylane.
<b>BET</b>	Analyse Brunauer-Emmet-Taylor.
<b>BJH</b>	Barett, Joyner, Helenda.
<b>BM</b>	Bleu méthylène.
<b>CMC</b>	Concentration micellaire critique.
<b>CMI</b>	laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques.
<b>CTAB</b>	Hexadecylamonium bromide.
<b>CTM</b>	Cooperative Templating Mechanism.
<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X.
<b>HCl</b>	Acide chlorhydrique.
<b>HMS</b>	Hexagonal Mesoporous Silica.
<b>IUPAC</b>	Union International de Chimie pure et Appliquée.
<b>KIT</b>	Korea advanced Institute of science and Technology.
<b>LCT</b>	Liquid Crystal Templating.
<b>MO</b>	Méthyle Orange
<b>MCM-41</b>	Mobil Composition Matter.
<b>MSU</b>	Mesoporous Structural Units.
<b>NaBH<sub>4</sub></b>	Tétrahydroborate de sodium.
<b>NTAA</b>	Anydride d'acide nitriloriacétique.
<b>PMOS</b>	Organosilices mésoporeus périodiques.
<b>POA</b>	Procédés d'oxydation avancée.
<b>P123</b>	Pluronic 123.
<b>RC</b>	Rouge Congo.
<b>SBA</b>	Santa Barbara Amorphous.
<b>TEOS</b>	Tétraméthylammonium hydroxyde.
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Dioxyde de titane
<b>TMOS</b>	Tétraméthylorthosilicate.
<b>UV</b>	Ultra-Violet.

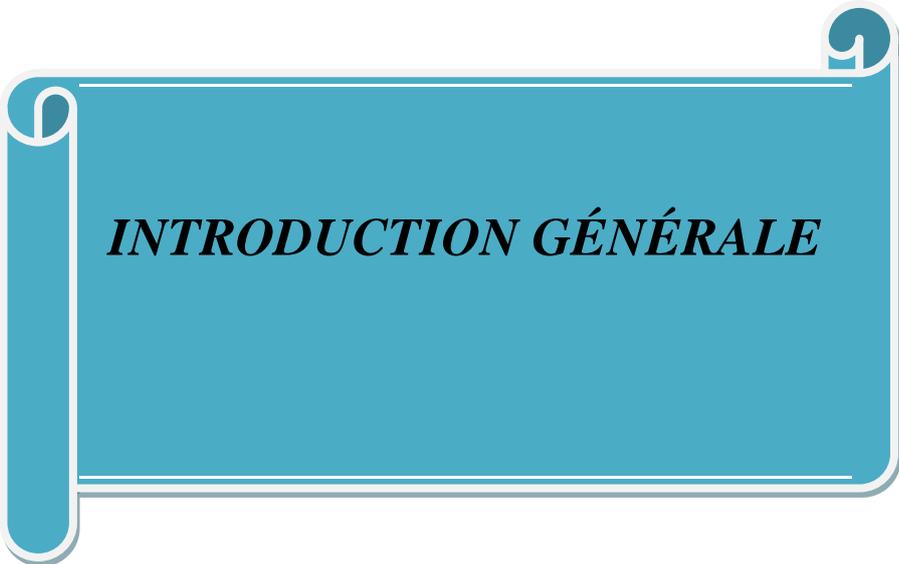
## Liste des figures

<b>Figure I.1</b>	Représentation schématique de distributions en taille de pores.
<b>Figure I.2</b>	Structure principaux membres de la famille M41S.
<b>Figure I.3</b>	Organigramme représentent les éléments majeur pour la synthèse des matériaux mésoporeux.
<b>Figure I.4</b>	Schéma de synthèse des matériaux mésoporeux.
<b>Figure I.5</b>	Structure d'un tensioactif moléculaire.
<b>Figure I.6</b>	Structure chimique de quelques tensioactifs anioniques.
<b>Figure I.7</b>	Structure chimique de quelques tensioactifs cationiques.
<b>Figure I.8</b>	Schémas représentatifs de l'association des copolymères amphiphiles à blocs.
<b>Figure I.9</b>	Structure de copolymère à triblocs P123.
<b>Figure I.10</b>	Représentation mécanisme des matériaux mésoporeux.
<b>Figure I.11</b>	Interactions entre l'espèce inorganique et le groupe de tête du surfactant en tenant compte de la voie synthétique possible dans les milieux acides, basiques ou neutres. Électrostatique.
<b>Figure I.12</b>	Structure de la SBA-15 (hexagonale).
<b>Figure I.13</b>	Mécanisme de formation du SBA-15.
<b>Figure I.14</b>	a) Pluronique P123 comme surfactant et TEOS comme source de silice, avec formation micelle de P123et TEOS (b).
<b>Figure I.15</b>	L'immobilisation de fonctionnalité chimique par co-condensation et par fonctionnalisation post-synthétique.
<b>Figure I.16</b>	Greffage (fonctionnalisation post-synthétique)
<b>Figure I.17</b>	Fonctionnalisation da la surface de SBA-15 par greffaga post-syntétique.
<b>Figure I.18</b>	A) Fonctionnalisation de la surface matériaux mésoporeux. B) Fonctionnalisation de la surface de SBA-15 par synthèse directe.
<b>Figure I.19</b>	Voie de synthèse générale des PMOS qui sont construit à partir d'unités de pontage organiques bissilylées.
<b>Figure II.1</b>	Illustration schématique de la diffraction selon la loi de Bragg.
<b>Figure II.2</b>	Illustration schématique de la phase hexagonale avec un espacement d caractéristique et un paramètre de celllr unitaire, a.

<b>Figure II.3</b>	Principe du fonctionnement de la DRX.
<b>Figure II.4</b>	Type d'isothermes de physisorption.
<b>Figure II.5</b>	Classification isothermes d'adsorptions selon l'IUPAC.
<b>Figure III.1</b>	Protocole de préparation de matériaux de type SBA-15.
<b>Figure III.2</b>	Protocole de synthèse des matériaux Ag/SBA-15(n) par voie post-synthétique.
<b>Figure III.3</b>	Produit finale de matériaux Ag/SBA-15.
<b>Figure III.4</b>	Diffragtogrammes de DXR à angle faible des nanocomposites Ag/SBA-15
<b>Figure III.5</b>	Les isothermes d'adsorption-désorption des matériaux Ag/SBA-15(10).
<b>Figure III.6</b>	Spectre IR-TF de SBA-15 et Ag/SBA-15.
<b>Figure IV.1</b>	Les différentes origines des colorants.
<b>Figure IV.2</b>	Les différentes utilisations des colorants.
<b>Figure IV.3</b>	Mécanisme du processus photocatalytique comprenant des réactions Chimiques.
<b>Figure IV.4</b>	Principaux procédés de production des radicaux hydrolyses.
<b>Figure IV.5</b>	Illustration schématique du mécanisme plausible de réduction des colorants en présence de nanocatalyseur utilisant $\text{NaBH}_4$ comme agent réducteur.
<b>Figure IV.6</b>	Réaction de dégradation de bleu méthylène a présence catalyseur, réducteur $\text{NaBH}_4$
<b>Figure IV.7</b>	Mécanisme de dégradation catalytique de bleu méthylène.
<b>Figure IV.8</b>	Représente la détérioration de bleu méthylène Différents concentration en présences demi-quantité de $\text{NaBH}_4$ et catalyseur Ag/SBA-15.
<b>Figure IV.9</b>	Efficacité de dégradation de colorant bleu méthylène de concentration $10^{-5}$ en présence $\text{NaBH}_4$ (1 M) et Ag/SBA-15.
<b>Figure IV.10</b>	Efficacité de dégradation de colorant bleu méthylène de concentration $8.10^{-4}$ en présence $\text{NaBH}_4$ (1 M) et Ag/SBA-15.
<b>Figure IV.11</b>	Efficacité de dégradation de colorant bleu méthylène de concentration $5.10^{-5}$ en présence $\text{NaBH}_4$ (1 M) et Ag/SBA-15.

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b>	Les différentes classes de solides poreux.
<b>Tableau I.2</b>	Différente structure de silices mésoporeux de famille de type M41S.
<b>Tableau I.3</b>	Les principaux matériaux mésoporeux.
<b>Tableau I.4</b>	Exemples de matériaux mésoporeux préparés faisant intervenir différents types d'interactions tensioactifs/précuseur inorganiques.
<b>Tableau I.5</b>	Les propriétés de matériaux SBA-15.
<b>Tableau II.1</b>	Classification les types des isothermes selon l'IUPAC.
<b>Tableau II.2</b>	Les bandes d'adsorption d'Infra-Rouge caractéristiques des différents solides mésoporeux.
<b>Tableau III.1</b>	Les principaux réactifs utilisés.
<b>Tableau III.2</b>	Caractéristiques texturales de matériau Ag/SBA-15(10).
<b>Tableau IV.1</b>	Comparaison des avantages et des inconvénients de certaine technique de dépollution des effluents textiles.
<b>Tableau IV.2</b>	Les avantages de chaque procédé de POA.
<b>Tableau IV.3</b>	Effet de catalyseur Au/SBA-15 pour réduction OM, BM et RC.
<b>Tableau IV.4</b>	Propriétés physico-chimiques de BM.
<b>Tableau IV.5</b>	Mode opératoire pour faire test catalytique pour dégradation colorant.
<b>Tableau IV.6</b>	Efficacité dégradation de bleu méthylène en présence de NaBH <sub>4</sub> et Catalyseur Ag/SBA-15.



# ***INTRODUCTION GÉNÉRALE***

## Introduction générale

### Introduction générale :

Depuis le XXe siècle, le monde a connu une nouvelle révolution dans le domaine de la science des matériaux, où la nanoscience s'intéresse à des objets de très petite dimension qui contiennent des pores appelés nanomatériaux. Les dimensions comprises entre environ 1 et 100 nm sont connues sous le nom d'échelle nanométrique. En effet, les matériaux de telles dimensions présentent des propriétés nouvelles qui peuvent différer fortement de celles de matériaux massifs, Elle l'a fait une place importante dans divers applications industriels et énergétique.

Ces matériaux sont classés par l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée) selon leur type de porosité [1].

- ❖ Ainsi un matériau microporeux (zéolithes, aluminophosphates) possède un diamètre de pores ( $d_p$ ) inférieur à 2 nm,
- ❖  $2 < d_p < 50$  nm pour un mésoporeux (silices, alumines, carbones, oxydes métalliques...)
- ❖ un macroporeux possède un  $d_p > 50$  nm (gels, silices, verres..).

En 1992, une révolution dans les matériaux poreux a eu lieu lorsque les scientifiques de Mobil chercheur et développement Corporation qui travaillent sur des Zéolithes, ils ont modifié le mode opératoire habituel par l'utilisation d'un milieu micellaire « Template » et ils ont abouti à la première silice mésoporeuse ordonnée MCM-41[2], Qui se caractérise par un diamètre réglable plus grand par rapport aux zéolithes. Ce qui a amené les chercheurs à commencer à travailler sur ce type pour montrer d'autres matériaux similaires dans les propriétés et différent dans la structure que la famille M41S et SBA-n qui ont été utilisés dans divers domaines comme la catalyse, l'adsorption, la séparation... [3].

En 1998 ont été décrits des matériaux apparentés, appelés SBA-15, (Santa Barbara numéro 15) sont des silices mésoporeuses facile à synthétiser [4], Elle présentait d'excellentes propriétés à utiliser pour le support catalytique à savoir, de grandes surfaces, des parois de charpente épaisses et une stabilité hydrothermale élevée [5].

Malgré toutes ces propriétés prometteuses, Le SBA-15 ne montre aucune activité catalytique. Ainsi l'incorporation par des hétéroatomes tels que Ag, Mn, Co, Ti, V, Cr, Cu, Zn ...etc est souhaitable pour améliorer son efficacité catalytique [6]. Jusqu'à présent certains itinéraires réalisables ont été développés pour synthétiser des nanoparticules métalliques en utilisant SBA-15 comme modèle.

Les objectifs principaux de cette étude sont divisés en deux parties:

- ❖ La première partie concerne la synthèse des matériaux mésoporeux de type SBA-15 et l'incorporation des espèces actives Me/SBA-15 (Me = Ag) à l'intérieur de la porosité de ces matériaux par une voie de post-synthèse. Afin d'étudier l'évolution structurale et texturale des matériaux résultants.
- ❖ la deuxième partie concerne l'application des matériaux Ag/SBA-15.

## Introduction générale

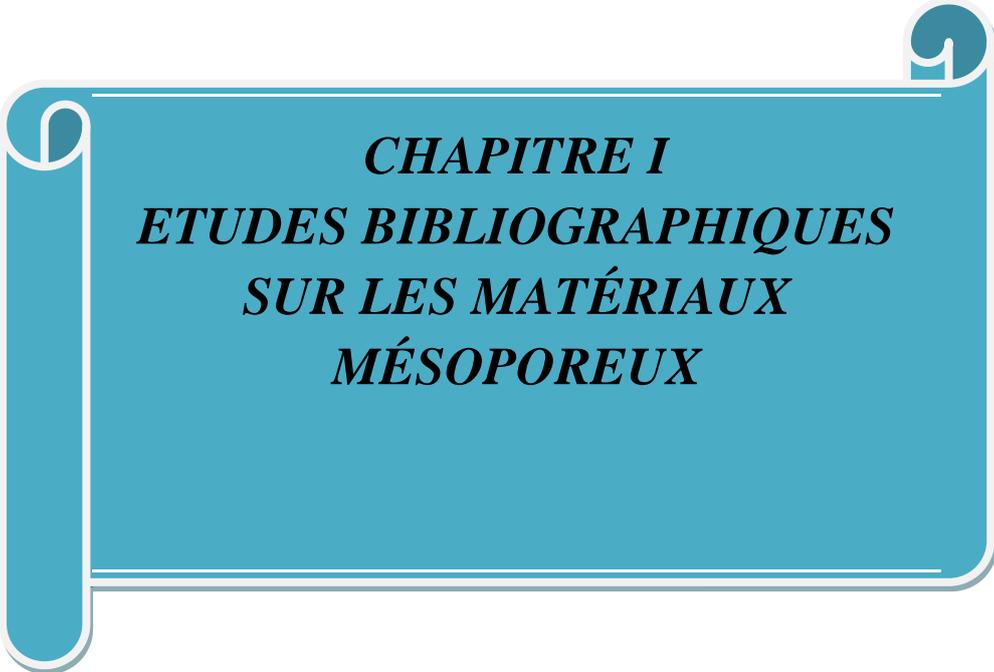
Ce travail est divisé en quatre chapitres:

- Le premier chapitre: présent une recherche bibliographique sur les matériaux mésoporeux qui comprend des généralités sur les matériaux mésoporeux.
- Le second chapitre : décrit les techniques de caractérisation utilisées.
- Le troisième chapitre: présent la préparation et les résultants de la synthèse des matériaux Ag/SBA-15 par voie post-synthèse.
- Le quatrième chapitre : Application de ces matériaux « dégradation du colorant a l'aide les nanoparticule.

Enfin, dans une conclusion générale, les principaux résultats ainsi que les perspectives de ce travail de thèse seront présentés.

## REFERENCES:

- [1] McCusker, L.; Liebau, F.; Engelhardt, G., Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC Recommendations 2001). *Pure and Applied Chemistry* **2001**, 73 (2), 381-394.
- [2] Belenguer-Sapiña, C.; Pellicer-Castell, E.; Mauri-Aucejo, A. R.; Simó-Alfonso, E. F.; Amorós, P., Cyclodextrins as a Key Piece in Nanostructured Materials: Quantitation and Remediation of Pollutants. *Nanomaterials* **2021**, 11 (1), 7.
- [3] Corma, A., From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chemical reviews* **1997**, 97 (6), 2373-2420.
- [4] Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *science* **1998**, 279 (5350), 548-552.
- [5] Zhang, L.; Jin, L.; Liu, B.; He, J., Templated growth of crystalline mesoporous materials: from soft/hard templates to colloidal templates. *Frontiers in chemistry* **2019**, 7, 22.
- [6] Sareen, S.; Mutreja, V.; Singh, S.; Pal, B., Highly dispersed Au, Ag and Cu nanoparticles in mesoporous SBA-15 for highly selective catalytic reduction of nitroaromatics. *RSC Advances* **2015**, 5 (1), 184-190.



***CHAPITRE I  
ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES  
SUR LES MATÉRIAUX  
MÉSOPOREUX***

# Chapitre I : Etudes bibliographiques sur les matériaux mésoporeux

## I. Introduction :

Les matériaux poreux sont généralement définis comme un matériau en réseau continu et solide rempli de vides (exemple : canaux/interstices). Un matériau est donc considéré comme poreux si ses vides peuvent être remplis de gaz. En ce qui concerne les nanoporeux matériaux, les diamètres de pores de la gamme 1-100nm [1]. Au cours des dernières décennies, la demande d'utilisation de matériaux structurels avancés a conduit à une abondance de recherches menées sur les solides poreux tels que le carbone poreux, les zéolites de silicate synthétique, les silicates mésoporeux et les oxydes métalliques poreux ordonnés. Les matériaux poreux sont ainsi présents autant dans le monde industriel (support/catalyseur en raffinerie), qu'en biologie (séparation de molécules biologiquement actives), en physique (élaboration de matériaux pour l'optique et l'électronique, conception de capteurs) ou encore en chimie (catalyse hétérogène [2], séparation,[3] adsorption, nanoréacteurs). C'est ainsi qu'on peut les retrouver dans des univers très différents tels que l'automobile, l'électronique, l'aéronautique ou encore la médecine.

### I.1. La Classification des matériaux poreux:

Selon La classification de l'IUPAC, définit trois types de porosité [4] :

- Les matériaux microporeux tels que les zéolithes dont le diamètre des pores est inférieur à **2 nm**.
- Les solides mésoporeux organisés ou non (diamètre de pores compris entre **2** et **50 nm**) [5].
- Les matériaux macroporeux dont les pores se situent au dessus de **50nm** tels que les verres poreux et certains gels de silice [6] qu'on retrouve dans les applications d'isolation thermique, par exemple.

**Tableau I.1:** Les différentes classes de solides poreux.

Dimensions des solides	Dénomination des solides	Famille
$\varnothing \leq 2 \text{ nm}$	Microporeux	Zéolithes
$2 \leq \varnothing \leq 50 \text{ nm}$	Mésoporeux	MCM et dérivés
$50\text{nm} \leq \varnothing$	Macroporeux	Opales

# Chapitre I : Etudes bibliographiques sur les matériaux mésoporeux

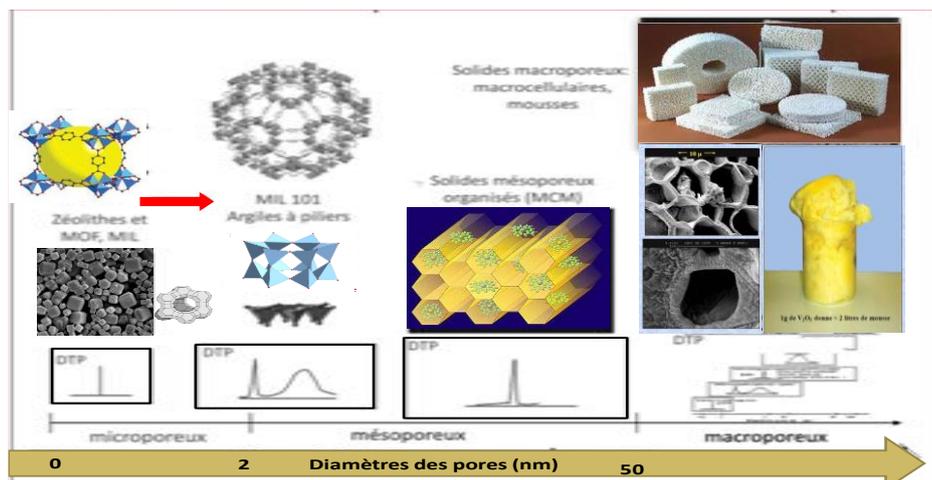


Figure I.1: Représentation schématique des distributions en taille de pores.

## I.2. Les avantages des solides poreux :

Les principaux avantages des solides poreux par rapport aux solides massiques sont :

- ✚ grande surface (qui conduit souvent à plus grande activité grâce à une dispersion accrue des sites actifs).
- ✚ Volume de pores spécifique élevé.
- ✚ Capacités d'adsorption élevées et la possibilité d'induire une sélectivité (de taille ou de forme) à la réaction.
- ✚ Presque tous les solides sont poreux, à l'exception des céramiques cuites à des températures extrêmement élevées. [7]
- ✚ Il est largement utilisé dans le domaine industriel.

## II.1. Les matériaux mésoporeux :

La découverte de la première silice mésoporeuse a été faite en 1992 par des scientifiques japonais dans un laboratoire de Mobil Corporation [8,9]. Les matériaux mésoporeux sont des structures caractérisées par un système bien ordonné de grands pores avec des dimensions poreuses uniformes comprises entre 2 et 50 nm [10]. Les silices mésoporeuses se différencient par la structure des pores à l'intérieur de la matrice : par exemple, la famille de matériaux mésoporeux M41S (MCM-41, MCM-48, et MCM-50) [11], possèdent respectivement une structure hexagonale, cubique et lamellaire. La structure de ces matériaux pourrait être schématisée dans la Figure I.2 :

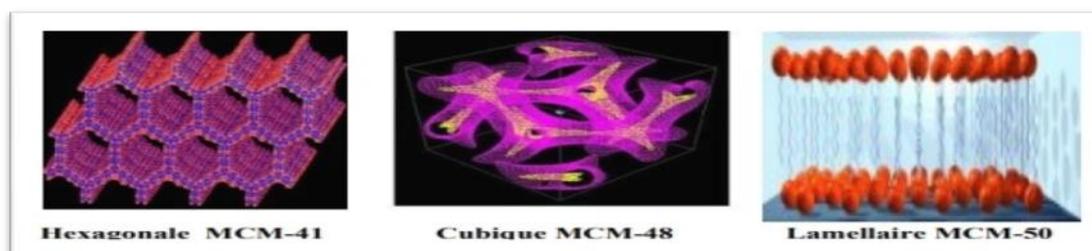


Figure I.2: Structure des principaux membres de la famille M41S.

## Chapitre I : Etudes bibliographiques sur les matériaux mésoporeux

Tableau I.2: Différent structure de silices mésoporeux de famille de type M41S.

Famille M41S	structure	[proposé par ; année]
MCM-41	Hexagonale (2D)	[Beck et al, 1992]
MCM-50	lamellaire	[Dubois et al, 1993]
MCM-48	Cubique (3D)	[Vartuli et al, 1994]

Le type de silice le plus couramment utilisé est la MCM-41 qui possède des canaux uniformes ayant des diamètres de 1,5 à 10 nm et présente une surface spécifique d'environ ( $988 \text{ m}^2 / \text{g}$ ) et le volume poreux ( $1,02 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) [12]. Il s'avère également que la MCM-41 est le type de silice mésoporeux le plus stable thermiquement et le plus facile à synthétiser [13, 14].

La résurgence mondiale du MCM-41 est due à ses applications comme adsorbant, catalyseur, produits pharmaceutiques, technique de séparation, capteurs, procédés pétrochimiques, stockage de gaz, la lutte contre la pollution de l'environnement et les applications en matière de synthèse de la chimie fine.

### II.2. Les différents types des matériaux mésoporeux :

Les matériaux mésoporeux de la famille **M41S** est basée sur l'utilisation d'un agent tensioactif ionique et d'une source de silice. La synthèse ainsi décrite, montre un agencement de la silice autour de micelles formées par le tensioactif en solution et qui, une fois la calcination effectuée, permet d'obtenir des pores de formes régulières et homogènes dans la matrice silicique. Cette matrice peut être, également de nature aluminosilicate ce qui lui confère un caractère acide (sites de Lewis ou de Bronsted).

De plus, La synthèse des matériaux **M41S** a ouvert la voie à l'obtention de nouvelles silices mésoporeuses ordonnées [15] :

En **1990**, **Yanigasawa et al.** [16] ont proposé une méthode de mise en pilier consistant en une réticulation entre les couches d'un silicate à feuille unique, le kanemit, dans une réaction d'échange d'ions avec des cations organiques. Par calcination, les complexes silicate-organiques ont été convertis en matériaux mésoporeux avec une distribution uniforme de la taille des pores. En **1993**, Cette méthodes de synthèse a été modifiée par **Inagaki et al.** [17] pour produire des matériaux mésoporeux appelés **FSM** (folded sheet materials).

En **1994**, **Huo et al.** [18] ont signalé la synthèse des premiers matériaux mésoporeux de type **SBA-n** (Santa Barbara Amorphous), synthétisés à partir de tensioactifs anioniques et cationiques [19]. Ces synthèses ont mené à la formation des matériaux de type **SBA-1**, **SBA-2** et **SBA-3** [20,21]. En outre, **Zhao et al.** [18] ont synthétisé autre type de matériaux de la famille **SBA** : **SBA-11** et **SBA-12** issues de l'utilisation des tensioactifs polyoxyéthylés, et des silices mésoporeuses de type **SBA-15** et **SBA-16** issues de copolymères à blocs.

En **1995**, **Tanev et al.** [22] Une nouvelle voie de synthèse utilisant des tensioactifs neutres est proposée. La première classe de matériaux préparés à partir d'amines primaires est appelée **HMS** (Hexagonal Mesoporous Silica).

Dans la même année, **Bagshaw et al.** [22] Synthétisés pour la première fois matériaux mésoporeux de type **MSU** (Michigan State University).

D'autres familles de matériaux viennent agrandir la famille déjà riche des silices mésoporeuses. On peut citer **KIT** (Korea advanced Institute of science and Technology)[23],

## Chapitre I : Etudes bibliographiques sur les matériaux mésoporeux

FDU (Fundan University), ou encore CMI (laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques)[24], L'ensemble de ces solides mésostructuré sont présentés par Zhao.[18]

Si le protocole de synthèse est pratiquement le même, dans milieu différents, ils présentent une large surface spécifique ces matériaux sont obtenus par utilisation de tensioactifs non ioniques, copolymères pour la synthèse des matériaux SBA par exemple.

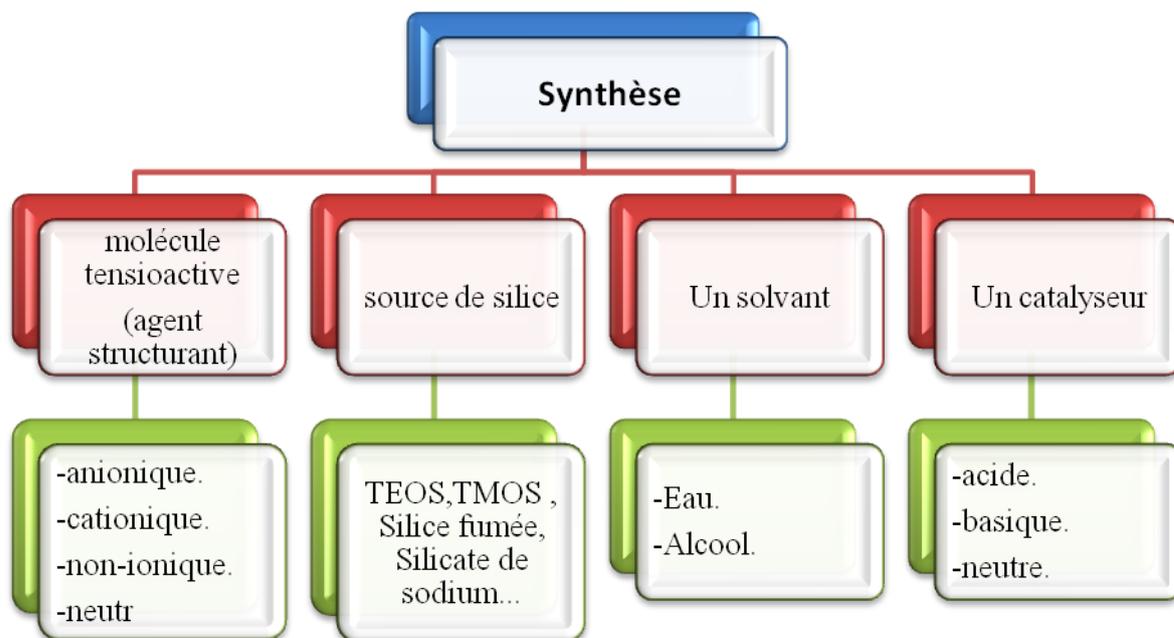
**Tableau I.3:** Les principaux matériaux mésoporeux.

code	Dimensionnalité	Type de surfactant	milieu	Diamètre des pores	Réf
FSM-16	2D hexagonal	Cationique	Basique	2,7	[25]
MCU	Hexagonal (désordonné)	Neutre	Basique	3,1-5,8	[26]
MCU-G	Lamellaire	Cationique	Neutre	3,2	[23]
SBA-1	Cubique	Cat/anionique	Acide	2,1-2,6	[27]
SBA-2	3D hexagonal	Gemini	Acide	2-7	[27]
SBA-3	2D hexagonal	Cat/anionique	Acide	2,77	[28]
SBA-11	Cubique	Copolymère	Acide	2,1-3,6	[29]
SBA-12	3D hexagonal	Neutre	Acide	3-5	[30]
SBA-15	2D hexagonale	Copolymère	Acide	7,8	[28]
SBA-16	Cubique	Copolymère	Acide	5-15	[31,32]
KIT-5	Cubique	Copolymère	Acide	4-10	[30]
HMS	hexagonal (désordonné)	Neutre	Neutre	2-10	[33]
HMM	3D hexagonal	Cationique	Basique	2,7	[34]

### **II.3. Synthèse des matériaux mésoporeux :**

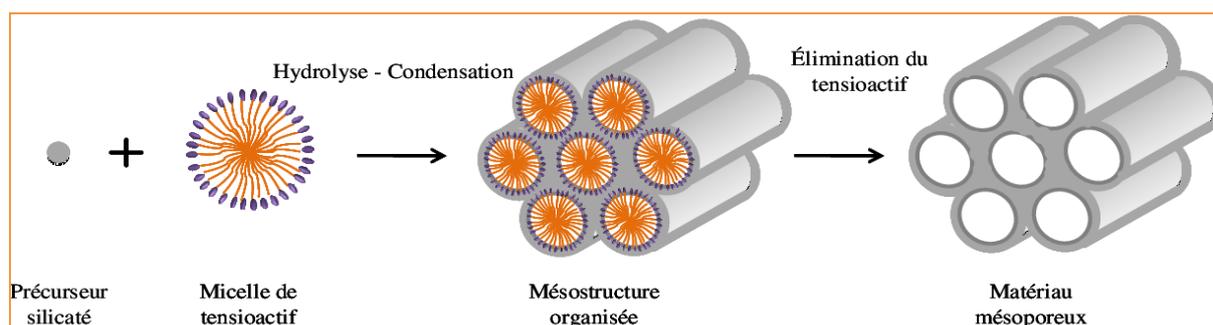
Le premier rapport sur la synthèse des matériaux mésoporeux a été publié au début des années 1990 et a constitué une étape importante dans la chimie des matériaux. Généralement, dans le processus de synthèse de matériaux mésoporeux, quatre éléments principaux sont utilisés [30,35, 36]:

## Chapitre I : Etudes bibliographiques sur les matériaux mésoporeux



**Figure I.3 :** Organigramme représentant les éléments majeurs pour la synthèse des matériaux mésoporeux.

La synthèse peut être schématisée comme suit :



**Figure I.4 :** Schéma de synthèse des matériaux mésoporeux.

### **II.3.1- Paramètres affectant la synthèse des matériaux mésoporeux :**

- ✓ Nature de surfactant.
- ✓ les durées et les températures de fonctionnement.
- ✓ Effet du pH du milieu.
- ✓ Paramètre d'empilement(g).
- ✓ le type de réacteur utilisé (système à reflux, techniques assistées par micro-ondes ou autoclave) [37].

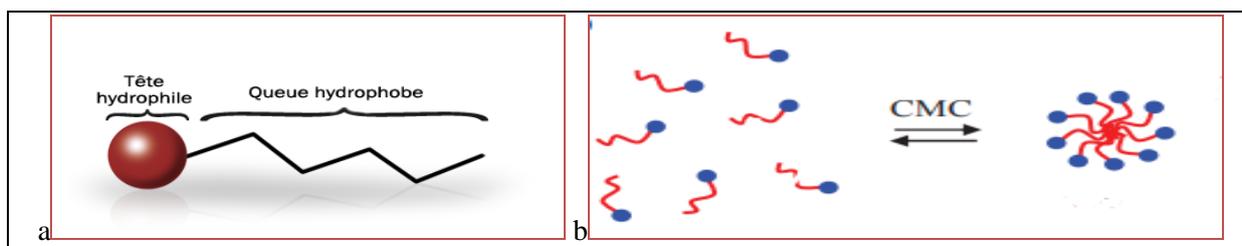
#### **II.3.1.1. Les tensioactifs:**

La chimie des surfactants est un thème clé pour étudier la synthèse des matériaux mésoporeux et comprendre le mécanisme détaillé de la formation des structures mésoporeuses. La nature des agents structurant détermine la taille et la structure des pores, l'épaisseur de la paroi, la phase

## Chapitre I : Etudes bibliographiques sur les matériaux mésoporeux

et la symétrie des matériaux [38,39]. Les surfactants également appelés tensioactifs ou détergents. Cette structure chimique leur confère une excellente activité à l'interface entre différents milieux où ils ont tendance à s'adsorber. L'utilisation de ces agents dans la synthèse des matériaux mésoporeux est basée sur le concept de l'empreinte moléculaire : l'auto-assemblage de ces types de molécules aboutit à des mésophases permettant de structurer le réseau inorganique.

Les agents tensioactifs sont classés en fonction de la nature de la partie hydrophile puisque celle-ci gouverne leurs propriétés [40].

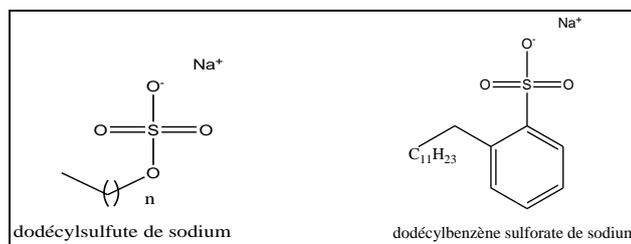


**Figure I.5 :** a) Structure d'un tensioactif moléculaire, b) schéma du processus de micellisation des tensioactifs moléculaires en milieu aqueux.

Dans l'eau, les molécules de surfactant s'agglomèrent pour former des micelles à partir d'une certaine concentration, appelée « concentration micellaire critique (CMC) ».

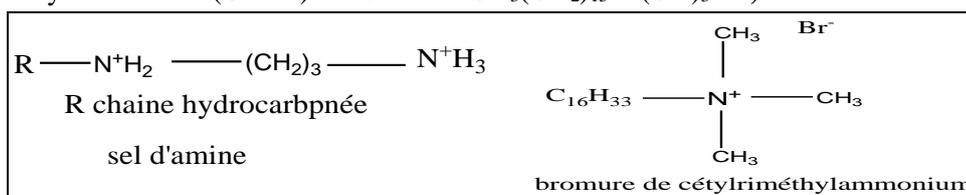
On distingue généralement quatre grandes catégories de tensioactifs [38, 41] :

- ❖ **Les tensioactifs anioniques** : ils possèdent un groupe polaire chargé négativement et lié de façon covalente à la partie hydrophobe du tensioactif constituée d'une longue chaîne alkyle.



**Figure I.6 :** Structure chimiques de quelques tensioactifs anioniques.

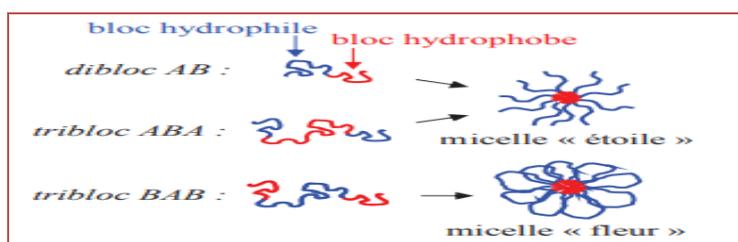
- ❖ **Les tensioactifs cationiques** : ils possèdent un groupe polaire chargé positivement comme les ammoniums quaternaires à longue chaîne alkyle qui ont été les premiers à être utilisés dans la synthèse des MCM (de type alkyltriméthylammonium, par exemple le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) de formule :  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ ).



**Figure I.7 :** Structure chimiques de quelques tensioactifs cationiques.

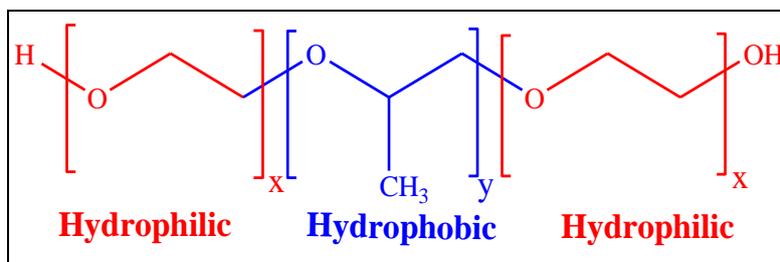
## Chapitre I : Etudes bibliographiques sur les matériaux mésoporeux

- ❖ **Les tensioactifs zwitterioniques (ou les amphotères)** : ils possèdent deux groupements ioniques, l'un cationique et l'autre anionique, tel que le sulfonate de 3-diméthyl dodécylamine  $[C_{12}H_{25}N^+(Me)_2-CH_2-CH_2-CH_2-SO_3^-]$ . Qui se neutralisent au pH neutre. Leur charge dépend du pH, de la force ionique et du solvant.
- ❖ **Les tensioactifs non-ioniques** : comme le cas des copolymères à blocs amphiphiles autrement appelés tensioactifs macromoléculaires, présentent une structure similaire à celle des tensioactifs moléculaires. Les diblocs (AB) possèdent un bloc hydrophile (A) et un bloc hydrophobe (B) alors que les triblocs peuvent être composés soit d'un bloc central hydrophile lié chimiquement à deux blocs hydrophobes (BAB) soit à l'inverse, d'un bloc central hydrophobe relié à deux blocs hydrophiles (ABA) (figure I.8).



**Figure I.8** : Schémas représentatifs de l'association des copolymères amphiphiles à blocs.

Une famille en particulier, constituée de deux types de blocs, est très utilisée pour la synthèse de SMO [20]. Ils ont une structure tribloc de type  $(EO)_n(PO)_m(EO)_n$ [42], où EO = poly(oxyde d'éthylène), et PO = poly(oxyde de propylène). En particulier, le pluronic P123, qui sert d'agent structurant lors de la synthèse de la SBA-15, a pour formule  $[(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}]$  ( $M_w=5800$  g/mol)[43] (Figure I.9).



**Figure I.9** : Copolymère à triblocs P123.

### **II.3.2. Rôle des différents réactifs de synthèse:**

La synthèse de silice mésoporeuse non fonctionnelle structurée nécessite l'emploi d'un précurseur inorganique de silice, l'agent minéralisant, l'agent tensioactif et accessoirement d'un agent porogène (l'utilisation de ce dernier dépend de la structure souhaitée du matériau). **Différents précurseurs** de silice peuvent être utilisés. Le plus souvent ce sont le tétraméthylorthosilicate (TMOS) et le tétraéthylorthosilicate (TEOS), mélangé à un organoalkoxysilane dans le cas de la préparation de silice mésoporeux organomodifiée.

## Chapitre I : Etudes bibliographiques sur les matériaux mésoporeux

Un agent «minéralisant» est utilisé pour dissoudre la (ou les) source(s) de silice. Le plus fréquemment il s'agit d'hydroxyde de sodium, d'ammoniaque concentrée ou parfois d'acide fluorhydrique. Des ions silicates sont formés au cours de la dissolution.

L'originalité de la synthèse de silice mésoporeuse vient de l'utilisation d'**agent(s) tensioactif(s)** induisant la mésoporosité.

### **II.2.4. Les Principaux méthodes de préparation 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.

#### **II.2.4.1. Le procédé sol-gel :**

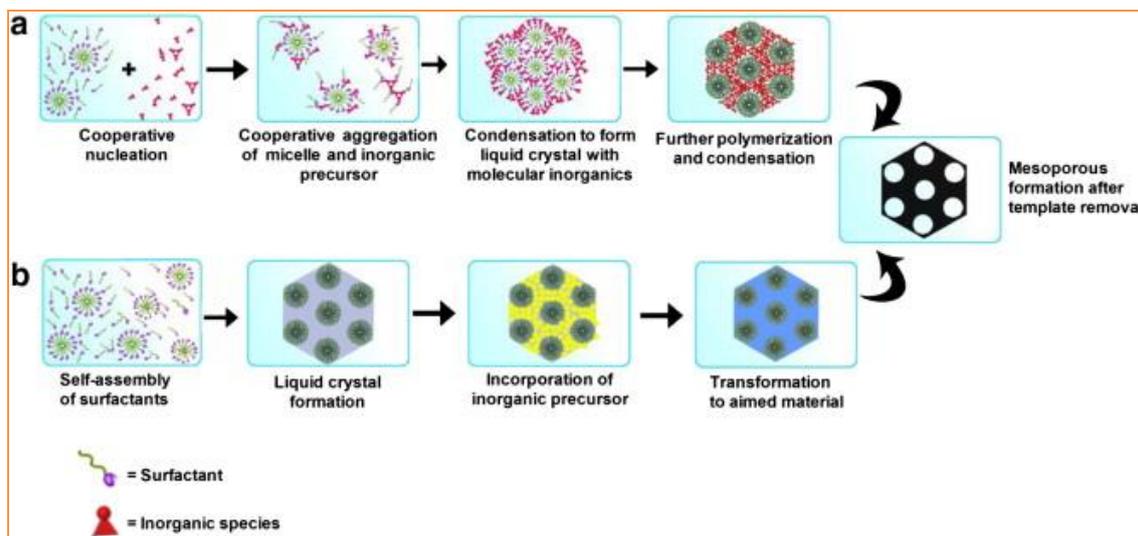
La majorité des matériaux mésoporeux sont fabriqués par la méthode modifiée de stober, également connue sous le nom de processus sol-gel « solution-gélification » [32]. Le procédé sol-gel proposé par le chimiste français **J.J Ebelmen** en **1845** [44]. Cette technique est largement utilisée et peu coûteuse. est considérée comme une méthode chimique humide. Elle porte un autre nom, la technique de dépôt par solution chimique, largement utilisée dans le domaine de la science des matériaux. Récemment, cette technique a été largement utilisée afin de synthétiser des matériaux mésoporeux de différentes morphologies. Au départ, une suspension colloïdale est formée (appelée sol) dans laquelle le réseau inorganique du matériau commence à se développer. Ensuite, la solution se transforme en gel au cours d'un processus de gélification et la taille/forme des pores est contrôlée dans la transition sol/gel. La caractéristique la plus importante de cette technique est la possibilité d'ajouter plus d'un précurseur métallique dans la solution colloïdale. L'ajout d'eau permet la dispersion de l'oxyde en solution diluée. Enfin, l'oxyde solide est formé par un processus de calcination.

La chimie sol-gel dépend de l'hydrolyse suivie de la condensation des alcoxydes précurseurs avec diverses stœchiométries [45, 46]. Divers modèles peuvent être utilisés dans la méthode sol-gel, tels que des copolymères, des tensioactifs et de petites molécules organiques [47].

#### **II.2.4.2. Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM :**

Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM a été proposé en **1992** par les chercheurs de la firme Mobil après avoir préparé des silices mésoporeuses organisés [13, 29]. Ce mécanisme donc fondé sur une polymérisation du précurseur inorganique autour des micelles de tensioactif dans l'eau selon le procédé sol-gel. La première étape de ce mécanisme, la polymérisation intramicellaire, correspond à l'interaction entre les têtes polaires des tensioactifs et le précurseur hydrolysé par liaisons électrostatiques ou hydrogène, en fonction de la nature du tensioactif. Lors de cette étape, le précurseur recouvre les têtes polaires des micelles. La seconde étape est la condensation intermicellaire lors de laquelle les micelles recouvertes de précurseur s'auto-associent pour former progressivement une mésophase hybride. Un traitement hydrothermal est ensuite réalisé afin d'achever le processus d'auto-organisation et de condenser la matrice inorganique.

## Chapitre I : Etudes bibliographiques sur les matériaux mésoporeux



**Figure I.10** : Représentation mécanisme des matériaux mésoporeux.

a- Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM.

b- Le mécanisme transcritif LCT [48]

### II.2.4.3. Le mécanisme transcritif LCT :

Le mécanisme transcritif LCT correspondant à l'expression anglaise « Liquid Cristal Templating » a été proposé pour expliquer la préparation des matériaux mésoporeux mais qui a été contredit par la suite. La véritable approche LCT pour la synthèse des matériaux est réutilisée à partir d'une phase cristal liquide. Dans le cas de la phase hexagonale, le précurseur inorganique polymérise autour des cylindres de tensioactif et la mésophase hybride est ensuite formée [1]. Les étapes suivantes sont analogues à celles décrites pour le CTM. Ce mécanisme présente l'avantage de diversifier plus facilement les structures en utilisant différents types de cristaux liquides. De plus, il est susceptible d'être mieux adapté pour l'élaboration d'oxydes non silicatés, dont la réactivité des précurseurs est souvent très grande. Il semble en effet plus facile de structurer directement un matériau en réalisant une empreinte à l'aide de cristaux liquides que de contrôler le procédé sol-gel autour de micelles avec des alcoxydes parfois très réactifs.

### II.2.5. Interactions à la surface :

La synthèse des matériaux avec des tensioactifs structurants est réalisée grâce aux interactions entre la tête polaire du tensioactif **S** et le précurseur inorganique **I**. La partie **S** peut être chargée positivement, négativement ou non suivant la nature du tensioactif utilisé. La partie **I** peut être chargée négativement ou positivement suivant le pH, ou, se présente sous forme d'alcoxydes partiellement hydrolysés ( $I^0$ ). Plusieurs types d'interactions peuvent être mis en jeu qui permettent de conduire à la synthèse de plusieurs familles de matériaux mésoporeux :

- ✚ **Le mode  $S^+ I^-$**  : interactions électrostatiques entre des précurseurs inorganiques (**I**) chargés négativement et des molécules organiques tensioactives (**S**) chargées positivement en milieu basique (**S** : triméthyle ammonium). i.e. MCM-41, MCM-48, MCM-51 [13, 19], FSM-16 [25].
- ✚ **Le mode  $S^- I^+$**  : interactions électrostatiques entre des espèces précurseur cationiques  $I^+$  et un tensioactif anionique  $S^-$  en milieu acide (**S** : sulfonate). i.e. oxydes d'aluminium, de fer, de plomb [49].

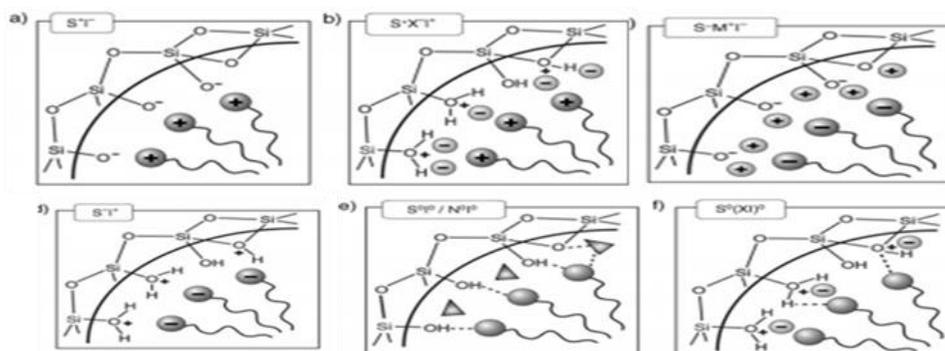
## Chapitre I : Etudes bibliographiques sur les matériaux mésoporeux

- ✚ **Les modes  $S^+X^-I^+$  et  $S^-M^+I^-$**  : interactions électrostatiques par intercalation de contre ions médiateurs de charges opposées en quantité stœchiométrique entre le tensioactif et le précurseur inorganique ayant même formes et charges ioniques. Ils se font dans des milieux acides et basiques respectivement. ( $S^+$  : triméthyl ammonium ;  $X^-$  :  $Cl^-$ ,  $Br^-$  et  $S^-$  : phosphate;  $M^+$  :  $Na^+$ ,  $K^+$ ). i.e. SBA-1, SBA-2, SBA-3 [50].
- ✚ **Le mode  $S^0I^0$**  : interactions par liaisons hydrogènes entre un tensioactif neutre, telles les amines primaires à longues chaînes  $C_nH_{2n+1}NH_2$  ( $n= 8$  à  $18$ ) et un précurseur inorganique sous forme d'hydroxyde. i.e. HMS [51].
- ✚ **Le mode  $N^0I^0$**  : interactions par liaisons hydrogènes entre un tensioactif non-ionique à base d'oxyde de polyéthylène  $R-(OCH_2-CH_2)_nOH$  et un précurseur inorganique sous forme hydroxyde très faiblement chargé après hydrolyse de l'alcoxyde. i.e. MSU [52] SBA-15 [20, 53]
- ✚ **Le mode  $S^+I^-$**  : interactions par liaisons covalentes effectives entre le tensioactif et le précurseur inorganique ( $S$  : amine). i.e. Ta-TMS [54].

**Tableau I.4** : Exemples de matériaux préparés faisant intervenir différents types d'interactions tensioactif/précurseur inorganiques.

Mécanisme	Type de tensioactif	Milieu	Type d'interaction	Matériau obtenue
$S^-I^+$ ou $S^+I^-$	Cationique ou anionique	basique	électrostatique	M41S
$S^+X^-I^+$ ou $S^-M^+I^-$				
$S^+X^-I^+$	Cationique	basique	électrostatique	KIT-1
			Echange ionique	FSM-16
$S^0I^0$	Non-ionique (alkylamine)	basique	Liaison hydrogène	HMS
$N^0I^0$	Non-ionique (poly(oxydes d'éthylène))	Neutre	Liaison hydrogène	MSU-X
	Non-ionique (copolymère tribloc)	Acide	Liaison hydrogène	SBA-15 SBA-16

## Chapitre I : Etudes bibliographiques sur les matériaux mésoporeux



**Figure I.11:** Interactions entre l'espèce inorganique et le groupe de tête du surfactant en tenant compte de la voie synthétique possible dans les milieux acides, basiques ou neutres. Électrostatique.

### II.2.6. Extraction du tensioactif :

Afin d'obtenir des matériaux poreux, le tensioactif doit être retiré de la structure. Pour cela, différentes méthodes peuvent être utilisées [55, 56]. Leur choix dépend de la nature du tensioactif utilisé, de la morphologie désirée et de la stabilité thermique du matériau synthétisé.

- ✚ La calcination est la méthode la plus utile car elle est économique, rapide et facile à mettre en œuvre [57]. Cependant, d'autres méthodes [58]. Cette méthode est surtout appliquée dans le cas des matériaux mésoporeux silicatés. La température entre 200°C et 900°C (exemple :  $T_c \sim 500^\circ\text{C}$  pour SBA-15) permet de brûler la phase organique pour faire apparaître la structure de silice mésoporeuse. Cependant, cette méthode peut causer un rétrécissement structural ou une perte des structures ordonnées.
- ✚ Le lavage par extraction au soxhlet (à l'eau, à l'éthanol ou à l'acétone) est une technique plus douce mais ne permet pas toujours une élimination complète du tensioactif, ce qui peut conduire à des défauts de structure ou à un blocage des pores [20].
- ✚ L'extraction chimique consiste à mettre le matériau synthétisé en présence d'une solution d'ions donneurs, souvent en milieu très acide, afin d'améliorer la solubilité du tensioactif.
- ✚ La centrifugation peut également être utilisée mais c'est la méthode la moins efficace.

### III.1. Matériaux de SBA-15 :

En 1998, Zhao et al. [22] ont réussi à synthétiser des Santa Barbara ordonnées, SBA-15 silice mésoporeuse est préférée car elle possède une surface (600-1000 m<sup>2</sup>/g), un grand volume de pores (jusqu'à 2,5 cm<sup>3</sup>/g), Il possède une structure mésoporeuse hexagonale similaire à celle de la silice MCM-41 (figure I.2). Une stabilité thermique et hydrothermique supérieure à celle de la MCM-41 [20,59], et surtout les SBA présentent des microporosités entre les canaux mésoscopiques [60] et hydrothermale supérieure [20]. De plus, il présente un grand potentiel en tant que support pour la phase active de catalyseurs hétérogènes et une diffusion facile grâce à la minimisation de l'obstruction par l'ajustement du diamètre des pores [59, 61, 62]. Cela suppose donc l'existence de zones supplémentaires, et de taille différente,

## Chapitre I : Etudes bibliographiques sur les matériaux mésoporeux

de confinement éventuel. C'est l'un des matériaux mésoporeux les plus utilisés dans les applications industrielles modernes.

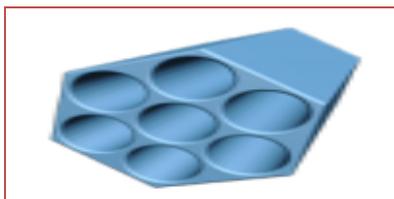


Figure I.12: Structure de la SBA-15 (hexagonale).

Tableau I.5 : Les propriétés de matériaux SBA-15 [29].

nom	Court nom	surfactant	PH en synthèse
Santa Barbara Amorphous Type 15	SBA-15	P123 (non-ionique)	Acide (PH~1)
Caractéristiques	Diamètre des pores	Gamme de surface	Stabilité
Pores hexagonaux, réseau 2D p6mm Symétrie, canaux interconnectés par de petits micropores	(4-30nm) facilitant la diffusion	~1000 m <sup>2</sup> /g	Des parois épaisses (jusqu'à 9 nm) et donc plus thermiquement stable

### III.2.Synthèse de matériau SBA-15 :

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la synthèse du SBA-15 est la même que le reste des matériaux mésoporeux en pratique, mais elle diffère en termes de milieu et le choix de tensioactif.

La synthèse du SBA-15 implique généralement la dissolution d'un copolymère tribloc amphiphile dans une solution acide, l'ajout de la source de silice et un traitement hydrothermique. La dissolution du copolymère tribloc amphiphile se fait à des températures douces (~40 °C) en milieu acide. sous agitation ; après 2 h, la source de silice est ajoutée en maintenant les systèmes dans les mêmes conditions (40°C et sous agitation) pendant 24 heures. Ensuite, le traitement hydrothermique est réalisé à 100 °C pendant 48 heures. Le produit formé est refroidi jusqu'à la température ambiante, filtré, lavé à l'eau, séché et calciné à des températures allant de 500 à 550 °C pendant 5 h [20].

## Chapitre I : Etudes bibliographiques sur les matériaux mésoporeux

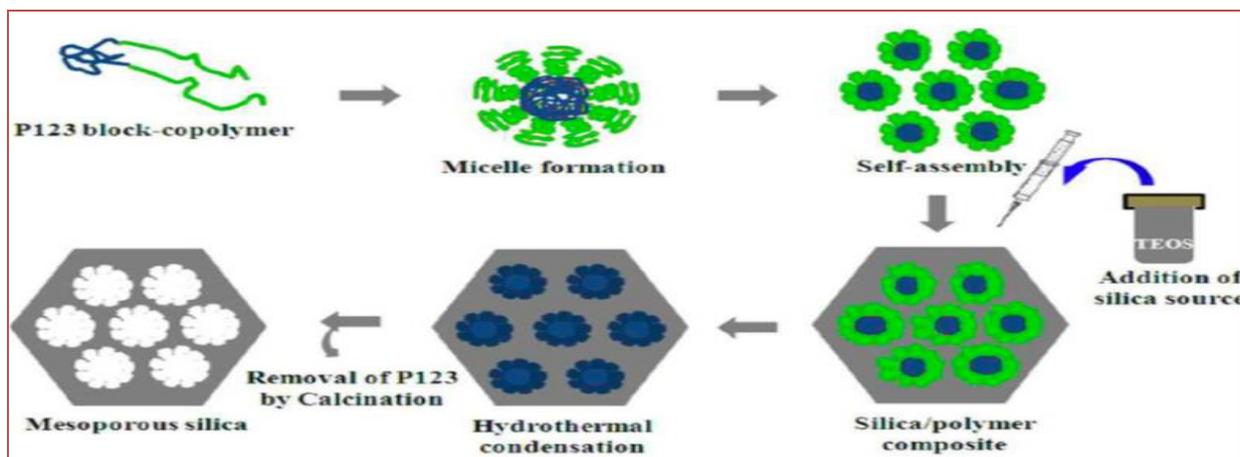


Figure I.13: Mécanisme de formation du SBA-15.

En ce qui concerne le tensioactif, le copolymère tribloc pluronique P123 est utilisé pour synthétiser le SBA-15, car il présente un faible rapport EO/PO, permettant la formation de micelles qui génèrent la structure souhaitée du SBA-15, en plus d'être disponible dans le commerce, peu coûteux, non-toxique et biodégradable [62]. Comme source de silice, l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) est utilisé car il produit un matériau de grande pureté (~98%) et facilite le dopage avec n'importe quel matériau en raison des basses températures impliquées [63, 64,20].

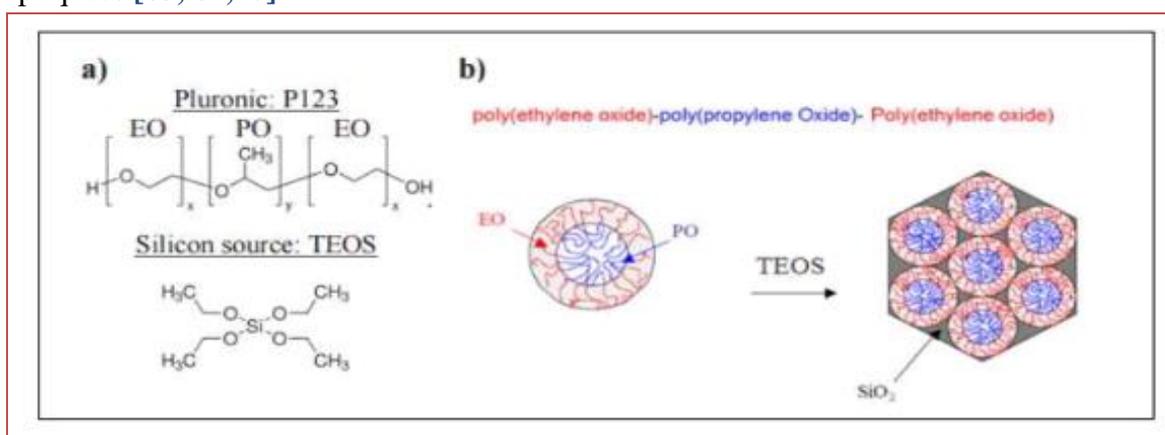


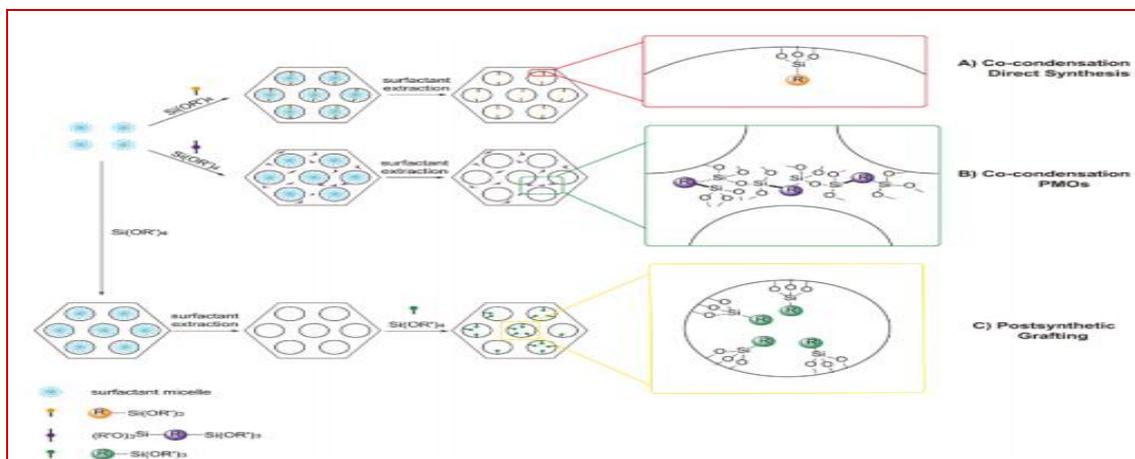
Figure I.14 : a)- Pluronique P123 comme surfactant et TEOS comme source de silice, avec formation micelle de Pluronique P123 et TEOS (d).

### IV. Fonctionnalisation de la silice mésoporeux :

En raison de leur structure inerte, les silices mésoporeuses ne peuvent être utilisées sans modification de surface. La silice mésoporeuse, ne contient que les silanols (Si-OH) comme sites actifs, qui sont faiblement acide, ce qui limite leur intérêt en catalyse acide, alors ces charpentes peuvent servir pour disperser des fonctions actives. L'incorporation de fonctionnalités peut être réalisée de trois façons : par fixation ultérieure de composants organiques sur une matrice de silice pure (greffage) [65], par réaction simultanée d'espèces de silice inorganique condensables et de composés organiques silylés (co-condensation, réaction en un seul pot). Et par l'utilisation de précurseurs organiques bissilylés qui conduisent à des composés organosiliciques mésoporeux périodiques (PMOS). Cette revue donne un la préparation, les propriétés et les applications potentielles de ces de ces matériaux dans les

## Chapitre I : Etudes bibliographiques sur les matériaux mésoporeux

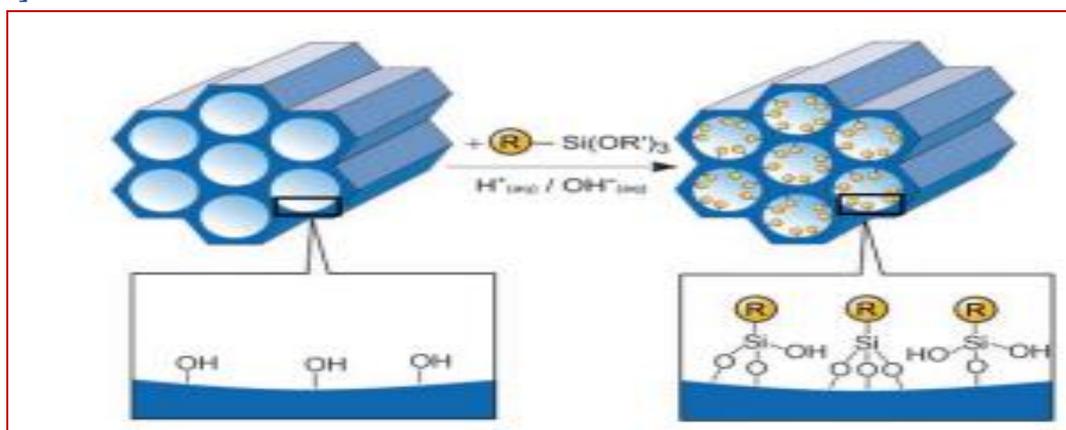
domaines de la catalyse, de la sorption, de la chromatographie et de la construction de systèmes de libération contrôlée de substances chimiques. la construction de systèmes de libération contrôlée de composés actifs, ainsi que des commutateurs moléculaires, l'accent étant mis sur les PMO [66].



**Figure I.15** : l'immobilisation de fonctionnalités chimiques par co-condensation et par fonctionnalisation post-synthétique [67].

### IV.1. Fonctionnalisation par greffage post-synthèse :

Le greffage se rapporte à la modification subséquente des surfaces internes des phases de silice mésostructurée avec des groupes organiques. Ce processus est effectué principalement par réaction des organosilanes du type  $(R'O)_3SiR$ , ou moins fréquemment des chlorosilanes  $ClSiR_3$  ou des silazanes  $HN(SiR_3)_3$ , avec les groupes silanol libres des surfaces interstitielles (figure I.15). L'avantage de cette méthode est le pourcentage élevé d'impregnation des composants dans les sites actifs. D'autre façon, Cette méthode de greffage n'est pas optimale pour plusieurs raisons : La localisation du groupement fonctionnel à l'intérieur des pores est habituellement accompagnée d'une diminution du volume poreux et de la surface spécifique [68,66].



**Figure I.16** : Greffage (fonctionnalisation post-synthétique) pour la modification organique des phases mésoporeuses de silice pure avec des organosilanes terminaux du type  $(R'O)_3SiR$ . R=groupe fonctionnel organique. [66]

## Chapitre I : Etudes bibliographiques sur les matériaux mésoporeux

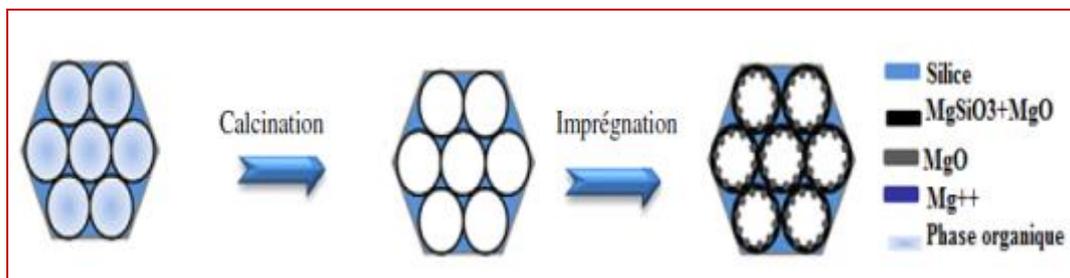


Figure I.17 : Fonctionnalisation de la surface de SBA-15 par greffage post synthétique [69].

### IV.2. Fonctionnalisation par synthèse directe :

La synthèse directe ou « one-pot synthèse » (aussi appelée Co-condensation) permet l'introduction des fonctions actives lors de la synthèse du matériau mésoporeux. Pour se faire, un sel précurseur de la fonction active est ajouté au précurseur silicique TEOS, en présence de l'agent structurant. Ainsi, lors de la condensation du précurseur silicique, la fonction sera incorporée dans la matrice silicique. L'avantage de cette méthode est (support SBA-15 comme exemple) de favoriser une forte interaction entre le métal embarqué et le support SBA-15. Cependant, cette interaction modifie les liens propres de la mésostructure SBA-15 pendant le processus de synthèse, réduisant la surface et le diamètre des pores, en plus il présente un faible taux d'incorporation du métal en raison de la haute solubilité de leurs précurseurs [68]. L'inconvénient de ce méthode est l'obtention des matériaux moins ordonnés du à la distorsion des cristaux liquides par les ions métalliques au cours de la synthèse.

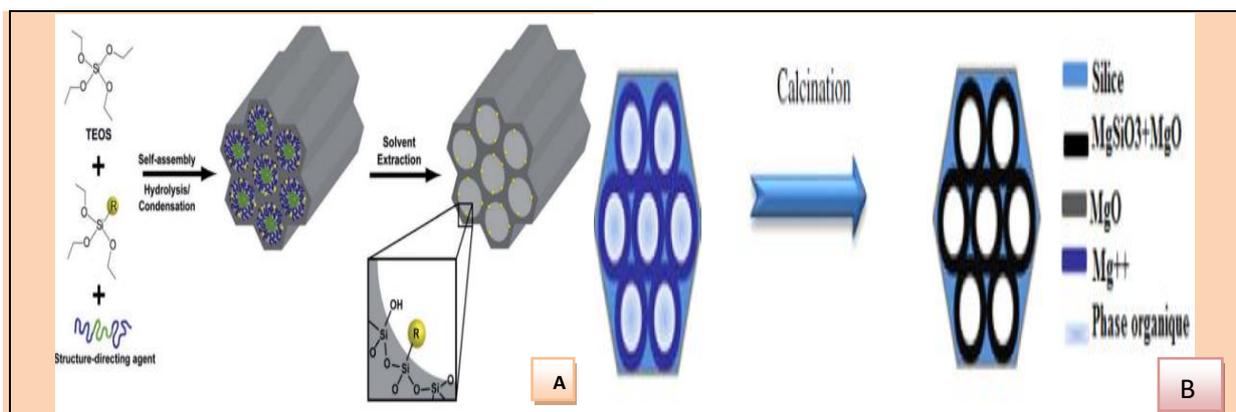


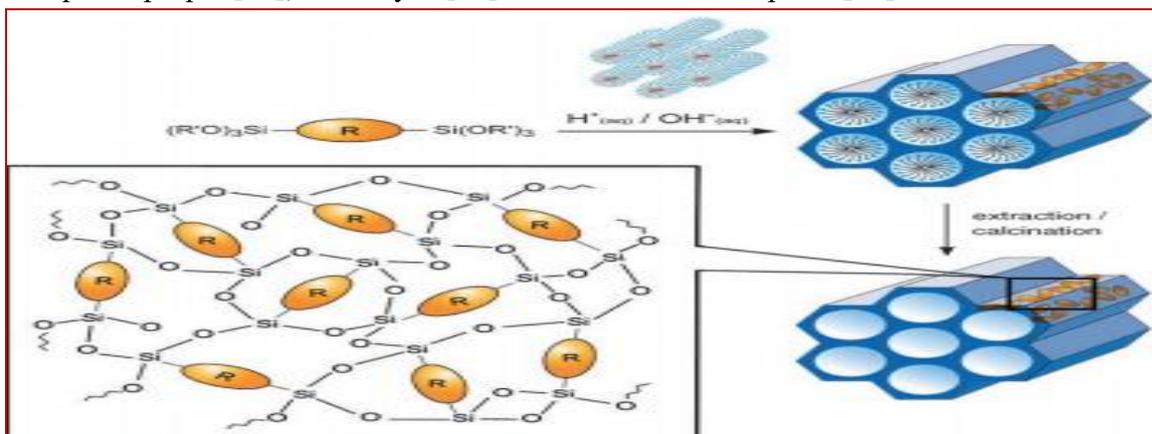
Figure. I.18: A) Fonctionnalisation de la surface de matériaux mésoporeux  
B) Fonctionnalisation de la surface de SBA-15 par synthèse directe [69].

### IV.3. Organosilicates mésoporeux périodiques (PMOS) :

Le premier PMO a été synthétisé en 1999 par trois groupes de recherche indépendants les uns des autres [34-70]. La synthèse en un seul pot comprend habituellement l'utilisation de trialkoxyorganosilanes terminaux  $R-Si(OR')_3$ , d'orthosilicates tétraalkylés  $Si(OR')_4$  avec un SDA (p. ex., bromure de cetyltriméthylammonium). D'autre part, si  $R-Si(OR')_3$  est remplacé par le précurseur organosilane  $(OR')_3Si-(OR')_3$  ponté, des MSN organiques-inorganiques hybrides homogènes, où des unités organiques sont incorporées covalentement dans la matrice de silice tridimensionnelle (plus spécifiquement, distribués de façon homogène dans les parois des pores), sont produits. Ce matériau, connu sous le nom de mésoporeux organosilica périodique (PMO), présente certains avantages par rapport aux MSN classiques,

## Chapitre I : Etudes bibliographiques sur les matériaux mésoporeux

à savoir une capacité de charge élevée et une répartition uniforme des groupes organiques dans le cadre [71]. Les PMOs ont montré un grand potentiel dans de nombreuses applications telles que l'optique [72], la catalyse [73] et les études d'adsorption [74].



**Figure I.19:** Voie de synthèse générale des PMO qui sont construits à partir d'unités de pontage organiques bissilylées. R=pont organique.

### V. Application des matériaux mésoporeux :

En raison de la taille de pores grande et uniforme, des formulations poreuses hautement disposées, de la très grande surface et de la richesse des groupes de surface faciles à utiliser, les matériaux poreux conçus par dispersion ont montré des applications potentielles en catalyse, absorption, séparation, optique, capteurs et nanoréacteurs. Ainsi que son grand rôle dans le domaine de la médecine moderne, ce qui en fait l'un des matériaux sur lesquels il s'appuie dans l'étude des maladies incurable [75].

Cependant, L'incorporation de la surface mésoporeuse par des métaux noble tels que (**Cu, Pt, Au, Ti...**) ou la fonctionnalisation par des groupes fonctionnels organiques tels que **-SH**,

**-COOH, -NH<sub>2</sub>** ont améliorée l'activité des matériaux silicatés en particulier en tant que catalyseur.

**Zhang et al. [76]** ont utilise Pt/SBA-15 et Pd/SBA-15 comme catalyseurs pour la réduction catalytique du bromate Les résultats de l'étude d'activité ont montré que les catalyseurs Pt/SBA-15 présentaient des activités plus élevées que les catalyseurs Pd/SBA-15 et le catalyseur commercial 5% Pd/C, et la plus grande activité catalytique de 24,72 mg-min-1-gcat-1 a été obtenue en utilisant 4% Pt/SBA-15 comme catalyseur. Cette activité est environ 2,33 et 6,50 fois plus élevée que les activités des catalyseurs 4% Pd/SBA-15 et 5% Pd/C, respectivement.

Ainsi que, **Deng et al. [77]** Ont utilisé Les catalyseurs bimétalliques Pt-Sn supportés directement réduits par  $H_2$  (méthode DR) sont très actifs pour la déshydrogénation du

*n*-butane.

Les matériaux mésoporeux Cu/SBA-15 et Mn/SBA-15 présentent les performances catalytiques d'oxydation [78], Les métaux Cu (II) et Mn (II) incrustés sur le SBA-15 mésoporeux ont été synthétisés par la méthode de Co-précipitation pour la réaction

## Chapitre I : Etudes bibliographiques sur les matériaux mésoporeux

d'oxydation de styrène dans une termes différents. Le catalyseur Cu-Mn/SBA-15 s'est avéré être très sélectif parmi tous les catalyseurs avec une conversion de 97,3 % et un rendement d'oxyde de styrène de 80,0 %. Ce catalyseur est recyclable [79]. De plus Le Cu/SBA-15 montré excellente capacité d'adsorption de CO<sub>2</sub>. Et Cela après le chargement CuO à l'intérieur des canaux de SBA-15, Les matériaux ont été utilisés comme adsorbants pour l'adsorption de CO<sub>2</sub> à haute pression à différentes températures -5, 0, 10 et 25 °C et des pressions jusqu'à 30 bar. L'adsorption de CO<sub>2</sub> la plus élevée de 27,6 mmol/g à -5 °C [80]. Ainsi que le matériau MSU-X dans un condition que la température basse et une pression de fonctionnement élevée favorisent le processus d'adsorption qui donne une capacité d'adsorption de CO<sub>2</sub> plus élevée [81].

**Jing et al. [82]** Ont utilisé catalyseur bimétallique Au-Ag/SBA-15 a été synthétisé par méthode post-gréfrage pour oxydation de HCHO et étude l'effet de l'hydroxyle et de la taille des particules. La taille des particules de 3,1 nm et moins d'hydroxyle a été préparée via le SBA-15 modifié par du méthyle (CH<sub>3</sub>-SBA-15) supportant des nanoalliages bimétalliques Au-Ag. Les résultats indiquent que Le catalyseur avec 5,3 nm et une grande densité d'hydroxyles a montré une activité catalytique élevée pour le HCHO et avait l'énergie d'activation la plus basse de 73,9 kJ/mol.

Le matériau Fe/mésoporeux utilisé fréquemment pour élimination des polluants en raison de efficacité élevé. Par exemple **Dhal et al. [83]** ont préparé de matériaux MCM-41 et Fe/MCM-41 à synthétisé par une méthode chimique humide à base de tensioactif facile (CTAB). Les matériaux mésoporeux obtenus ont été utilisés comme adsorbants pour l'élimination du bleu de méthylène des milieux aqueux. Le pourcentage d'élimination du colorant s'est avéré être de 99,9 % pour le Fe-MCM-41 et de 94,5 % pour le MCM-41. **Rahmani et al. [84]** Ont synthétisé Fe/SBA-15 pour l'élimination du BPS (bis-phénol) par le procédé Fe-SBA-15/UV/US/PMS a été étudié. Une élimination complète des BPS et un degré de minéralisation de 67% ont été obtenus dans les conditions optimales après 60 minutes de réaction. En outre, il a été confirmé que le Fe-SBA-15 peut être réutilisé dans cinq cycles consécutifs et que l'efficacité d'élimination est acceptable à 94,2%.

La fonctionnalisation des matériaux mésoporeux par des groupes fonctionnel tels que NH<sub>2</sub>-SBA-15, APTES-SBA-15 et NTAA-SBA-15 montrent bonne absorption et élimination des métaux lourds [85].

Un système de réaction DO catalytique pour la production de diesel vert à partir de PFAD sur des catalyseurs Ni/SBA-15, Co/SBA-15 et Ni-Co/SBA-15 a été développé avec succès. L'effet de l'acidité des particules de nickel et de cobalt supportées par le SBA-15 mésoporeux affecte la sélectivité des produits hydrocarbonés. tandis que la présence de cobalt conduit à la formation de produits hydrocarbonés plus légers.

Les catalyseurs Ni/SBA-15 et Ni-Co/SBA-15 présentent tous deux d'excellentes activités catalytiques pour la désoxygénation des PFAD produisant des hydrocarbures de type diesel (C<sub>13</sub>-C<sub>17</sub>) de 85,8% et 88,1%, respectivement [86].

### **IV. Conclusion :**

Au cours de cette étude bibliographique, nous avons conclu que les matériaux mésoporeux sont des matériaux attirent de plus en plus l'attention en raison de leurs synthétisées de manière simple, qui se distinguent des autres par le fait qu'elles en possèdent une très grande surface spécifique, Leur surface peut être modifiée de plusieurs méthode tell que synthèse Co-condensation et synthèse par greffage post-synthèse. Ceci doit être utilisé dans plusieurs domaines tels que l'industrie et le traitement.

### Références Bibliographiques :

- [1] Pal, N.; Bhaumik, A., Soft templating strategies for the synthesis of mesoporous materials: Inorganic, organic–inorganic hybrid and purely organic solids. *Advances in colloid and interface science* **2013**, *189*, 21-41.
- [2] Corma, A., From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chemical reviews* **1997**, *97* (6), 2373-2420.
- [3] Unger, K.; Kumar, D.; Grün, M.; Büchel, G.; Lüdtke, S.; Adam, T.; Schumacher, K.; Renker, S., Synthesis of spherical porous silicas in the micron and submicron size range: challenges and opportunities for miniaturized high-resolution chromatographic and electrokinetic separations. *Journal of Chromatography A* **2000**, *892* (1-2), 47-55.
- [4] K.S.W.Sing, D.H.Everett, R.H.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Appl.Chem* **1985**, (57), 603.7.
- [5] Li, Y.; Bao, J.; Guo, Y., The relationship between autogenous shrinkage and pore structure of cement paste with mineral admixtures. *Construction and Building Materials* **2010**, *24* (10), 1855-1860.
- [6] McCusker, L.; Liebau, F.; Engelhardt, G., Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC Recommendations 2001). *Pure and Applied Chemistry* **2001**, *73* (2), 381-394.
- [7] Sing, K. S.; Rouquerol, F.; Rouquerol, J., *Adsorption By Powders and Porous Solids: Principles, Methodology, and Applications*. Academic Press: 1999.
- [8] Inagaki, S.; Fukushima, Y.; Kuroda, K., Synthesis of highly ordered mesoporous materials from a layered polysilicate. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1993**, (8), 680-682.
- [9] Lukens, W. W.; Schmidt-Winkel, P.; Zhao, D.; Feng, J.; Stucky, G. D., Evaluating pore sizes in mesoporous materials: A simplified standard adsorption method and a simplified Broekhoff– de Boer method. *Langmuir* **1999**, *15* (16), 5403-5409.
- [10] Limongi, T.; Susa, F.; Allione, M.; Di Fabrizio, E., Drug Delivery Applications of Three-Dimensional Printed (3DP) Mesoporous Scaffolds. *Pharmaceutics* **2020**, *12* (9), 851.
- [11] Lee, J. W.; Shim, W. G.; Moon, H., Adsorption equilibrium and kinetics for capillary condensation of trichloroethylene on MCM-41 and MCM-48. *Microporous and mesoporous materials* **2004**, *73* (3), 109-119.
- [12] Liu, Y.; Li, C.; Peyravi, A.; Sun, Z.; Zhang, G.; Rahmani, K.; Zheng, S.; Hashisho, Z., Mesoporous MCM-41 derived from natural Opoka and its application for organic vapors removal. *Journal of Hazardous Materials* **2021**, *408*, 124911.
- [13] Beck, J. S.; Vartuli, J.; Roth, W. J.; Leonowicz, M.; Kresge, C.; Schmitt, K.; Chu, C.; Olson, D. H.; Sheppard, E.; McCullen, S., A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114* (27), 10834-10843.
- [14] Vartuli, J.; Schmitt, K.; Kresge, C.; Roth, W.; Leonowicz, M.; McCullen, S.; Hellring, S.; Beck, J.; Schlenker, J., Effect of surfactant/silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular sieves: inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications. *Chemistry of materials* **1994**, *6* (12), 2317-2326.

## Chapitre I : Etudes bibliographiques sur les matériaux mésoporeux

- [15] Asefa, T.; Tao, Z., Mesoporous silica and organosilica materials—Review of their synthesis and organic functionalization. *Canadian Journal of Chemistry* **2012**, *90* (12), 1015-1031.
- [16] Yanagisawa, T. B. *Chem. Soc.* **1990**, *63*, 988.
- [17] Inagaki, S. ; Fukushima, Y. ; Kuroda, K. *J Chem.Soc., Chem. Commun.* **1993**, 680.
- [18] Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Demuth, D. G.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B. F., Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays. *Chemistry of materials* **1994**, *6* (8), 1176-1191.
- [19] Kresge, C.; Leonowicz, M.; Roth, W. J.; Vartuli, J.; Beck, J., Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* **1992**, *359* (6397), 710-712.
- [20] Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *science* **1998**, *279* (5350), 548-552.
- [21] Kim, J. M.; Kwak, J. H.; Jun, S.; Ryoo, R., Ion exchange and thermal stability of MCM-41. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99* (45), 16742-16747.
- [22] Bagshaw, S. A.; Prouzet, E.; Pinnavaia, T. J., Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants. *science* **1995**, *269* (5228), 1242-1244.
- [23] Ryoo, R.; Kim, J. M.; Ko, C. H.; Shin, C., Disordered molecular sieve with branched mesoporous channel network. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100* (45), 17718-17721.
- [24] Boumessaidia, S.; Cheknane, B.; Bouchenafa-Saib, N.; Bachari, K.; Mekhales-Benhafsa, F.; Mohammedi, O., Elimination of cobalt (II) by adsorption on mesoporous materials and carbons of types SBA-15, CMI-1. *Algerian Journal of Environmental Science and Technology* **2019**, *5* (3).
- [25] Inagaki, S.; Fukushima, Y., Adsorption of water vapor and hydrophobicity of ordered mesoporous silica, FSM-16. *Microporous and mesoporous materials* **1998**, *21* (4-6), 667-672.
- [26] Bagshaw, S. A.; Prouzet, E.; Pinnavaia, T. J., Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants. *science* **1995**, *269* (5228), 1242-1244.
- [27] Jarmolińska, S.; Feliczak-Guzik, A.; Nowak, I., Synthesis, Characterization and Use of Mesoporous Silicas of the Following Types SBA-1, SBA-2, HMM-1 and HMM-2. *Materials* **2020**, *13* (19), 4385.
- [28] Anunziata, O. A.; Beltramone, A. R.; Martínez, M. L.; Belon, L. L., Synthesis and characterization of SBA-3, SBA-15, and SBA-1 nanostructured catalytic materials. *Journal of colloid and interface science* **2007**, *315* (1), 184-190.
- [29] Shinde, P. S.; Suryawanshi, P. S.; Patil, K. K.; Belekar, V. M.; Sankpal, S. A.; Delekar, S. D.; Jadhav, S. A., A Brief Overview of Recent Progress in Porous Silica as Catalyst Supports. *Journal of Composites Science* **2021**, *5* (3), 75.
- [30] Nebhani, L.; Mishra, S.; Joshi, T., Polymer functionalization of mesoporous silica nanoparticles using controlled radical polymerization techniques. *Advances in Microporous and Mesoporous Materials* **2020**, 81.
- [31] Rivera-Muñoz, E. M.; Huirache-Acuña, R., Sol gel-derived SBA-16 mesoporous material. *International journal of molecular sciences* **2010**, *11* (9), 3069-3086.
- [32] Narayan, R.; Nayak, U. Y.; Raichur, A. M.; Garg, S., Mesoporous silica nanoparticles: A comprehensive review on synthesis and recent advances. *Pharmaceutics* **2018**, *10* (3), 118.
- [33] Sha, X.; Dai, Y.; Song, X.; Liu, S.; Zhang, S.; Li, J., The Opportunities and Challenges of Silica Nanomaterial for Atherosclerosis. *International Journal of Nanomedicine* **2021**, *16*, 701.
- [34] Inagaki, S.; Guan, S.; Fukushima, Y.; Ohsuna, T.; Terasaki, O., Novel mesoporous materials with a uniform distribution of organic groups and inorganic oxide in their frameworks. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121* (41), 9611-9614.

## Chapitre I : Etudes bibliographiques sur les matériaux mésoporeux

- [35] Kresge, C.; Leonowicz, M.; Roth, W. J.; Vartuli, J.; Beck, J., Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* **1992**, 359 (6397), 710-712.
- [36] Øye, G.; Sjöblom, J.; Stöcker, M., Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range. *Advances in colloid and interface science* **2001**, 89, 439-466.
- [37] Soltani, S.; Khanian, N.; Rashid, U.; Choong, T. S. Y., Fundamentals and recent progress relating to the fabrication, functionalization and characterization of mesostructured materials using diverse synthetic methodologies. *RSC Advances* **2020**, 10 (28), 16431-16456.
- [38] Kronberg, B.; Lindman, B., *Surfactants and polymers in aqueous solution*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester: 2003.
- [39] Lawrence, M. J., Surfactant systems: their use in drug delivery. *Chemical Society Reviews* **1994**, 23 (6), 417-424.
- [40] Giasson, S., activité à la surface: Molécule Amphiphile et Agrégation, université de Montréal. *Chapitre II* **2004**.
- [41] NARDELLO-RATAJ, V.; HO TAN TAÏ, L., Formulation des détergents: Produits pour nettoyage de la vaisselle. *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés* **2008**, (J2281).
- [42] Alexandridis, P. ; Hatton, T. A. *Colloids Surf. A* **1995**, 96, 1.
- [43] Yu, C.; Tian, B.; Liu, X.; Fan, J.; Yang, H.; Zhao, D., Advances in mesoporous materials templated by nonionic block copolymers. In *Nanoporous Materials: Science and Engineering*, World Scientific: 2004; pp 14-46.
- [44] Pierre, A. C., *Introduction to sol-gel processing*. Springer Nature: 2020.
- [45] Schmidt, H. K.; Geiter, E.; Mennig, M.; Krug, H.; Becker, C.; Winkler, R.-P., The sol-gel process for nano-technologies: new nanocomposites with interesting optical and mechanical properties. *Journal of sol-gel science and technology* **1998**, 13 (1), 397-404.
- [46] Qi, K.; Chen, X.; Liu, Y.; Xin, J. H.; Mak, C. L.; Daoud, W. A., Facile preparation of anatase/SiO<sub>2</sub> spherical nanocomposites and their application in self-cleaning textiles. *Journal of Materials Chemistry* **2007**, 17 (33), 3504-3508.
- [47] Niesz, K.; Yang, P.; Somorjai, G. A., Sol-gel synthesis of ordered mesoporous alumina. *Chemical Communications* **2005**, (15), 1986-1987.
- [48] Li, W.; Zhao, D., An overview of the synthesis of ordered mesoporous materials. *Chemical Communications* **2013**, 49 (10), 943-946.
- [49] Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Demuth, D. G.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B. F., Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays. *Chemistry of materials* **1994**, 6 (8), 1176-1191.
- [50] Huo, Q.; Leon, R.; Petroff, P. M.; Stucky, G. D., Mesostructure design with gemini surfactants: supercell formation in a three-dimensional hexagonal array. *science* **1995**, 268 (5215), 1324-1327.
- [51] Tanev, P. T.; Pinnavaia, T. J., A neutral templating route to mesoporous molecular sieves. *science* **1995**, 267 (5199), 865-867.
- [52] Pauly, T. R.; Liu, Y.; Pinnavaia, T. J.; Billinge, S. J.; Rieker, T. P., Textural mesoporosity and the catalytic activity of mesoporous molecular sieves with wormhole framework structures. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121 (38), 8835-8842.
- [53] Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120 (24), 6024-6036.
- [54] Antonelli, D. M.; Ying, J. Y., Synthesis and characterization of hexagonally packed mesoporous tantalum oxide molecular sieves. *Chemistry of materials* **1996**, 8 (4), 874-881.

## Chapitre I : Etudes bibliographiques sur les matériaux mésoporeux

- [55] Hui, C.; Li, X.; Hsing, I.-M., Well-dispersed surfactant-stabilized Pt/C nanocatalysts for fuel cell application: Dispersion control and surfactant removal. *Electrochimica acta* **2005**, *51* (4), 711-719.
- [56] Long, T. M.; Simmons, B. A.; McElhanon, J. R.; Kline, S. R.; Wheeler, D. R.; Loy, D. A.; Rahimian, K.; Zifer, T.; Jamison, G. M., Metathesis depolymerization for removable surfactant templates. *Langmuir* **2005**, *21* (20), 9365-9373.
- [57] Léonard, A.; Blin, J.-L.; Jacobs, P.; Grange, P.; Su, B.-L., Chemistry of silica at different concentrations of non-ionic surfactant solutions: effect of pH of the synthesis gel on the preparation of mesoporous silicas. *Microporous and mesoporous materials* **2003**, *63* (1-3), 59-73.
- [58] Patarin, J., Mild methods for removing organic templates from inorganic host materials. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43* (30), 3878-3880.
- [59] Wallis, P.; Wohlrab, S.; Kalevaru, V. N.; Frank, M.; Martin, A., Impact of support pore structure and morphology on catalyst performance of VO<sub>x</sub>/SBA-15 for selective methane oxidation. *Catalysis Today* **2016**, *278*, 120-126.
- [60] Ryoo, R.; Ko, C. H.; Kruk, M.; Antochshuk, V.; Jaroniec, M., Block-copolymer-templated ordered mesoporous silica: array of uniform mesopores or mesopore–micropore network? *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104* (48), 11465-11471.
- [61] El-Nahhal, I. M.; Salem, J. K.; Selmane, M.; Kodeh, F. S.; Ebtihan, H. A., Synthesis and structural characterization of ZnO and CuO nanoparticles supported mesoporous silica SBA-15. *Chemical Physics Letters* **2017**, *667*, 165-171.
- [62] Li, M.; Liu, N.; Wu, Z.; Li, Y.; Li, S.; Xu, W.; Luo, Z.; Liu, Y., A facile and novel route for dual-template method synthesis of mesoporous silica material Al-Ce-SBA-15. *Materials Letters* **2016**, *185*, 85-88.
- [63] Gido, S. P.; Schwark, D. W.; Thomas, E. L.; do Carmo Goncalves, M., Observation of a non-constant mean curvature interface in an ABC triblock copolymer. *Macromolecules* **1993**, *26* (10), 2636-2640.
- [64] Lou, Z.; Wang, R.; Sun, H.; Chen, Y.; Yang, Y., Direct synthesis of highly ordered Co-SBA-15 mesoporous materials by the pH-adjusting approach. *Microporous and mesoporous materials* **2008**, *110* (2-3), 347-354.
- [65] Brühwiler, D., Postsynthetic functionalization of mesoporous silica. *Nanoscale* **2010**, *2* (6), 887-892.
- [66] Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M., Silica-based mesoporous organic–inorganic hybrid materials. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45* (20), 3216-3251.
- [67] Yuan, D.; Ellis, C. M.; Davis, J. J., Mesoporous Silica Nanoparticles in Bioimaging. *Materials* **2020**, *13* (17), 3795.
- [68] Bérubé, F.; Khadraoui, A.; Florek, J.; Kaliaguine, S.; Kleitz, F., A generalized method toward high dispersion of transition metals in large pore mesoporous metal oxide/silica hybrids. *Journal of colloid and interface science* **2015**, *449*, 102-114.
- [69] Wang, N.; Yu, X.; Shen, K.; Chu, W.; Qian, W., Synthesis, characterization and catalytic performance of MgO-coated Ni/SBA-15 catalysts for methane dry reforming to syngas and hydrogen. *International journal of hydrogen energy* **2013**, *38* (23), 9718-9731.
- [70] Asefa, T.; MacLachlan, M. J.; Coombs, N.; Ozin, G. A., Periodic mesoporous organosilicas with organic groups inside the channel walls. *Nature* **1999**, *402* (6764), 867-871.
- [71] Fujita, S.; Inagaki, S., Self-organization of organosilica solids with molecular-scale and mesoscale periodicities. *Chemistry of materials* **2008**, *20* (3), 891-908.
- [72] Shea, K. J.; Loy, D. A., Bridged polysilsesquioxanes. Molecular-engineered hybrid organic–inorganic materials. *Chemistry of materials* **2001**, *13* (10), 3306-3319.

## Chapitre I : Etudes bibliographiques sur les matériaux mésoporeux

- [73] Mizoshita, N.; Tani, T.; Inagaki, S., Syntheses, properties and applications of periodic mesoporous organosilicas prepared from bridged organosilane precursors. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40* (2), 789-800.
- [74] Shahzad, K.; Najam, T.; Bashir, M. S.; Nazir, M. A.; ur Rehman, A.; Bashir, M. A.; Shah, S. S. A., Fabrication of Periodic Mesoporous Organo Silicate (PMOS) composites of Ag and ZnO: Photo-catalytic degradation of methylene blue and methyl orange. *Inorganic Chemistry Communications* **2021**, *123*, 108357.
- [75] Banerjee, S., Nanoparticle-Based Delivery of Phytochemical Compounds Against Major Maladies: Cancer, Diabetes, and Cardiovascular Disease. In *Plant-derived Bioactives*, Springer: 2020; pp 591-619.
- [76] Zhang, Z.; Luo, Y.; Guo, Y.; Shi, W.; Wang, W.; Zhang, B.; Zhang, R.; Bao, X.; Wu, S.; Cui, F., Pd and Pt nanoparticles supported on the mesoporous silica molecular sieve SBA-15 with enhanced activity and stability in catalytic bromate reduction. *Chemical Engineering Journal* **2018**, *344*, 114-123.
- [77] Deng, L.; Miura, H.; Ohkubo, T.; Shishido, T.; Wang, Z.; Hosokawa, S.; Teramura, K.; Tanaka, T., The importance of direct reduction in the synthesis of highly active Pt–Sn/SBA-15 for n-butane dehydrogenation. *Catalysis Science & Technology* **2019**, *9* (4), 947-956.
- [78] Miao, K.-k.; Luo, X.-l.; Wang, W.; Guo, S.-f.; Cao, F.-j.; Hu, Y.-q.; Chang, P.-m.; Feng, G.-d., One-step synthesis of Cu–SBA-15 under neutral condition and its oxidation catalytic performance. *Microporous and mesoporous materials* **2019**, *289*, 109640.
- [79] Chaudhary, V., Synthesis and catalytic activity of SBA-15 supported catalysts for styrene oxidation. *Chinese journal of chemical engineering* **2018**, *26* (6), 1300-1306.
- [80] Lakhi, K. S.; Singh, G.; Kim, S.; Baskar, A. V.; Joseph, S.; Yang, J.-H.; Ilbeygi, H.; Ruban, S. J.; Vu, V. T.; Vinu, A., Mesoporous Cu-SBA-15 with highly ordered porous structure and its excellent CO<sub>2</sub> adsorption capacity. *Microporous and mesoporous materials* **2018**, *267*, 134-141.
- [81] Lee, X.; Chew, T.; Oh, P.; Ho, C.; Ong, Y. In *Synthesis and Characterization of MSU-2 for CO<sub>2</sub> Adsorption*, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, IOP Publishing: 2020; p 012076.
- [82] Xu, J.; Qu, Z.; Ke, G.; Wang, Y.; Huang, B., Catalytic activity of gold-silver nanoalloys for HCHO oxidation: Effect of hydroxyl and particle size. *Applied Surface Science* **2020**, *513*, 145910.
- [83] Dhal, J. P.; Dash, T.; Hota, G., Iron oxide impregnated mesoporous MCM-41: synthesis, characterization and adsorption studies. *Journal of Porous Materials* **2020**, *27* (1), 205-216.
- [84] Rahmani, A.; Rahimzadeh, H.; Samadi, M.-T.; Farmani, A.; Asgari, G., Bisphenol S degradation using Fe-SBA-15/UV/US/peroxymonosulfate: performance optimization, biodegradability, mineralization and toxicity studies. *Desalination and Water Treatment* **2019**, *163*, 297-309.

## Chapitre I : Etudes bibliographiques sur les matériaux mésoporeux

[85] Binaeian, E.; Esfandyari, A.; Valipour, P.; Hoseinpour Kasgary, A.; Afrashteh, S., Cadmium cation uptake through amine and acid post-functionalized Santa Barbara Amorphous materials; comprehensive adsorption studies. *Environmental Progress & Sustainable Energy* **2021**, *40* (3), e13548.

[86] Kamaruzaman, M. F.; Taufiq-Yap, Y. H.; Derawi, D., Green diesel production from palm fatty acid distillate over SBA-15-supported nickel, cobalt, and nickel/cobalt catalysts. *Biomass and Bioenergy* **2020**, *134*, 105476.



**CHAPITRE II**  
**TECHNIQUES**  
**EXPÉRIMENTALES**

---

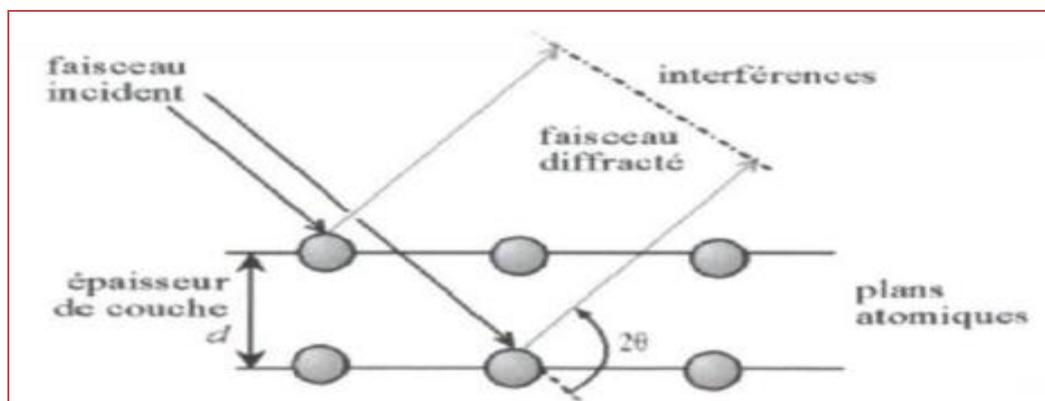
## Chapitre II : Techniques expérimentales

### I. Introduction:

. Caractériser complètement un matériau s'avère être une entreprise difficile. En effet, contrairement à la chimie moléculaire, les matériaux ne sont généralement pas homogènes et seules des valeurs moyennes sont accessibles, ce qui se révèle difficile à analyser et à interpréter. Pour cela, une combinaison de techniques physico-chimiques et spectroscopiques complémentaires est employée. 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 (DRX), d'autres techniques tels que la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier qui permettent de quantifier les groupements présents à la surface de ces matériaux. Et leur porosité (adsorption/désorption de gaz).

### II. Caractérisation par diffraction des rayons x (DRX) :

La découverte des rayons X par Roentgen est datée de la fin de l'année 1895 [1]. La diffraction des rayons X (XRD) est une technique utilisée pour étudier les structures périodiquement ordonnées à l'échelle atomique. Les longueurs d'onde des rayons X sont du même ordre de grandeur que la distance entre les plans du réseau dans les matériaux cristallins. Lorsque les rayons X entrent dans le matériau, ils sont diffusés par les nuages d'électrons autour des atomes. La périodicité des plans du réseau donne lieu à une interférence constructive des rayons X (figure 1) et l'intensité des rayons X diffusés est représentée en fonction de l'angle  $2\theta$ .



**Figure II. 1:** illustration schématique de la diffraction selon la loi de Bragg.

A partir des pics tracés, la distance du réseau peut être calculée en utilisant la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d * \sin \theta \quad (1)$$

Où :

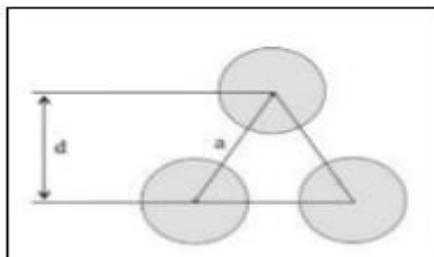
$n$  : Ordre de diffraction.

$\lambda$  : Longueur d'onde.

## Chapitre II : Techniques expérimentales

$d$  : Distance entre les plans du réseau.

$\theta$ : Angle de la lumière entrante.

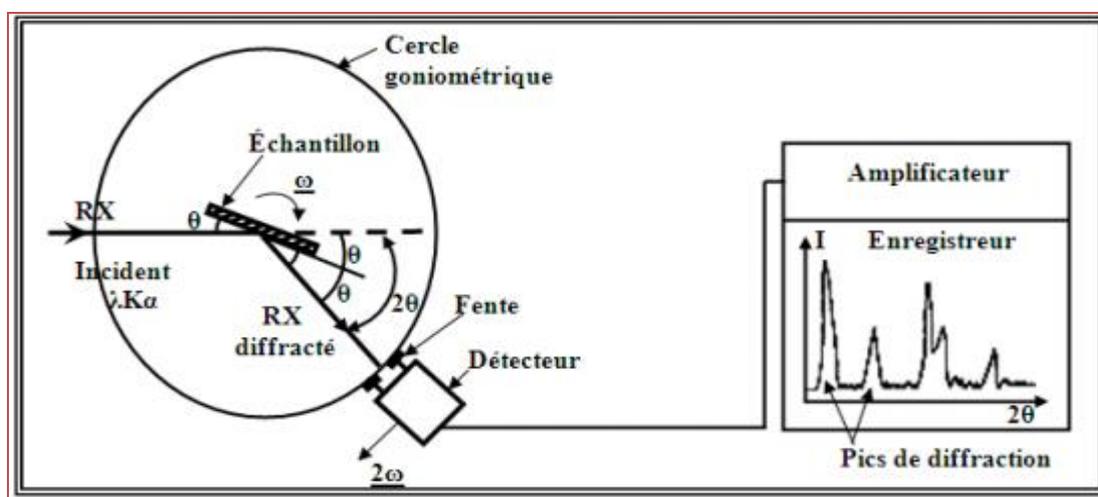


**Figure II. 2** : Illustration schématique de la phase hexagonale avec un espacement  $d$  caractéristique et un paramètre de cellule unitaire,  $a$ .

La cellule unitaire est la plus petite unité répétitive d'une structure cristalline. La figure 2 montre l'espacement  $d$  et le paramètre de cellule, ( $a$ ), pour une phase hexagonale dans le SBA-15. Pour un espacement  $d$  (100),  $d_{100}$ , la cellule unitaire,  $a$ , peut être calculée à partir de la position du premier pic de Bragg comme suit :

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{100} \quad (2)$$

### Appareillage:



**Figure II.3** : Principe de fonctionnement de la DRX.

L'enregistrement du signal par un détecteur adapté permet de visualiser les angles et l'intensité des pics de diffraction obtenus. L'indexation de ces pics est réalisée à l'aide d'une base de données spécifique permettant l'identification des pics présents.

### III. Analyse par Adsorption-désorption d'azote (BET):

La majorité des matériaux poreux possèdent de grandes surfaces spécifiques. Il est généralement nécessaire de préciser la nature de la structure des pores, car elle peut contrôler le transport des réactifs et des produits d'une réaction catalytique. L'adsorption de gaz est une méthode importante pour obtenir une caractérisation complète des matériaux poreux en ce qui concerne la surface spécifique, la distribution de la taille des pores et la porosité par méthode BJH (Barret, Joyner et Halenda). Dans le cas des mésoporeux (largeur des pores comprise entre 2 et 50 nm), le remplissage des pores se fait par condensation, qui reflète une transition de phase gaz-liquide de premier ordre. La physisorption de l'azote est une technique couramment appliquée pour caractériser les matériaux poreux et non poreux [2,3]. La quantité d'azote adsorbé est mesurée en fonction de la pression appliquée, ce qui donne lieu à l'isotherme d'adsorption. La forme de l'isotherme dépend de la texture poreuse du solide mesuré. Pour obtenir des mesures d'adsorption précises, la quantité de gaz adsorbé doit être élevée et la température constante. C'est pourquoi les mesures de physisorption de l'azote sont souvent effectuées à la température de l'azote liquide (-195,8°C = 77,35 K). Dans cette technique, la quantité de gaz adsorbée sur la surface solide est directement liée à la surface du matériau et à la structure des pores.[4]

#### III.1. Isotherme :

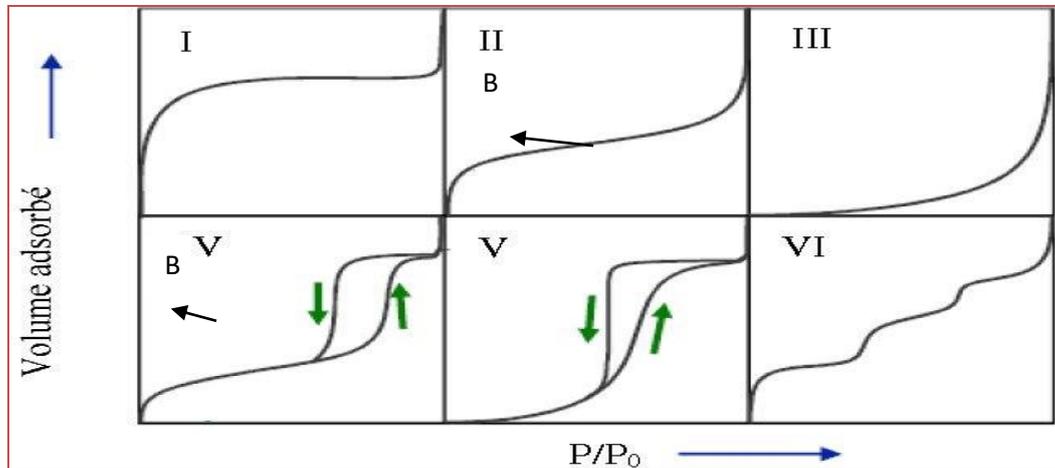
Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote sont acquises en mesurant la quantité d'azote adsorbé en fonction de la pression appliquée. L'IUPAC a classé les isothermes en six types (figure II.4) et la forme des isothermes dépend de la texture poreuse des matériaux solides (Tableau II.1) [5]

**Tableaux II.1** : Classification les types des isothermes selon l'IUPAC.

Isotherme	Nature de solide
<b>Type I</b>	Solides microporeux avec des surfaces externes relativement petites.
<b>Type II</b>	Non-poreux ou solides macroporeux.
<b>Type III</b>	Matériaux macroporeux ou non-poreux avec faibles interactions adsorbat-solide.
<b>Type IV</b>	Matériau mésoporeux.

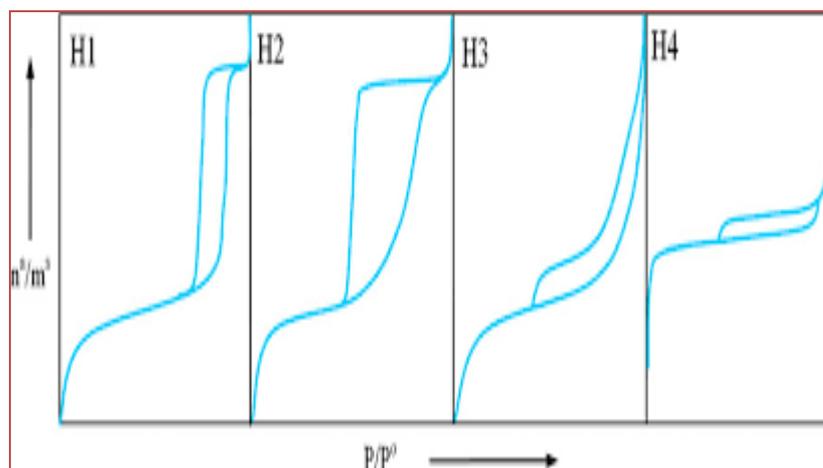
## Chapitre II : Techniques expérimentales

<b>Type V</b>	Matériau mésoporeux avec faibles interactions adsorbat-solide.
<b>Type VI</b>	Adsorption par étapes avec de très faibles interactions adsorbat-solide.



**Figure II.4 :** Type d'isothermes de physisorption. Le point B , le début de la section médiane presque linéaire de l'isotherme, est considéré comme indiquant le stade auquel la couverture monocouche est complète et l'adsorption multicouche est sur le point de commencer [6].

Les caractéristiques de l'isotherme de type **IV** sont sa boucle d'hystérésis, qui est associée à la condensation capillaire qui a lieu dans les mésopores. L'IUPAC a classé les différentes boucles d'hystérésis observées expérimentalement en types **H1**, **H2**, **H3** et **H4**, comme le montre la figure II.5, et leur interprétation est la suivante : **H1**- typique des isothermes de type IV, **H2**- caractéristique des pores de type "bouteille d'encre", **H3** et **H4** - pores fendus.



**Figure II.5 :** Classification isothermes d'adsorption selon L'IUPAC [5].

### III.2. Détermination des paramètres structuraux (théorie BET) :

La méthode standard pour la détermination des paramètres structuraux caractérisant le matériau (surface spécifique, volume poreux, et diamètre des pores) est réalisé par des algorithmes mathématiques dit BET. Cette méthode a été établie par Brunauer, Emmett et Teller (1938) [7].

✚ **surface spécifique :** Le modèle , sur lequel il est basé, suppose que la chaleur d'adsorption de la surface nue est différent de la chaleur d'adsorption de toutes les couches successives.

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

**V :** volume de gaz adsorbé à la pression d'équilibre.

**P et P<sub>0</sub> :** la pression de vapeur saturée de l'adsorbant à la température de l'azote liquide.

**C :** constante caractéristique de la chaleur d'adsorption de la monocouche.

Un tracé de P/V(P<sub>0</sub>-P) en fonction de P/P<sub>0</sub> est une ligne droite avec une pente (C-1)/V<sub>M</sub>C et l'ordonnée à l'origine 1/V<sub>M</sub>C. A partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine, V<sub>M</sub> et C peuvent être calculés. et la surface BET de l'échantillon peut être calculée en utilisant la relation suivante :

$$S_{BET} = V_M A_M / V_{mol} \dots\dots\dots(2)$$

Où N<sub>A</sub> est la constante d'Avogadro et A<sub>M</sub> est la section transversale de la molécule d'adsorbant. L'azote (à -196°). C est généralement considéré comme l'adsorbant le plus approprié pour la détermination de la surface des solides. On suppose généralement que la monocouche d'azote BET est très compacte, avec A<sub>M</sub> = (16,2 Å)<sup>2</sup> [8].

Dans la méthode BET, l'adsorption de N<sub>2</sub> est réalisée à la température de l'azote liquide. L'avantage avec l'azote comme adsorbant réside dans le fait que la valeur de C sur presque toutes les surfaces est suffisamment petite pour empêcher l'adsorption localisée et en même temps assez grande pour empêcher la couche d'adsorption de se comporter comme un gaz bidimensionnel. La linéarité du tracé est normalement limitée à des pressions relatives comprises entre 0,1 et 0,3.

✚ **Volume poreux :** Le volume poreux total est considéré comme égale au volume adsorbé dans les pores à l'état liquide il peut être exprimé par la formule suivante :

$$V_{poreux} = V \frac{\rho_{gaz}}{\rho_{liquide}} \quad \text{pour : } \frac{P}{P_0} > 0,95$$

**V<sub>poreux</sub> :** le volume d'azote en cm<sup>3</sup> .g<sup>-1</sup>.

**ρ<sub>gaz</sub> :** la masse volumique de l'azote à l'état gazeux (g.cm<sup>-3</sup>).

**ρ<sub>liquide</sub> :** la masse volumique de l'azote à l'état liquide (g.cm<sup>-3</sup>).

✚ **Diamètre des pores :** La distribution de la taille des mésopores est généralement exprimée sous la forme d'un tracé de ΔV<sub>p</sub>/Δr<sub>p</sub> en fonction de r<sub>p</sub>, où V<sub>p</sub> = volume du mésopore, et r<sub>p</sub> = rayon du pore. Il est supposé que le volume des mésopores est

## Chapitre II : Techniques expérimentales

complètement rempli à  $P/P_0$  élevé. abondance relative des pores de différents rayons dans le solide. Les surfaces spécifiques  $S_{BET}$  ont été déterminées par la méthode BET dans la gamme de pression relative de 0,05-0,35, le volume total des pores en un seul point  $V_p$  a été déterminé à  $p/p_0 = 0,99$  et le diamètre moyen des pores  $D_p$  a été calculé sur la base de  $4 V_p/S_{BET}$  [6, 9].

### **IV. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF):**

La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier est une technique complémentaire et les plus couramment utilisées pour donner :

- Des informations sur la structure morphologique des matériaux.
- La nature et le type de charpente en plus de ce type de cation à l'intérieur de la structure.
- La nature des groupes de la surface structurales qui sont généralement les centres d'adsorption et catalyse.

#### **IV.1.Principe :**

En spectroscopie d'absorption IR, le rayonnement est moins énergétique que les rayonnements UV-Visible. L'énergie incidente est à peu près égale à celle de la vibration de la molécule. Cette dernière va absorber le rayonnement et enregistrera une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. L'approche classique de la spectroscopie d'absorption IR permet de montrer que seules les vibrations induisant une variation du moment dipolaire  $\mu^{\vec{}}$  ; formé sous l'action du champ électromagnétique, donnent lieu à une absorption IR.

Traditionnellement, l'étude d'un échantillon est réalisée compris 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  [10]. Les vibrations fondamentales des matériaux mésoporeux se situent généralement entre 400-1300  $\text{cm}^{-1}$  du spectre IRTF on observe des détails sur les substitutions isomorphes que la région (3000-4000  $\text{cm}^{-1}$ ) participe à la détermination des différents sites acides et des groupes silanols.

## Chapitre II : Techniques expérimentales

**Tableau II.8 :** Les bandes d'adsorption d'Infra-Rouge caractéristiques des différents solides mésoporeux.

Intervalles des nombres d'ondes (cm <sup>-1</sup> )	Type de liaison	Mode de vibration
3000-30500	-OH	Vibration de valence
2850-2965	C-H	Vibration de valence
1565-1650	-OH	Vibration de déformation
800	Si-O-Si	Elongation symétrique
1080-1250	Si-O-Si	Elongation symétrique
450-500	Si-O-Si	Déformation
900-1000	Si-OH	Vibration des groupements silanols

### V. Spectroscopie UV-visible :

La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-visible) consiste à balayer l'échantillon avec un rayonnement dont la longueur d'onde varie de 200 nm - 800 nm. Pour les longueurs d'onde correspondant à la différence d'énergie entre une orbitale moléculaire occupée par un électron et une orbitale moléculaire inoccupée, une partie du rayonnement est absorbée par l'échantillon et l'électron effectue alors une transition depuis l'orbitale qu'il occupe vers l'orbitale vide. La longueur d'onde à laquelle le rayonnement est absorbé est donc caractéristique de la différence d'énergie entre les orbitales moléculaires occupées et inoccupées de l'espèce chimique absorbant ce rayonnement. La quantité de rayonnement absorbée par l'échantillon à cette longueur d'onde est proportionnelle à la concentration de cette espèce chimique et permet d'évaluer quantitativement cette concentration. Toute espèce chimique pouvant absorber un rayonnement dont la longueur d'onde est comprise entre 200 nm et 800 nm est ainsi identifiable et quantifiable par spectroscopie ultraviolet-visible. Les spectres de réflectance diffuse ont été enregistrés entre 200nm et 800nm par l'appareil Perkin Elmer Lambda.

## Chapitre II : Techniques expérimentales

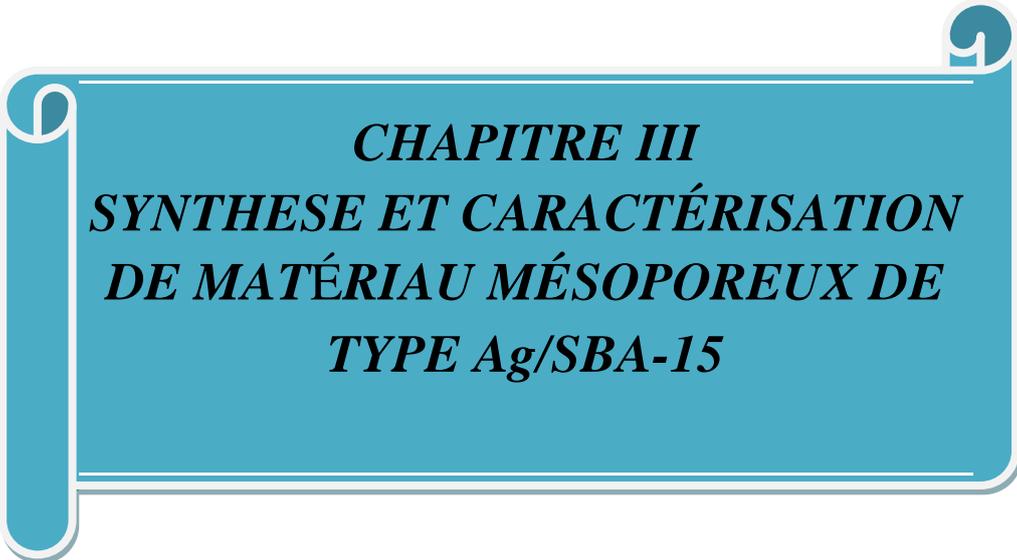
### **VI. Conclusion :**

Après avoir étudié le principe des techniques physico-chimique et spectrométriques, Il s'avère qu'il est très nécessaire de connaître les propriétés structurales et morphologiques des matériaux mésoporeux ainsi que l'efficacité et l'activité des matériaux.

## Chapitre II : Techniques expérimentales

### REFERENCES :

- [1] Foray, N. ; Amiel, M. ; Mornex, R., Étienne Destot (1864–1918) ou l'autre père de la radiologie française. *Cancer/Radiothérapie* **2017**, 21 (2), 138-147.
- [2] Gregg, S.; Sing, K., Adsorption, surface area and porosity. Academic Press, London. *Adsorption, surface area and porosity. 2nd ed. Academic Press, London. 1982, -.*
- [3] Webb, P. A.; Orr, C., *Analytical methods in fine particle technology*. Micromeritics Instrument Corporation: 1997.
- [4] Zhou, L.; Liu, X.; Li, J.; Wang, N.; Wang, Z.; Zhou, Y., Synthesis of ordered mesoporous carbon molecular sieve and its adsorption capacity for H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>. *Chemical Physics Letters* **2005**, 413 (1-3), 6-9.
- [5] Sing, K.; Everett, D.; Haul, R.; Moscou, L.; Pierotti, R.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T., Physical and biophysical chemistry division commission on colloid and surface chemistry including catalysis. *Pure Appl. Chem* **1985**, 57 (4), 603-619.
- [6] Alhir, S.; Markakis, P.; Chandan, R. C., Lipase of *Penicillium caseicolum*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **1990**, 38 (3), 598-601.
- [7] Cao, M.; Peng, L.; Xie, Q.; Xing, K.; Lu, M.; Ji, J., Sulfonated *Sargassum horneri* carbon as solid acid catalyst to produce biodiesel via esterification. *Bioresource Technology* **2021**, 324, 124614.
- [8] Yang, X.; Guan, Q.; Li, W., Effect of template in MCM-41 on the adsorption of aniline from aqueous solution. *Journal of environmental management* **2011**, 92 (11), 2939-2943.
- [9] Yates, D., On the location of adsorbed ethylene in a zeolite. *The Journal of Physical Chemistry* **1966**, 70 (11), 3693-3697.
- [10] Vahur, S.; Tearu, A.; Peets, P.; Joosu, L.; Leito, I., ATR-FT-IR spectral collection of conservation materials in the extended region of 4000-80 cm<sup>-1</sup>. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2016**, 408 (13), 3373-3379.



***CHAPITRE III  
SYNTHESE ET CARACTÉRISATION  
DE MATÉRIAU MÉSOPOREUX DE  
TYPE Ag/SBA-15***

## Chapitre III : Synthèse et caractérisation de matériau mésoporeux de type Ag/SBA-15

### I. Introduction :

L'intérêt pour les particules de métaux nobles nanosisées a été augmenté dans ces dernières années en raison de leurs propriétés uniques, y compris les effets de surfaces ou confinement quantique, ce qui les rend souhaitables pour une utilisation en catalyse et les dispositifs optiques [1,2].

Matériaux mésoporeux tels que SBA-15, sont un candidat prometteur pour le support des métaux nanostructurés grâce à leur distribution étroite de taille de pore, surface spécifique élevée et grand volume poreux [3]. Jusqu'à présent, certains itinéraires réalisables ont été développés pour synthétiser des nanoparticules métalliques en utilisant SBA-15 comme modèle.

IL y a plusieurs voies pour création des sites catalytique parmi eux la synthèse directe, par la méthode pH-adjusting, méthode de dépôt-précipitation (D-p) et voie poste-synthèse...ect.

Cette dernière méthode est largement utilisée car elle est simple de l'avantage est le rapport Si/M est plus faible dans la méthode de post-synthèse, ce qui montre que cette voie favorise [4]. Cette méthodes a été appliqué avec succès pour la préparation de Al/SBA-15 [5], Co/SBA-15 [6], Ni/SBA-15 [7], Ag/SBA-15 [8].

Il ya deux différentes manières pour le traitement post-synthétique Cette méthode comporte deux voies : l'imprégnation par voie humide et l'imprégnation humide. La différence entre les deux voies mentionnées est le volume du solvant utilisé pour humidifier le support et l'étape d'évaporation. L'imprégnation par voie humide utilise le volume minimum pour humidifier le support (le volume du solvant est égal au volume des pores du support) sans nécessiter l'étape d'évaporation. l'étape d'évaporation ; alors que dans l'imprégnation humide, l'évaporation est nécessaire pour éliminer l'excès de volume du solvant contenant les sites actifs [4, 9].

L'objective de ce chapitre est de synthétiser le SBA-15 pour être support du métal d'argent que nous synthétisons de méthode post-synthèse.

Caractériser le catalyseur préparés par voie physico-chimique techniques comme XRD, isotherme d'adsorption d'azote, spectroscopie IRTF et UV-Vis.

Certains succès ont été enregistrés dans la formation de nanoparticules ou nanofils de métaux ou de composés métalliques à l'intérieur de la silice mésoporeuse. Par exemple, **Huang et al. [10]** ont utilisé l'imprégnation d'une solution d'AgNO<sub>3</sub> dans les canaux de SBA-15 suivie d'une décomposition thermique pour préparer des nanofils d'Ag à l'intérieur de SBA-15. **Hornebecq et al. [11]** ont utilisé de la silice mésoporeuse comme modèle pour préparer des nanoparticules d'argent stables dans les canaux des pores de la silice mésoporeuse par imprégnation. **Plyuto et al. [12]** ont a rapporté des nanoparticules d'Ag synthétisées dans des films de silice mésoporeuse à structure de modèle.

**Tang et al. [13]** Ont utilise la méthode d'auto-assemblage induite par l'effet de la différence de température pour les nanostructures Ag/SBA-15 et leurs propriétés catalytiques pour l'époxydation du styrène. Les nanoparticules d'Ag/SBA-15 à 130°C montrent 77,7% de conversion et 73,7% de sélectivité pour l'époxydation du styrène.

### Chapitre III : Synthèse et caractérisation de matériau mésoporeux de type Ag/SBA-15

L'activité du catalyseur Ag/SBA-15 a été testée pour la réaction d'oxydation de cyclohexane en utilisant de l'air dans un réacteur à haute pression. Elle a montré une conversion d'environ 10,5 % avec une sélectivité de 86 % pour l'huile de KA [14].

Egalement, L'oxydation catalytique du toluène sur Ag/SBA-15 synthétisé dans différentes conditions de prétraitement, y compris O<sub>2</sub> à 500 °C (noté O500), H<sub>2</sub> à 500 °C (H500) et O<sub>2</sub> à 500 °C suivi de H<sub>2</sub> à 300 °C (O500-H300) a été étudiée.. L'atmosphère de prétraitement influence grandement l'état des espèces Ag et O, qui à son tour ont un impact significatif sur l'adsorption et l'élimination catalytique du toluène. L'échantillon O500-H300 présente une excellente activité catalytique pendant tout le processus de réaction, ce qui peut être attribué aux petites nanoparticules d'Ag hautement dispersées ainsi qu'à l'existence d'oxygène sous la surface [15].

L'oxydation sélective des liaisons C-H benzylique et cycloalcane en cétones. Correspondantes avec du t-BuOOH sur des catalyseurs Ag/SBA-15, qui ont été préparés en faisant varier le chargement d'Ag (2, 4, 6 et 8% en poids) sur un support SBA-15 en utilisant une imprégnation méthode [16].

Les catalyseurs dopés à l'Ag à également été utilisée pour favoriser la réaction réduction par exemple Ag/AMT-SBA-15 et Ag/Tr-SBA-15 se sont révélés très actifs pour la réduction du bleu méthylène [17]. De plus, l'Ag/NH<sub>2</sub>-SBA-15 a été étudiée sur la dégradation de divers colorants tels que la verte malachite (MG), le rouge de phénol (PR) en présence de NaBH<sub>4</sub>. Une efficacité de dégradation d'environ 90% a été obtenue en 6 min de temps de réaction en présence d'un catalyseur [18].

**Tratayko et al. [19]** Ont préparé Composite Ag-CeO<sub>2</sub>/SBA-15 à partir d'un hybride Pluronic P123\_SBA-15 comme catalyseur pour la réduction à température ambiante du 4-nitrophénol. Un tel catalyseur a montré la plus grande activité catalytique dans la réduction du 4-nitrophénol à pression ambiante et à température ambiante dans un milieu aqueux, grâce à l'effet synergique à l'interface Ag-CeO<sub>2</sub>.

**Zhao et al. [20]** ont utilisé les catalyseurs supportés Cu-Ag/SBA-15, Ni-Ag/SBA-15 ont été préparés par la méthode de co-imprégnation. Contribue à amélioration du processus d'hydrogénation d'huile afin d'obtenir une huile à haute teneur en acide oléique.

Ainsi que, **Zheng et al. [21]** ont utilisé catalyseur bimétallique or (Au)-argent (Ag) supporté sur de la silice mésoporeuse ordonnée SBA-15 montré une excellente activité catalytique et une stabilité à long terme pour l'hydrogénation chimiosélective de l'oxalate de diméthyle en glycolate de méthyle.

Le catalyseur Ag/SBA-15 promu au platine efficace dans l'oxydation sélective où addition de platine (environ 0,05 % en poids) à l'argent (environ 2,0 % en poids) chargé sur de la silice mésoporeuse ordonnée, SBA-15, améliorerait les propriétés catalytiques des matériaux bimétalliques Ag-Pt dans l'oxydation sélective du méthanol en formiate de méthyle. L'oxydation du méthanol sur les échantillons activés en flux d'Ar et en flux oxydant (O<sub>2</sub> + Ar) a permis d'identifier le rôle de chaque composant du catalyseur bimétallique Ag-Pt en termes d'activité et de sélectivité dans l'oxydation du méthanol en formiate de méthyle. Un catalyseur

## Chapitre III : Synthèse et caractérisation de matériau mésoporeux de type Ag/SBA-15

bimétallique Pt/Ag/SBA-15 obtenu dans cette méthode a montré un rendement de 74% de production de formate de méthyle à 523 K et il était stable dans le temps de réaction [22].

Wang et al. [8] ont étudiés pour la première fois les activités et mécanismes antimicrobiens des matériaux Ag/SBA-15 préparés avec différentes méthodes. Elles concluent Ag/SBA-15 présentait une activité antimicrobienne élevée contre bactérie E.coli. Cet effet antimicrobien était une action synergique entre les ROS (espèces réactives de l'oxygène) extracellulaire et la toxicité de l'Ag<sup>+</sup>, qui a induit la production de ROS intercellulaire et la mort cellulaire subséquente.

L'Ag<sub>x</sub>O/SBA-15 utilisé a été régénéré dans divers types de solvants, suivis d'une calcination et testés dans plusieurs cycles de désulfuration-régénération. En raison de réduction complète des espèces d'argent à Ag<sup>0</sup>, l'Ag<sub>x</sub>O bi-fonctionnel SBA-15 démontrant <85% (2,60 mg-S/g) d'élimination du soufre considérablement réduit à <46% (1,56 mg-S/g) après seulement 1<sup>ère</sup> cycle de régénération [23].

Un nouveau capteur électrochimique basé sur une électrode en pâte de nanotubes de carbone modifiée par un matériau amorphe de Santa Barbara (SBA-15) décoré de nanoparticules d'argent, à savoir CNT/Ag-PE/SBA-15, a été développé. Elle a été appliquée avec succès pour la détermination individuelle et simultanée des médicaments à base de paracétamol (PC) et de sulfaméthoxazole (SMZ). L'électrode a présenté une gamme dynamique linéaire de 0,12-110 μmol L<sup>-1</sup> pour le paracétamol et de 0,06-70 μmol L<sup>-1</sup> pour le sulfaméthoxazole, et des limites de détection de 38 et 19 nmol L<sup>-1</sup>, respectivement. Le capteur proposé offrait une sensibilité élevée, un temps de réponse rapide et la possibilité de détecter les deux médicaments simultanément. Le CNT/SBA/Ag-PE a permis la détermination simultanée du PC et du SMZ dans les échantillons d'urine avec des taux de récupération élevés [24].

### I.1. Préparation des matériaux :

#### I.1.1. Produits utilisés :

Pour la préparation des matériaux mésoporeux de type SBA-15 ainsi que les catalyseurs à base d'argent supportés nous avons utilisé les produits qui sont rassemblés dans le tableau :

**Tableau III.1.** Les principaux réactifs utilisés.

Réactifs	Rôle	Pureté	Caractéristiques
Tétraéthylorthosilicate (TEOS)	Source de silice	98 %	M=208,33g/mol d=0,933g/ml
H <sub>2</sub> O	Solvant		
Pluronic (P123)	Agent structurant	80%	M=5800g/mol
Acide chlorhydrique	L'acidité du milieu	37%	M=36,46g/mol
Nitrate d'argent (AgNO <sub>3</sub> )	Source d'argent	≥99%	M=169,87g/mol

## Chapitre III : Synthèse et caractérisation de matériau mésoporeux de type Ag/SBA-15

### I.1.2. Préparation de matériau mésoporeux de type SBA-15 :

La silice mésoporeuse SBA-15 a été synthétisée selon la procédure rapportée par **Zhao et al [3]**. Dont 4g de du tribloc copolymère (P123) est additionné à une solution d'acide chlorhydrique 7.5 M a (PH=0.83) et 6.67 mol l'eau bidistillé. Le mélange est mis sous agitation. Une fois la température est atteinte les 40 °C on ajoute 4,6 mol de TEOS. Le mélange est laissé sous agitation pendant 24h. La solution est ensuite mise dans des autoclaves en Téflon pendant 48h à 100°C. Le solide est ensuite filtré, lavé et séché sous air à température ambiante.

Pour éliminer le copolymère afin de libérer la porosité, le matériau SBA-15 est calciné sous air à 500°C pendant 4 heures.

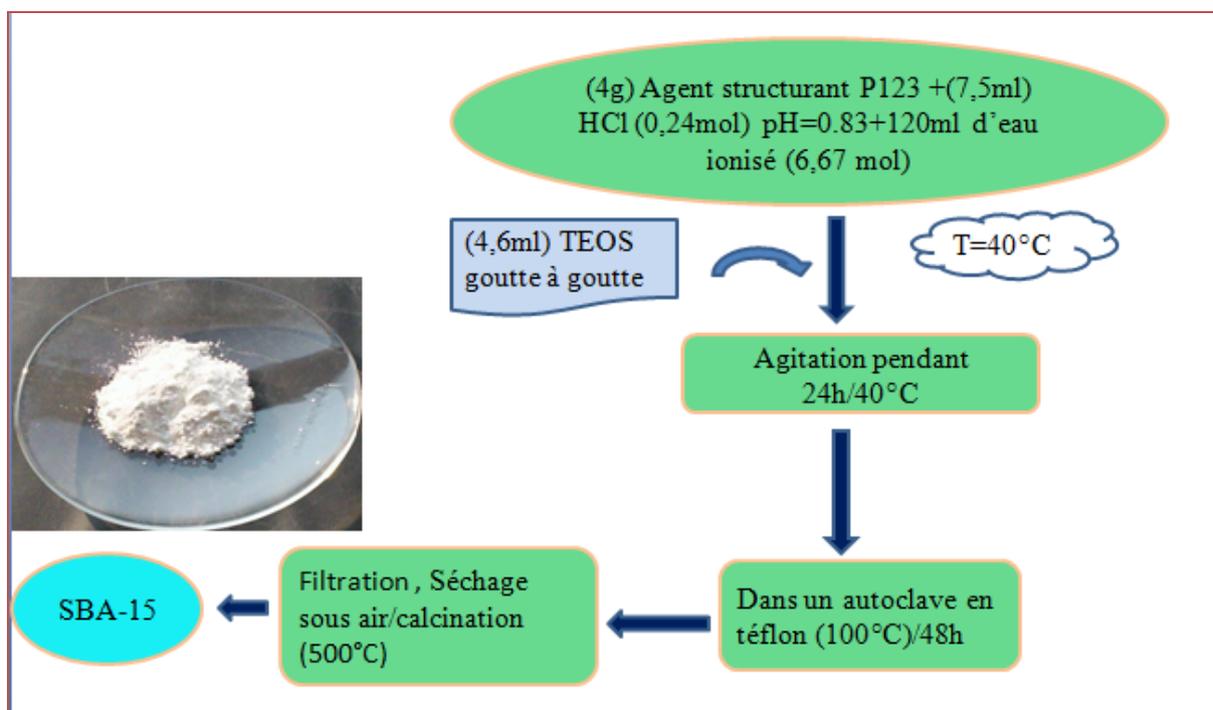


Figure III.1 : Protocole de préparation de matériaux de type SBA-15.

### I.1.3. Synthèse par voie Post-synthétique de Ag /SBA-15 :

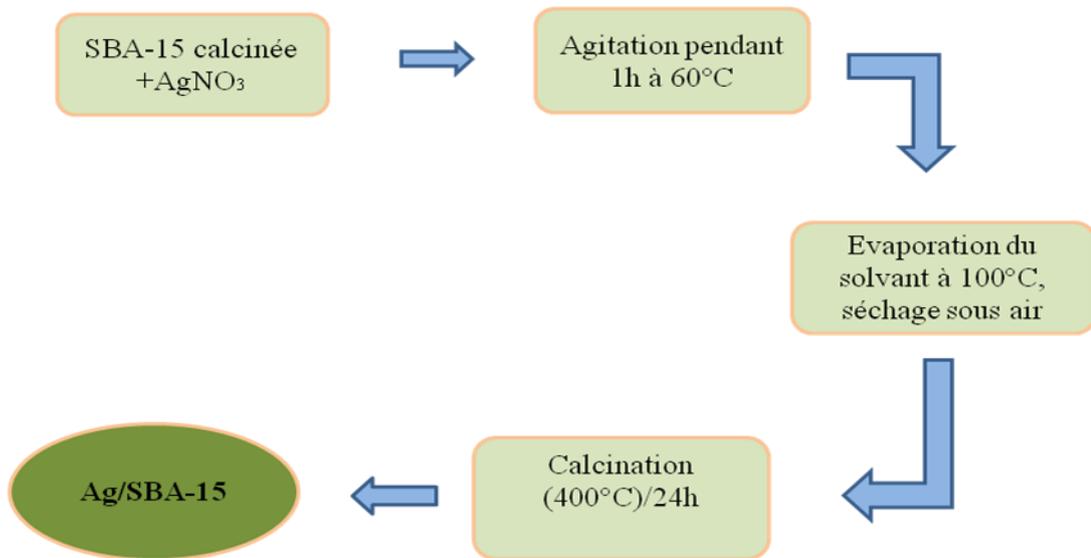
Les matériaux Ag/SBA-15(n) sont préparés par la méthode d'imprégnation à humidité naissante suivant le protocole représenté par la figure III.2 : (n : rapport molaire Si/Ag = 10).

Pour cela on utilise, une quantité du matériau SBA-15 calcinée est mélangée avec un volume de l'eau bidistillé contenant une quantité adéquate de nitrate d'argent, dans un agitateur magnétique chauffant dans le but d'obtenir respectivement rapport Si/Ag = 10.

Le mélange est mis sous agitation à une température de 60°C pendant 1 heure. Le solvant est ensuite évaporé et le solide obtenu est séché à 100°C. La couleur du mélange réactionnel s'est progressivement transformée, passant du transparent au jaune clair et finalement au brun foncé en l'espace de 100 minutes. Une réduction d'Ag<sup>+</sup> en Ag<sup>0</sup> a été établie par le changement

## Chapitre III : Synthèse et caractérisation de matériau mésoporeux de type Ag/SBA-15

de couleur de la solution d'incolore à brun foncé, Le matériau résultant est de couleur vert Après la calcination à 400°C. Sa formation a également été prouvée par l'utilisation de la spectroscopie UV-visible et d'autres techniques [25].



**Figure III.2:** Protocole de synthèse des matériaux Ag/SBA-15(n) par voie post-synthétique.



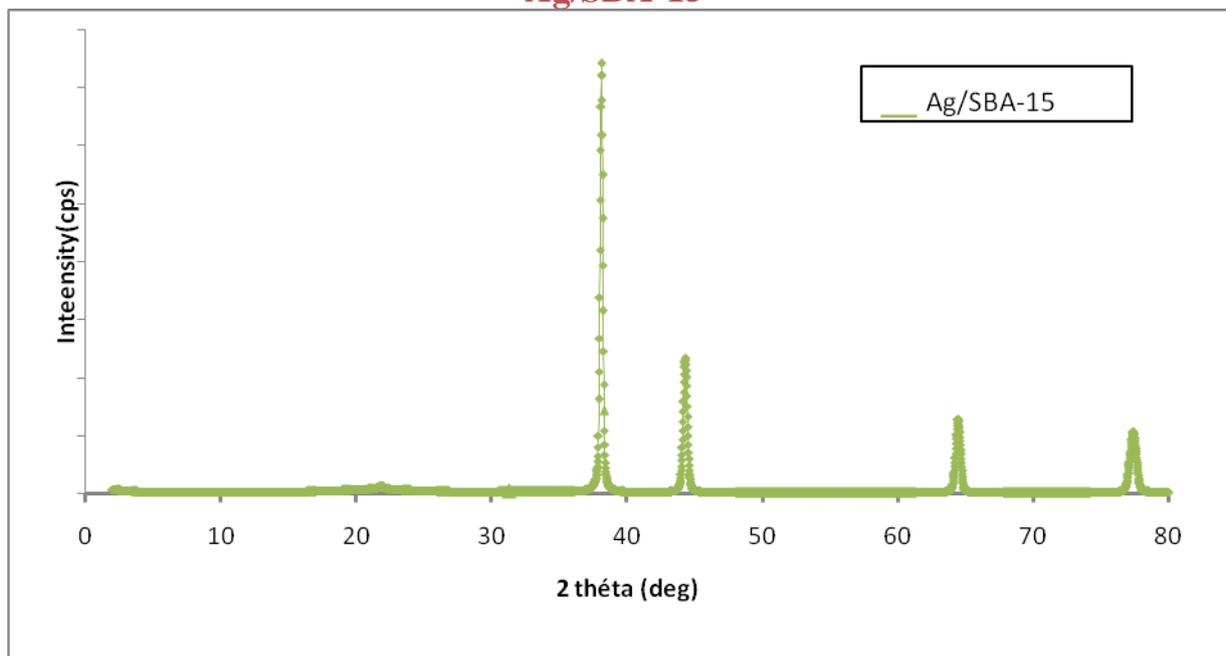
**Figure III.3 :** Produit finale de matériaux Ag/SBA-15.

## **II. Résultat et discussion:**

### **II.1. Etude par diffraction des rayons X :**

La figure III.4 montre les diffractogrammes de diffraction des rayons X de Ag/SBA-15(10). En observe quatre diffractions distinctes à environ 38,08°, 44,26°, 64,40° et 77,33° qui correspondent au plans (111), (200), (220), (311) de la structure cubique de l'Ag [10].

## Chapitre III : Synthèse et caractérisation de matériau mésoporeux de type Ag/SBA-15



**Figure III.4 :** Diffractogrammes de DXR à angle faible des nanocomposites Ag/SBA-15.

### II.2. Adsorption / désorption de N<sub>2</sub> :

Les isothermes représentatives d'adsorption-désorption d'azote pour les matériaux synthétisés Ag/SBA-15 sont présentées à la (figure III.5). Les matériaux mésoporeux Ag/silice présentent de l'isotherme d'adsorption de type IV avec une hystérésis H1 boucles, selon la classification IUPAC [26], Nous observons trois régions bien distinctes de l'isotherme d'adsorption sont évident : Adsorption multicouche monocouche ( $P/P_0 = 0-0.44$ ) ; Adsorption multicouche sur la surface extérieure ( $P/P_0 = 0,98-1,0$ ) et condensation capillaire dans région ( $P/P_0 = 0,44-0,98$ ) indiquant le remplissage de mésopores uniformes , qui sont typiques du matériau mésoporeux hautement ordonnant.

Les propriétés des textures d'échantillon est donné dans le tableau III.2.

La diminution de la surface du SBA-15 peut être attribuée à une occlusion progressive due à Ag-Np incorporées dans les canaux SBA-15.

**Tableau III.2:** Caractéristiques texturales des matériaux Ag/SBA-15 (10).

Matériau	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	Diamètre de pore (nm)	Volume de pore (cm <sup>3</sup> /g)
Ag/SBA-15(10)	570,9	6,13	0,88

## Chapitre III : Synthèse et caractérisation de matériau mésoporeux de type Ag/SBA-15

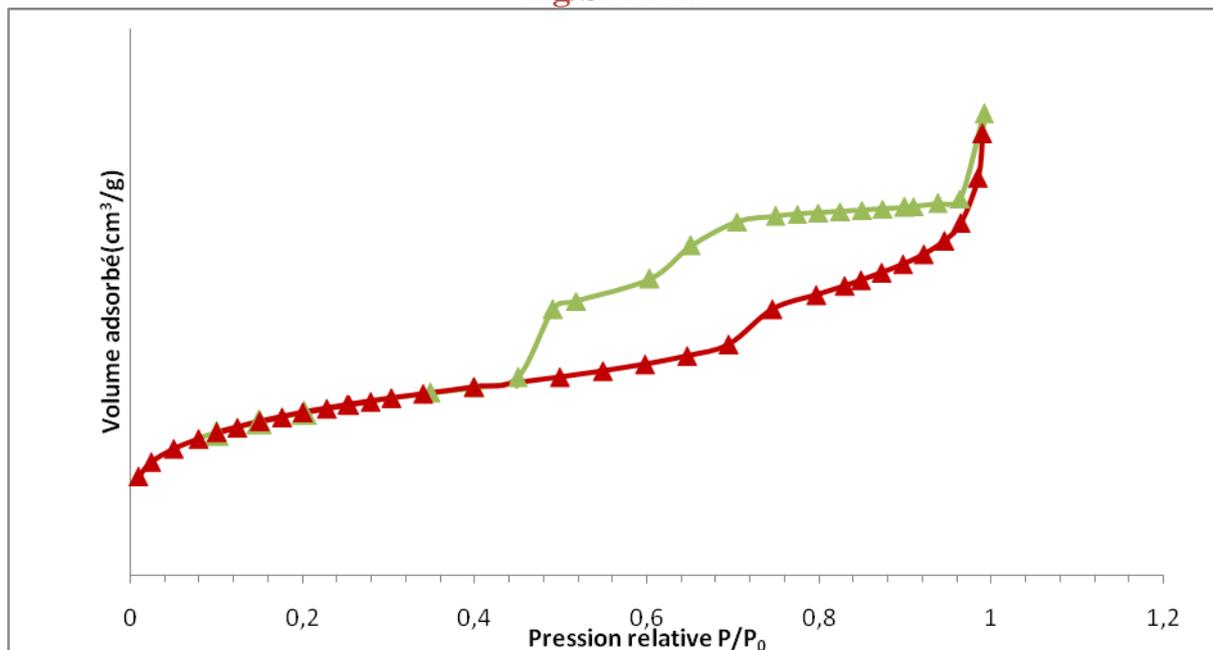


Figure III.5 : Les isothermes d'adsorption-désorption des matériaux Ag/SBA-15(10).

### II.3. Les spectres IR-TF :

Les spectres FT-IR des nanocomposites de SBA-15 et de Ag/SBA-15 sont présentés sur la Figure III.6. La bande d'absorption centrée à environ  $974\text{ cm}^{-1}$  observée dans le SBA-15 peut être reliée aux vibrations d'étirement des groupes Si-OH. Son intensité d'absorption a manifestement diminué pour les nanocomposites Ag/SBA-15, ce qui implique que les groupes Si-OH ont été modifiés ou consommés.

Comme nous le savons tous, l'incorporation de métal dans le cadre de la silice a été déduite des changements de l'intensité de la bande située à  $960\text{-}970\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration d'étirement de la liaison Si-O-Me dans de nombreuses études [27, 28]. Par conséquent, il est raisonnable pour nous de suggérer que de nombreuses espèces d'argent ont été incorporées dans le cadre de la silice mésoporeuse dans nos travaux.

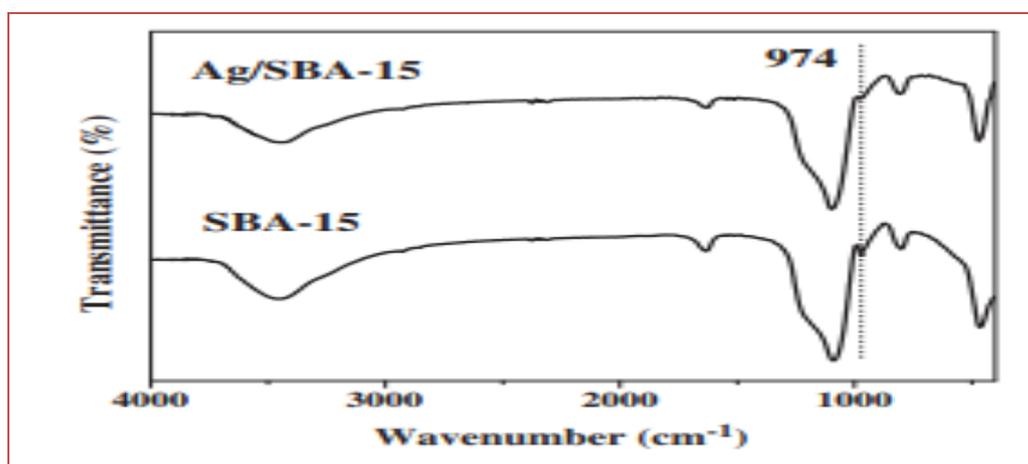


Figure III.6 : Spectre IR-TF de SBA-15 et Ag/SBA-15.

## Chapitre III : Synthèse et caractérisation de matériau mésoporeux de type Ag/SBA-15

### **III. Conclusion :**

A l'aide des techniques de diffraction des rayons X, d'adsorption d'azote et spectroscopie infra-rouge nous avons montré que:

- ✚ Le matériau Ag/SBA-15 a été préparé avec succès par une méthode post-synthèse
- ✚ Le composé Ag/silice ont surface élevée et grand volume poreux.

Grace aux les résultats, nous concluons que les matériaux mésoporeux incorporé par métaux peuvent faire un rôle catalytique.

## Chapitre III : Synthèse et caractérisation de matériau mésoporeux de type Ag/SBA-15

### REFERENCES :

- [1] Schmid, G.; Bäuml, M.; Geerkens, M.; Heim, I.; Osemann, C.; Sawitowski, T., Current and future applications of nanoclusters. *Chemical Society Reviews* **1999**, 28 (3), 179-185.
- [2] Wang, L.; Hasanzadeh Kafshgari, M.; Meunier, M., Optical Properties and Applications of Plasmonic-Metal Nanoparticles. *Advanced Functional Materials* **2020**, 30 (51), 2005400.
- [3] Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *science* **1998**, 279 (5350), 548-552.
- [4] Da Silva, F. d. C.; Costa, M. d. S.; da Silva, L.; Batista, A.; da Luz, G., Functionalization methods of SBA-15 mesoporous molecular sieve: a brief overview. *SN Applied Sciences* **2019**, 1 (6), 1-11.
- [5] Sureshkumar, K.; Shanthi, K.; Sasirekha, N.; Jegan, J.; Basha, S. S., A study on catalytic activity of modified Ni-Re/Al-SBA-15 catalyst for hydrodenitrogenation of o-toluidine. *International journal of hydrogen energy* **2020**, 45 (7), 4328-4340.
- [6] Reddy, S. S.; Raju, B. D.; Padmasri, A.; Prakash, P. S.; Rao, K. R., Novel and efficient cobalt encapsulated SBA-15 catalysts for the selective oxidation of cyclohexane. *Catalysis Today* **2009**, 141 (1-2), 61-65.
- [7] Moogi, S.; Lee, I.-G.; Park, J.-Y., Effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> loadings on formation of nickel-phyllsilicate precursor during preparation of Ni/SBA-15 for hydrogen-rich gas production from ethanol steam reforming. *International journal of hydrogen energy* **2019**, 44 (56), 29537-29546.
- [8] Wang, L.; He, H.; Zhang, C.; Sun, L.; Liu, S.; Yue, R., Excellent antimicrobial properties of silver-loaded mesoporous silica SBA-15. *Journal of applied microbiology* **2014**, 116 (5), 1106-1118.
- [9] Köhn, R.; Fröba, M., Nanoparticles of 3d transition metal oxides in mesoporous MCM-48 silica host structures: Synthesis and characterization. *Catalysis Today* **2001**, 68 (1-3), 227-236.
- [10] Zhu, W.; Han, Y.; An, L., Silver nanoparticles synthesized from mesoporous Ag/SBA-15 composites. *Microporous and mesoporous materials* **2005**, 80 (1-3), 221-226.
- [11] Hornebecq, V.; Antonietti, M.; Cardinal, T.; Treguer-Delapierre, M., Stable silver nanoparticles immobilized in mesoporous silica. *Chemistry of materials* **2003**, 15 (10), 1993-1999.

### Chapitre III : Synthèse et caractérisation de matériau mésoporeux de type Ag/SBA-15

- [12] Plyuto, Y.; Berquier, J.-M.; Jacquiod, C.; Ricolleau, C., Ag nanoparticles synthesised in template-structured mesoporous silica films on a glass substrate. *Chemical Communications* **1999**, (17), 1653-1654.
- [13] Tang, Y.; Yang, M.; Dong, W.; Tan, L.; Zhang, X.; Zhao, P.; Peng, C.; Wang, G., Temperature difference effect induced self-assembly method for Ag/SBA-15 nanostructures and their catalytic properties for epoxidation of styrene. *Microporous and mesoporous materials* **2015**, 215, 199-205.
- [14] Khirsariya, P.; Upadyay, A.; Mewada, R. K., Cyclohexane Oxidation using Ag-SBA-15. **2013**.
- [15] Qin, Y.; Qu, Z.; Dong, C.; Huang, N., Effect of pretreatment conditions on catalytic activity of Ag/SBA-15 catalyst for toluene oxidation. *Chinese Journal of Catalysis* **2017**, 38 (9), 1603-1612.
- [16] Anand, N.; Reddy, K. H. P.; Prasad, G. V. S.; Rao, K. S. R.; Burri, D. R., Selective benzylic oxidation of alkyl substituted aromatics to ketones over Ag/SBA-15 catalysts. *Catalysis Communications* **2012**, 23, 5-9.
- [17] Sadjadi, S.; Heravi, M., Current advances in the utility of functionalized SBA mesoporous silica for developing encapsulated nanocatalysts: state of the art. *RSC Advances* **2017**, 7 (49), 30815-30838.
- [18] Vandarkuzhali, S. A. A.; Pachamuthu, M.; Srinivasan, V.; Mohamed, S. K.; Abd-Rabboh, H. S.; Hamdy, M. S.; Balamurugan, V., Efficient reduction of dyes to leuco form over silver nanoparticles on functionalised SBA-15 and aminoclay. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **2020**, 1-14.
- [19] Taratayko, A.; Larichev, Y.; Zaikovskii, V.; Mikheeva, N.; Mamontov, G., Ag–CeO<sub>2</sub>/SBA-15 composite prepared from Pluronic P123@ SBA-15 hybrid as catalyst for room-temperature reduction of 4-nitrophenol. *Catalysis Today* **2020**.
- [20] Zhao, Y.; Ren, Y.; Zhang, R.; Zhang, L.; Yu, D.; Jiang, L.; Elfalleh, W., Preparation of hydrogenated soybean oil of high oleic oil with supported catalysts. *Food bioscience* **2018**, 22, 91-98.
- [21] Zheng, J.; Lin, H.; Wang, Y.-n.; Zheng, X.; Duan, X.; Yuan, Y., Efficient low-temperature selective hydrogenation of esters on bimetallic Au–Ag/SBA-15 catalyst. *Journal of Catalysis* **2013**, 297, 110-118.
- [22] Wisniewska, J.; Dziejczak, I.; Ziolkowski, M., A platinum promoted Ag/SBA-15 catalyst effective in selective oxidation of methanol—design and surface characterization. *RSC Advances* **2020**, 10 (25), 14570-14580.
- [23] Wu, L.; Ye, F.; Lei, D.; Miao, G.; Liu, B.; Li, Z.; Xiao, J., Regeneration of Ag XO@ SBA-15 for reactive adsorptive desulfurization of fuel. *Petroleum Science* **2018**, 15 (4), 857-869.

### Chapitre III : Synthèse et caractérisation de matériau mésoporeux de type Ag/SBA-15

- [24] Tkachenko, O. S.; Souza, L. V.; Deon, M.; Becker, E. M.; de Menezes, E. W.; Arenas, L. T.; Benvenuti, E. V., AgNP-decorated SBA-15 for MWCNT Paste Modified Electrode: A Sensor for Simultaneous Voltammetric Determination of Paracetamol and Sulfamethoxazole. *Electroanalysis* **2021**, *33* (1), 29-37.
- [25] Pandey, S.; Do, J. Y.; Kim, J.; Kang, M., Fast and highly efficient catalytic degradation of dyes using  $\kappa$ -carrageenan stabilized silver nanoparticles nanocatalyst. *Carbohydrate polymers* **2020**, *230*, 115597.
- [26] Tian, D.; Yong, G.; Dai, Y.; Yan, X.; Liu, S., CO oxidation catalyzed by Ag/SBA-15 catalysts prepared via in situ reduction: the influence of reducing agents. *Catalysis letters* **2009**, *130* (1), 211-216
- [27] Wang, L.-z.; Shi, J.-l.; Yu, J.; Yan, D.-s., Synthesis of nanostructured mesoporous silica materials containing manganese. *Nanostructured materials* **1998**, *10* (8), 1289-1299.
- [28] Vetrivel, S.; Pandurangan, A., Side-chain oxidation of ethylbenzene with tert-butylhydroperoxide over mesoporous Mn-MCM-41 molecular sieves. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, *217* (1-2), 165-174.



**CHAPITRE IV  
DÉGRADATION CATALYTIQUE  
D'UN COLORANT  
"BLEU METHYLENE"**

## Chapitre IV : Dégradation catalytique d'un colorant "Bleu méthylène"

### I. Introduction :

Les colorants sont utilisés pour colorer des matériaux destinés à la fabrication de produits que nous utilisons tout au long de la journée. Ces colorants étaient d'origine naturelle jusqu'à la moitié du 19<sup>ème</sup> siècle, Ils sont des composés aromatiques extraient des plantes, telles que l'alizarine et l'indigo.

En 1856, fut la naissance de l'industrie des colorants quand le chimiste anglais William Henry Perkin tentait de soigner la malaria en synthétisant de la quinine artificielle, il obtient la couleur mauve (aniline, qui est un colorant basique) .Après cette invention, de nouveaux colorants synthétiques paraissent sur le marché. Pour cela ces derniers ont supplantés les colorants naturels au début du 20<sup>ème</sup> siècle [1].

Aujourd'hui, il existe plus de 100 000 colorants disponibles dans le commerce [2], La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800 000 t.an<sup>-1</sup> [3].

La plupart des colorants sont largement utilisés dans de nombreuses industries telles que l'alimentation, le caoutchouc, le papier, les cosmétiques, les tapis, les plastiques et les textiles [4].

L'utilisation de ces colorants a entraîné plusieurs dangers pour l'écosystème et la plupart d'entre eux proviennent d'usines et sont déversés dans les eaux usées. Ce qui a amené le monde à chercher des moyens plus modernes de contrer le problème. De ce chapitre, nous aborderons le rôle des nanomatériaux et leur efficacité dans la dégradation de ces colorants.

### I.1.Définition d'un colorant :

Un colorant est une substance d'origine naturelle (animale, végétale ou minérale) ou synthétisé à l'industrie (Figure IV.1). Il modifie la couleur du milieu dans lequel il est introduit et qui y est soluble.



**Figure IV.1 :** Les différentes origines des colorants.

Les colorants sont utilisés en alimentation (boissons, bonbons, etc....), en teinture (vêtement, papier, etc....) et ils sont le composant principal des encres (Figure IV.2).

## Chapitre IV : Dégradation catalytique d'un colorant "Bleu méthylène"



Colorant alimentaire

Encre

Teinture

Figure IV.2 : Les différentes utilisations des colorants.

### **I.2. Les propriétés des colorants:**

Les propriétés des colorants dépendent de leurs structures. Généralement, ces colorants sont des composés organiques contenant des groupes chromophores, doubles liaisons éthyléniques ( $-C=C-$ ), groupements carbonyles ( $-C=O$ ), et groupements azoïques ( $-N=N-$ ) qui peuvent changer la couleur, appelé groupements auxochromes, ces composés deviennent donc chromogènes [5]. Concernant l'affinité, les substances alcalines attirent les colorants acides et les substances acides fixent les colorants basiques. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm)[3].

### **I.3. Classification des colorants :**

Fondamentalement, les colorants peuvent être classés en fonction de la méthode d'application sur le tissu. Ils peuvent être divisés en trois catégories : les colorants cationiques, anioniques et non ioniques [6].

**I.3.1. Les colorants anioniques ou acides :** Très solubles dans l'eau grâce à leur group sulfonate ou carboxylate, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles.

**I.3.2. Les colorants cationiques :** Sont des colorants basiques tandis que les colorants anioniques comprennent les colorants directs, acides et réactifs et les colorants dispersés sont des molécules neutres. Ils sont largement utilisés dans la teinture de l'acrylique, de la laine, du nylon et de la soie. Ils sont considérés comme des colorants toxiques et peuvent causer des effets nocifs [7].

**I.3.3. Les colorants non ionique :** Un colorant non ionique sera par exemple un carotène ou un xanthophylle, donc des hydrocarbures insaturés et suffisamment conjugués pour avoir une couleur. Dans mes exemples les teintes sont rouges, orange ou jaune.

## Chapitre IV : Dégradation catalytique d'un colorant "Bleu méthylène"

### I.4. Toxicité des colorants:

Actuellement, Plus de **15 %** de ces colorants sont gaspillés au cours du processus de teinture et rejetés dans l'environnement. [8] Ces mutagène, tératogénétique et cancérigène de ces colorants crée des risques sérieux pour la santé de l'homme [9].

On a découvert que ces colorants lorsqu'ils sont recueillis dans des masses d'eau, entraînent plusieurs problèmes dans le système aquatique tels que l'eutrophisation, la réduction de la pénétration de la lumière du soleil dans les masses d'eau [10] qui affecte les activités photosynthétique de la flore aquatique, ce qui entrave l'approvisionnement en nourriture des types de vie aquatiques. Il entraîne également une augmentation progressive de la demande biologique en oxygène (DBO) de l'eau en augmentant la turbidité de l'eau et en détruisant le réseau alimentaire [11].

### I.5. Techniques d'élimination des colorants :

Il est bien connu que les colorants sont des polluants toxiques très complexes et stables dans l'atmosphère sur une longue période et présentent des propriétés antimicrobiennes. Par conséquent, ils ne sont pas facilement dégradables et ne peuvent généralement pas être éliminés de l'eau par des traitements des eaux usées et aussi par plusieurs autres méthodes conventionnelles (Adsorption, coagulation-floculation, Ultrafiltration...) [12, 13] qui ont certain inconvénient. Cela a conduit les chercheurs à s'appuyer sur méthodes modernes qui reposent principalement sur UV et sur catalyseurs telles que : **La dégradation photocatalytique** et le **processus de type Fenton** ont été largement appliqués dans le traitement des polluants organiques [14; 15].

**Tableau IV.1 :** Comparaison des avantages et des inconvénients de certaine technique de dépollution des effluents textiles.

Techniques	Exemple	Avantages	Inconvénients
<b>Filtration sur membrane</b>	Nanofiltration Microfiltration Ultrafiltration	Utilisation simple et rapide  Réduction de la couleur	Investissement important sélectif.  Encrassement rapide de membranes  Pré et post traitements nécessaires
<b>Coagulation/ Floculation</b>	Chaux  FeCl <sub>3</sub>	Equipement simple.  Décoloration relativement rapide.	Une énorme quantité de boue.  Coagulant non réutilisable.
<b>Adsorption</b>	Charbon actif Silice	Réduction efficace de la couleur  Technique simple.	Investissement et couts de fonctionnement élevés.  Lent et limité en volume.  Régénération des adsorbants onéreuse.

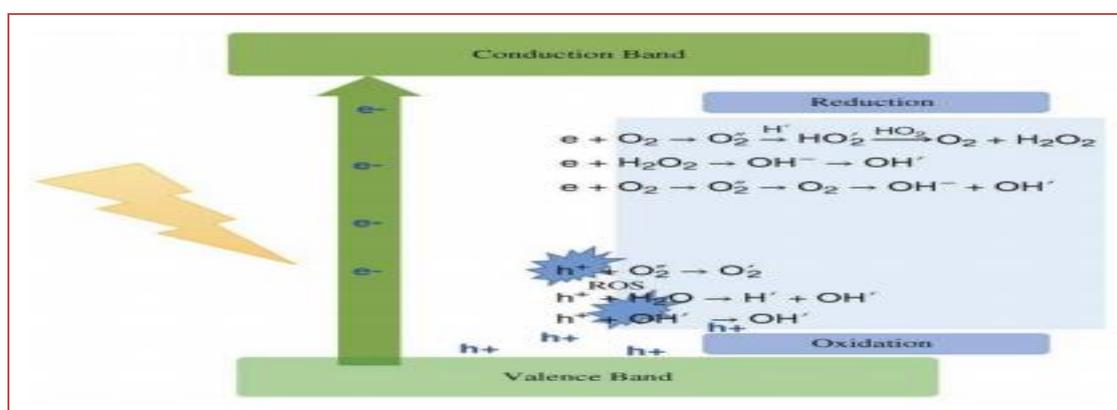
## Chapitre IV : Dégradation catalytique d'un colorant "Bleu méthylène"

<b>Procédés biologiques</b>	Aérobie	Approprié aux colorants insolubles.	Spécifique à certains colorants. Décoloration variable.
	Anaérobie	Décolore la plupart des colorants par mécanisme de réduction .	Produit dégradation inconnue. Beaucoup de produit toxiques non dégradables.

### I.5.1. Procédés d'Oxydation Avancées (POA) :

Une technique de traitement adaptée aux colorant doit, avant tout, dégrader les molécules jusqu'à complète minéralisation afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux et plus particulièrement empêcher la formation produit cancérogènes. Cee dernières années, plusieurs méthodes ont presque le même principe d'efficacité définie en un terme, à savoir « Procédés d'oxydation avancées» par la première fois en 1987 par Glaze [16] Le POA sont basés sur la génération in situ d'un oxydant radicalaire très fort qui est la radicalaire hydroxyle [17]. Ce dernier peut être produit par différentes procédés peut être classé en quatre catégories principale [18] :

- 1) Les procédés d'oxydation chimique en phase homogène\_: Ce sont des procédés chimiques ou photochimiques qui utilisent soit les ions Fe (II) (procédé Fenton,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) soit le peroxyde d'hydrogène ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ) pour activer le peroxyde d'hydrogène.
- 2) Les procédés photocatalytiques : Il y'a deux type :
  - ✚ La photocatalyse hétérogène : une source lumineuse induit des réactions photochimiques à la surface du photo catalyseur semi-conducteur tel que  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ .
  - ✚ La photolyse homogène UV : cette technique se base sur la photolyse UV de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et/ou  $\text{O}_3$  en solution homogène pour générer les radicaux  $\text{HO}^\cdot$  .

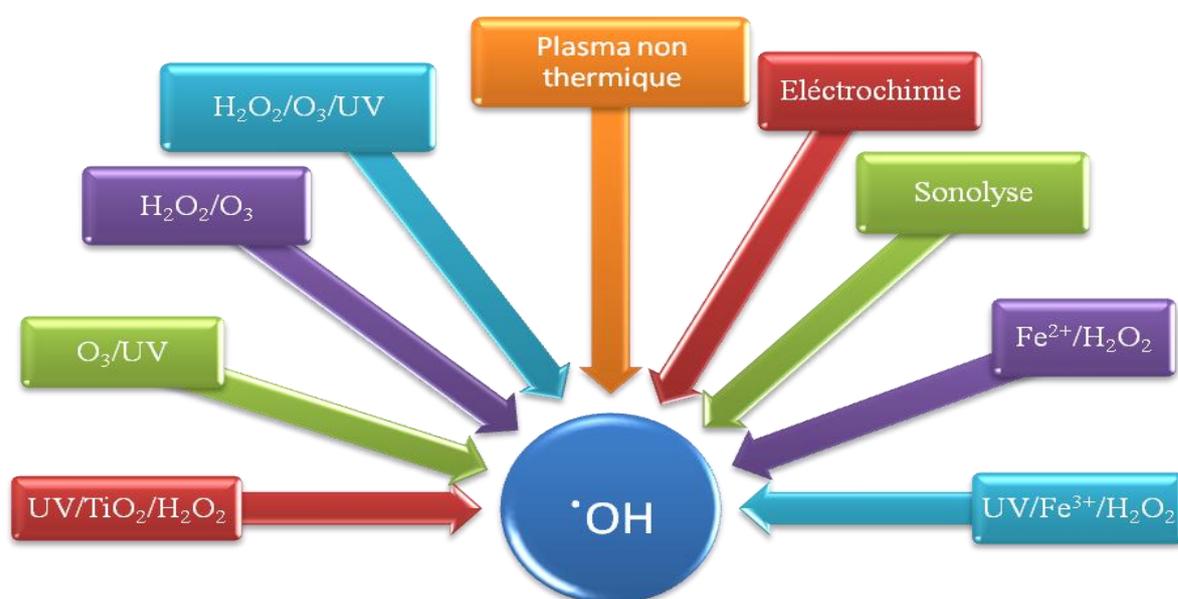


**Figure IV.3** : Mécanisme du processus photocatalytique comprenant des réactions Chimiques.

## Chapitre IV : Dégradation catalytique d'un colorant "Bleu méthylène"

- 3) Les procédés d'oxydation sono-chimique : ils sont basés sur l'irradiation sous vide et sonochimie (ultrason).
- 4) Les procédés d'oxydation électrochimique : les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie ou à partir du solvant aqueux.

L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température, ect.



**Figure IV.4** : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.

### I.5.1.1. Les avantages et les inconvénients de procédés de POA :

Pour cette technique plusieurs avantages dans le domaine du traitement et de la dégradation, nous en listons certains dans le tableau ce qui [18] :

**Tableau IV.2** : Les avantages de chaque procédé de POA.

Les procédés	Avantages
<b>O<sub>3</sub>/UV</b>	Oxydant puissant, Production relativement simple de radicaux libres,
<b>Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>)</b>	Oxydant puissant, décoloration rapide de la solution, minéralisation des colorants organiques.
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV</b>	Décoloration complète, source importante et directe de radicaux hydroxyles.
<b>TiO<sub>2</sub>/UV</b>	Installation simple, dégradation des colorants organiques efficace.
<b>Oxydation électrochimique</b>	Élimination efficace des composés organiques.

## Chapitre IV : Dégradation catalytique d'un colorant "Bleu méthylène"

Mais il a été constaté que la photocatalyse ou le processus de type Fenton présentent certains inconvénients qui limitent leur efficacité dans la dégradation des colorants [11]. Il s'agit notamment des problèmes suivants ; rendement quantique faible et la demande de lumière UV, Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction; tandis que le processus de type Fenton seul est souvent limité à travailler à des niveaux de pH faibles pour éviter la précipitation du catalyseur, De plus, Le processus électrochimique d'oxydation des colorants est un processus lent [19]. L'oxydation photochimique des colorants sous l'effet des rayons UV en présence d'agents oxydants (par exemple,  $H_2O_2$ ) et de catalyseurs ( $TiO_2$ ,  $TiO_2$  dopé) a été étudiée par plusieurs scientifiques [20], mais il s'agit également d'un processus lent et l'utilisation du rayonnement UV limite son application à grande échelle. Ainsi que La procédés sonochimie c'est un technique couteux, très sensibles aux caractéristiques [18].

### I.5.2. Dégradation par réductive :

La réduction est classiquement définie comme la combinaison d'hydrogène ou de tout autre élément électropositif avec un autre élément ou l'élimination de l'oxygène ou d'un électronégatif des composé chimique. Ce type de réaction est lent avec certain composants chimiques nécessitant une accélération, Sont généralement utilisé des catalyseurs qui joué un rôle de tunnel pour transformation rapide les électrons, Le catalyseur agit par sa surface. Il retient (Adsorbe) les réactifs sur sa surface, même si ceux-ci le frappent à grand vitesse. Ceci facilité grandement la mise en contact des espèces réactives.

La détérioration des colorants dérivée des nanoparticules offre plusieurs avantages, C'est une méthode simple et économique des colorants ne dépend pas la lumière, correspondant à une rapide réduction [11]. Plus tard, plusieurs nanoparticules de métal comme Ag, Au, Cu ont fait l'objet d'une attention particulière en raison de leur potentiel de dégradation de divers colorants tels que :

**Gosh et al. [19]** Ont étudié l'activité catalytique du SBA-15 chargé de nanoparticules de Cu vers la réduction de divers colorants, le catalyseur Cu/SBA-15(12,5%) montré une efficacité catalytique élevée pour la décoloration de colorants individuels et de mélanges de colorants en quelques minutes avec des valeurs élevées des constantes de vitesse de réaction.

Aussi **Gosh et al.[20]** Ont Utilise Ru/SBA-15(2,5% en poids) vers la réduction divers colorants en présence agent réducteur  $NaBH_4$ . Le nanocatalyseur a présenté une excellente activité catalytique et un recyclage pratique.

Ainsi que, **Hachemaoui et al. [21]** Ont utilisé des nanoparticules ultrafines Cu/SBA-3 comme catalyseur ont été obtenues par de la silice mésoporeuse SBA-15 fonctionnalisée par de la triamine pour réduction catalytique des colorant cationique et anionique. Les résultats ont montré que le matériau contenant une teneur plus élevée et des tailles plus fines de CuNPs était le meilleur catalyseur (Cu/SBA-3) pour la réduction du colorant BM. Ce catalyseur a

## Chapitre IV : Dégradation catalytique d'un colorant "Bleu méthylène"

montré une conversion complète du BM en Leuco-BM en un temps de réaction qui ne dépasse pas 3 minute. L'application du catalyseur Cu/SBA-3 pour la réduction du colorant OG dans un système simple et binaire (OG + BM) a montré des résultats encourageants avec une sélectivité via le colorant BM.

**Vandarkuzhali et al. [22]** Ont synthétisé de nanoparticules d'Ag (NP) incorporées sur un support de silice mésoporeuse SBA-15 (Ag/NH<sub>2</sub>-SBA-15) à fonction amine. L'activité catalytique Ag/NH<sub>2</sub>-SBA-15 a été étudiée sur la dégradation de divers colorants tels que le rouge de phénol (PR), le rose Bengale (RB), Le vert de malachite (MG), le bleu de méthylène (MB), le bleu de bromophénol (BPB), la rhodamine dérivés (Rh 6 G, Rh B) et rouge Congo (CR) en présence de NaBH<sub>4</sub>. Une efficacité de dégradation d'environ 90 % a entraîné un temps de réaction de 6 minutes en présence d'un catalyseur avec la constante de vitesse pour la réduction est de l'ordre Ag/NH<sub>2</sub>-SBA-15 ( $3,34 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

**Mohan et al. [23]** ont développé un catalyseur nanohybride (AgNPs-SBA-15-PMAA). Le catalyseur au pH s'est avéré être un bon catalyseur pour la réduction de divers colorants anioniques et cationiques séparément ou en mélange dans une solution aqueuse à faible pH. De plus, le système catalytique AgNPs-SBA-15-PMAA a montré une réduction plus rapide et plus efficace de divers colorants organiques à une vitesse de 1,5 km/s.

**Miah et al. [24]** Ont préparé un nanoparticule Au/SBA-15 pour faire test réductrice des divers colorants. Les résultats sont présentés dans un tableau suivant :

**Tableau IV.3 :** Effet de catalyseur Au/SBA-15 dans réduction des colorants BM, MO et RC.

Concentration de colorant (10 <sup>-6</sup> M)/30ml	Catalyseur (g/l)	NaBH <sub>4</sub>	Temps de réaction	Efficacité %
BM (48,14)	0,13	0,2M.2ml	45 s	100
MO (61,10)	0,13	// //	150 s	99
RC (28,21)	0,13	// //	120 s	99

### I.5.2.1.Mécanisme dégradation catalytique :

C'est un phénomène communément admis que, lorsque les nanoparticules métalliques sont utilisées comme catalyseur pour la réduction des colorants en présence de NaBH<sub>4</sub>, la

## Chapitre IV : Dégradation catalytique d'un colorant "Bleu méthylène"

réduction se produit via le relais des électrons du  $\text{BH}_4^-$  donneur vers l'accepteur (colorants) [19]. Dans la première étape du processus, le  $\text{BH}_4^-$  et le colorant diffusent de la solution aqueuse vers la surface de la nanoparticule métallique. Ensuite, les atomes d'hydrogène, qui sont formés à partir de  $\text{BH}_4^-$ , après le transfert d'électrons à la nanoparticule métallique, attaquent les molécules de colorant. Cette réaction conduit à la production d'une forme réduite du colorant qui est généralement incolore [25, 26, 27]. Deng et al, [18] ont proposé que, les nanoparticules de métal jouent un rôle critique dans le stockage des électrons après le transfert des électrons de l'hydrure. Les nanoparticules métalliques chargées négativement agissent comme des nano-électrodes avec un potentiel négatif.

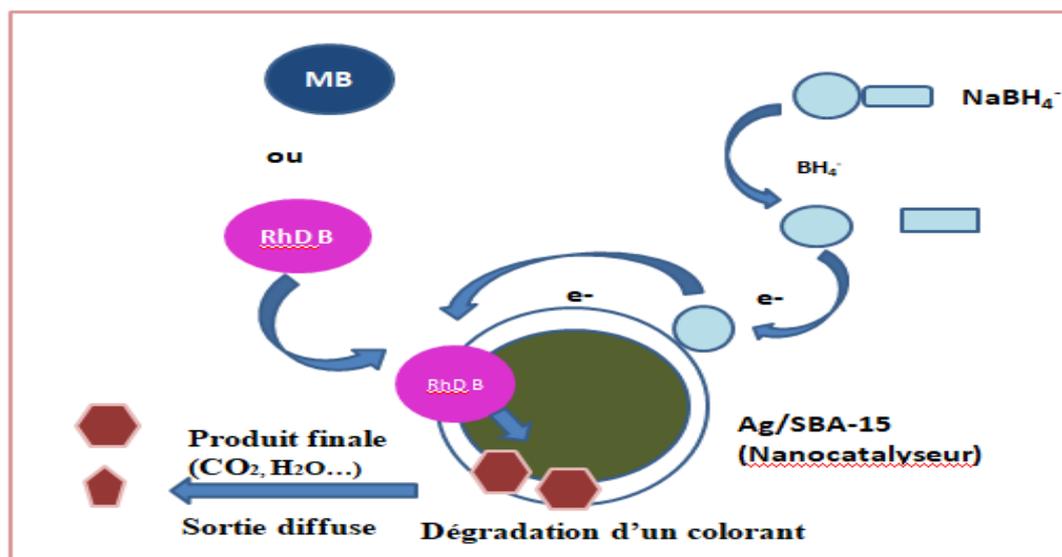


Figure IV.5 : Illustration schématique du mécanisme plausible de réduction des colorants en présence de nanocatalyseur utilisant  $\text{NaBH}_4$  comme agent réducteur.

## II. PARTIE EXPERIMENTALE :

Du côté expérimentale, nous avons fait la dégradation d'un colorant, On utilise les nanoparticules comme catalyseur et utilise UV-vis pour examiner l'activité catalytique des Ag/SBA-15.

Le matériau synthétisé a été utilisé comme catalyseur dans la dégradation réductive catalytique hétérogène du MB en présence de  $\text{NaBH}_4$ .

### 1. Test catalytique pour la dégradation réductive des colorants:

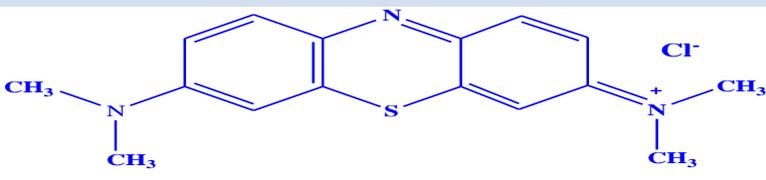
#### 1.1. Le choix de colorant Bleu méthylène :

Le bleu de méthylène est le colorant cationique le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, laine et la soie, [28, 29] il existe comme une poudre bleu foncé sous plusieurs formes hydratés: monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté [30], le plus courant c'est le trihydraté. Il est également utilisé comme colorant pour les coupes de tissus histologiques et comme photo-sensibilisateur sur les semi-conducteurs, etc. [31]. Le MB est toxique et peut provoquer des irritations, des problèmes allergiques, des vomissements, des diarrhées, des nausées et perturber le système respiratoire en cas d'inhalation ou d'ingestion

## Chapitre IV : Dégradation catalytique d'un colorant "Bleu méthylène"

[32, 33]. Et parce que c'est colorant difficile à décomposer, Il a été utilisé comme exemple dans l'étude de la dégradation.

Tableau IV.4 : Propriétés physico-chimiques de BM.

Dénomination	Bleu méthylène ou chlorure tétraméthylthionine
Application chimique	Chlorure de 3,7-bis(diméthylamino) phénothiazin-5-ium
Famille	Colorant basique
Formule brute	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> ClS
Mass molaire (g/mol)	319,85
Solubilité	Elevée dans l'eau (50g.l <sup>-1</sup> pour l'éthanol à 20°C)
Température de fusion	Décompose à 180°C
$\lambda_{\max}$ (nm)	665
Structure	

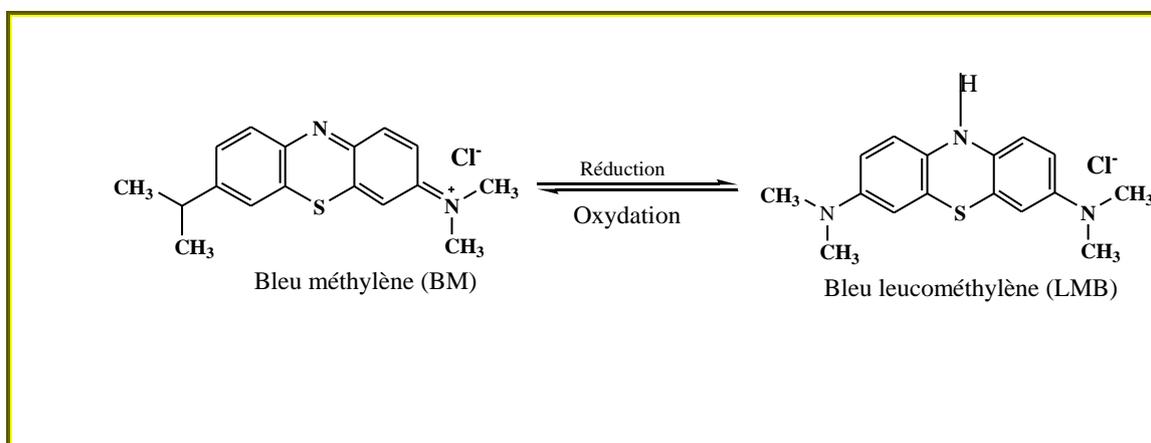
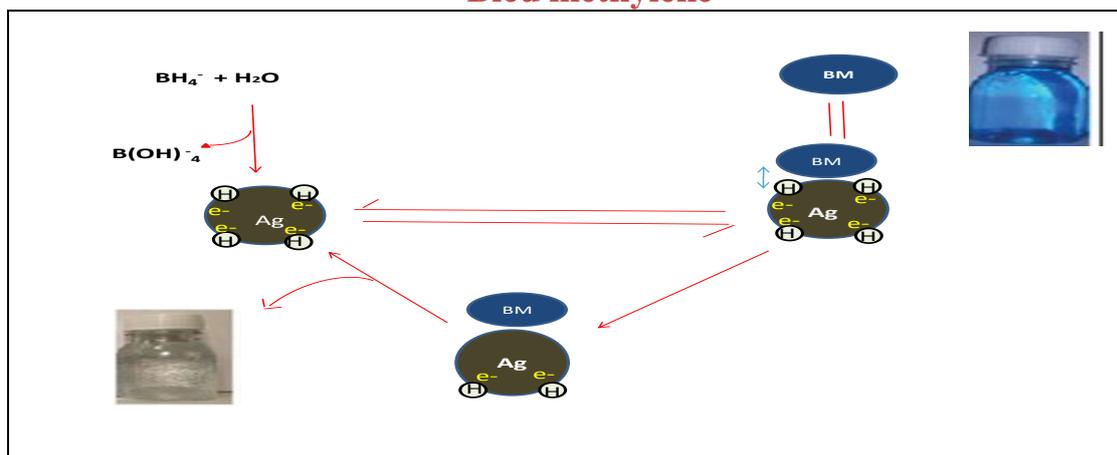


Figure IV.6 : Réaction de dégradation de bleu méthylène a présence catalyseur, réducteur NaBH<sub>4</sub>.

## Chapitre IV : Dégradation catalytique d'un colorant "Bleu méthylène"



**Figure IV.7** : mécanisme de dégradation catalytique de bleu méthylène.

### 1.2. Mode opératoire :

**Tableau IV.5:** Mode opératoire pour faire test catalytique pour dégradation colorant.

Mode Opératoire	
<b>Réactifs utilisé</b>	Bleu méthylène, sodium borohydrure NaBH <sub>4</sub> (37,83 g/mol), eau distillé, catalyseur Ag/SBA-15.
<b>Matérielles</b>	des Béchers, tubes de quartz standard, Précis de la balance, chronomètre
<b>Appareillage</b>	spectrophotomètre UV-Vis

A température ambiante et à la pression atmosphérique. Nous avons préparé la solution de bleu méthylène des différentes concentrations ( $10^{-5}$  M,  $5.10^{-5}$ M,  $8.10^{-4}$ M) et préparé solution NaBH<sub>4</sub> ( $10^{-1}$ M)

Dans chaque bécher, nous avons mélangé 4 ml de BM avec 2ml de NaBH<sub>4</sub> et 8mg Ag/SBA-15. Les réactions de contrôle ont été également sans NaBH<sub>4</sub> Ainsi que Utilise  $\frac{1}{2}$  NaBH<sub>4</sub> dans un milieu réactionnel.

Un test a été effectué dans les béchers enregistrée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis pour examiner l'activité catalytique des Ag/SBA-15 Nous avons déterminé la valeur de  $\lambda_{max}$  pour les colorants BM à 665nm pour les calibrations.

Les solutions de test ont été préparées en plaçant 1mL dans des cuvettes la solution a été instantanément soumise aux mesures UV-vis ; ensuite, l'absorbance de la solution a été mesurée in situ toutes les minutes dans le laboratoire (30min, 60min, 90min, 120min). les solutions a été mesurée in situ toutes les minutes dans la gamme de longueur d'onde de 450-750 nm pour détecter les changements progressifs dans la réaction. La réaction catalysée a été suivie en mesurant la chute de l'absorbance (Abs) en fonction du temps à 664nm pour le colorant BM et la dégradation réductive des colorants a été calculée comme suit :

## Chapitre IV : Dégradation catalytique d'un colorant "Bleu méthylène"

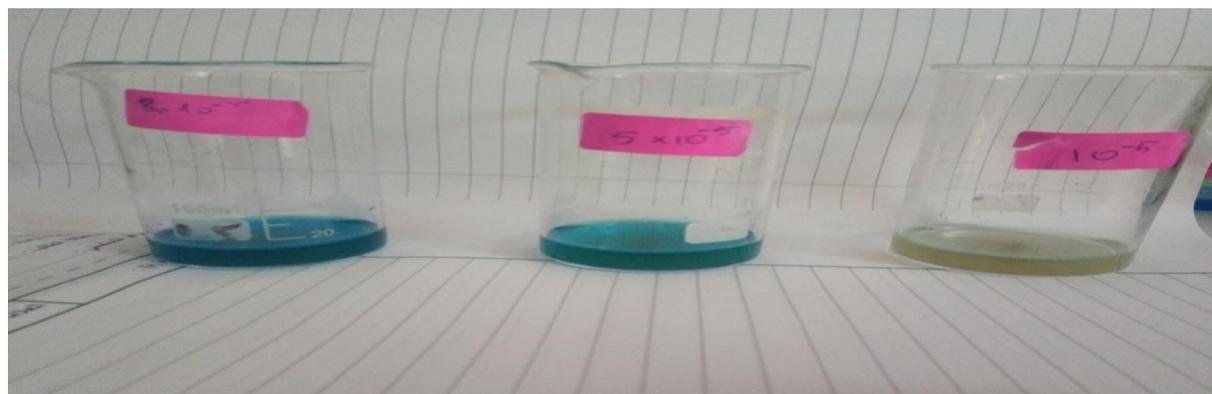
$$\text{Dégradation (\%)} = \left( \frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) * 100 \quad \text{Équation 1}$$

$A_0$  est l'absorbance au temps zéro,  $A_t$  est l'absorbance en fonction de temps.

### 2. Résultats et discussion :

Nous remarquons le changement de couleur bleu foncé à une couleur claire transparente ou transparent après une courte période de temps en présence de catalyseur Ag/SBA-15 dans chaque concentration par rapport à son absence de catalyseur.

Avec l'aide de tests de UV-Vis, Les spectres d'adsorption était à 665nm pour un colorant en présence du catalyseur (efficacité élevée en présence Ag/SBA-15), Et en l'absence du catalyseur, L'adsorption était lente, C'est-à-dire que le taux d'efficacité était inférieur au premier test, et nous avons également remarqué lors de l'utilisation de ½ quantité d'agent réducteur  $\text{NaBH}_4$  que L'efficacité 15% dans 5 min, IL a été prouvé le processus de réduction s'est avéré être accéléré en présence de catalyseur Ag/SBA-15 qui a montré une diminution rapide de l'intensité d'absorption de la solution BM solution. Les AgNPs aident au relais des électrons de  $\text{BH}_4^-$  (donneur) à BM (accepteur). Les ions  $\text{BH}_4^-$  sont nucléophiles, tandis que le BM est de nature électrophile par rapport a catalyseur, où les catalyseurs acceptent les électrons des ions  $\text{BH}_4^-$  et les transmettent au BM.

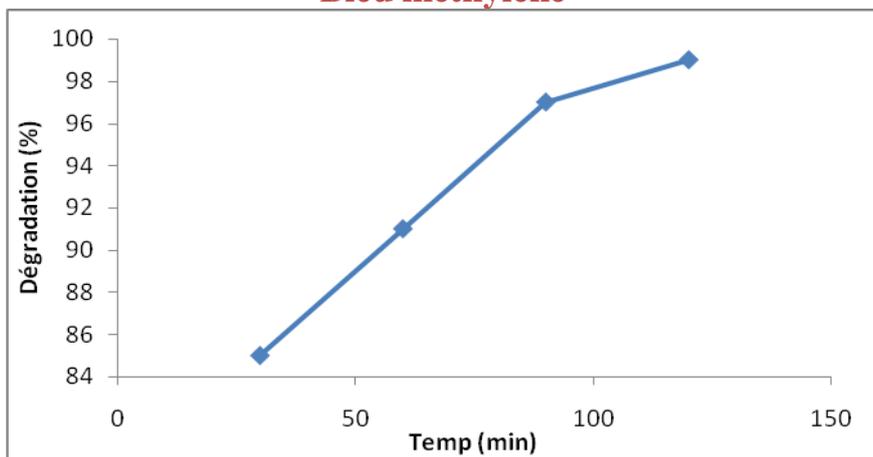


**Figure IV.8 :** Représente la détérioration de bleu méthylène Différents concentration en présences demi-quantité de  $\text{NaBH}_4$  et catalyseur Ag/SBA-15.

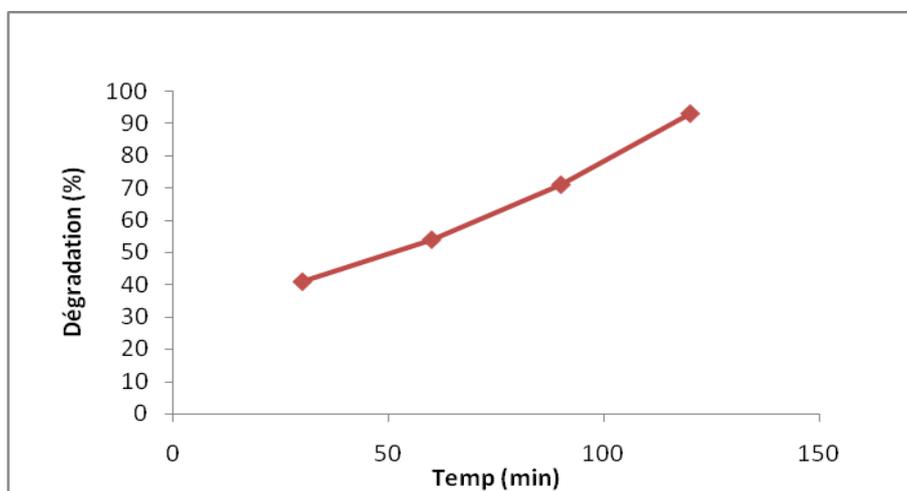
**Tableau IV.6 :** Efficacité dégradation de bleu méthylène en présence de  $\text{NaBH}_4$  et Catalyseur Ag/SBA-15.

Temps (min)		30	60	90	120
Dégradation (%)	[BM]= $5 \cdot 10^{-5}$	54	69	80	97
	[BM]= $8 \cdot 10^{-4}$	41	54	71	93
	[BM]= $10^{-5}$	85	91	97	99

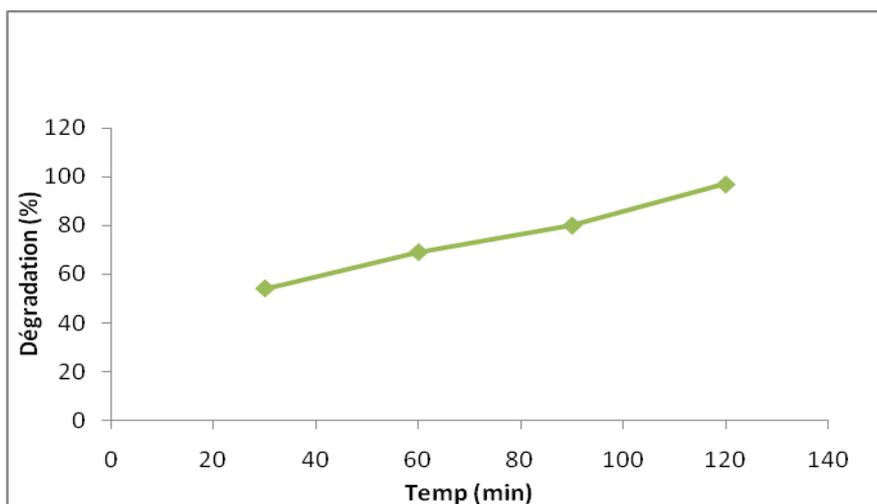
## Chapitre IV : Dégradation catalytique d'un colorant "Bleu méthylène"



**Figure IV.9:** Efficacité de dégradation de colorant bleu méthylène de concentration  $10^{-5}M$  en présence  $NaBH_4$  (1 M) et Ag/SBA-15.



**Figure IV.10:** Efficacité de dégradation de colorant bleu méthylène de concentration  $8.10^{-4}M$  en présence  $NaBH_4$  (1 M) et Ag/SBA-15.



**Figure IV.11:** Efficacité de dégradation de colorant bleu méthylène de concentration  $5.10^{-5}M$  en présence  $NaBH_4$  (1 M) et Ag/SBA-15.

## Chapitre IV : Dégradation catalytique d'un colorant "Bleu méthylène"

### **III. Conclusion :**

Après cette étude, nous avons conclu qu'il existe plusieurs méthodes de dégrader des colorants efficaces et moins coûteuses, où nous avons utilisé le catalyseur Ag/SBA-15 et suivi leur activité par UV-Vis, ce qui a donné des résultats très satisfaisants par rapport à l'absence du catalyseur.

Le matériau synthétisé a été utilisé comme catalyseur dans la dégradation réductive catalytique hétérogène du BM en présence de  $\text{NaBH}_4$ . L'effet de différents paramètres opérationnels a été optimisé et les meilleurs résultats ont été obtenus.

## Chapitre IV : Dégradation catalytique d'un colorant "Bleu méthylène"

### REFERENCES

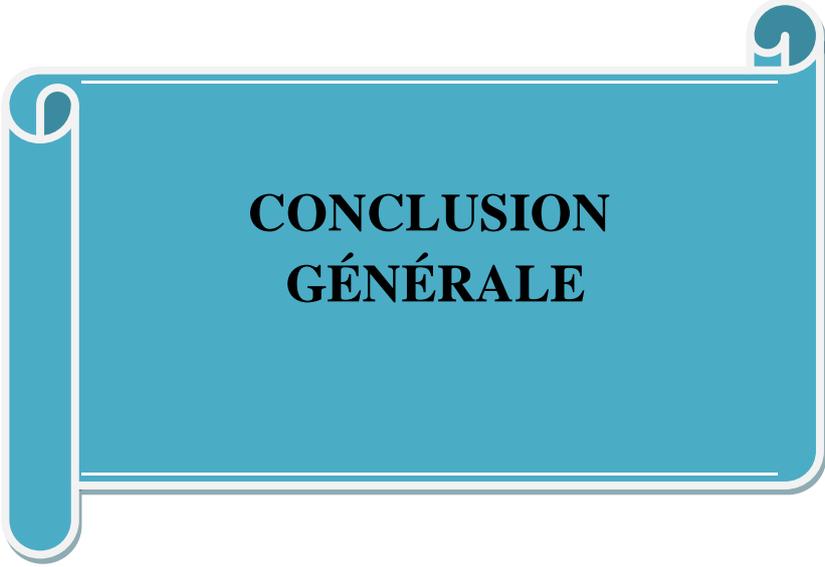
- [1] Daneshvar, N.; Salari, D.; Khataee, A., Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2003**, *157* (1), 111-116.
- [2] Yagub, M. T.; Sen, T. K.; Afroze, S.; Ang, H. M., Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in colloid and interface science* **2014**, *209*, 172-184.
- [3] Mansour, H.; Boughzala, O.; Barillier, D.; Chekir-Ghedira, L.; Mosrati, R., Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* **2011**, *24* (3), 209-238.
- [4] Bedin, K. C.; Martins, A. C.; Cazetta, A. L.; Pezoti, O.; Almeida, V. C., KOH-activated carbon prepared from sucrose spherical carbon: Adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for Methylene Blue removal. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *286*, 476-484.
- [5] Hunger, K., Industrial dyes: chemistry, properties, applications. **2007**.
- [6] Bakar, N. H. H. A.; Khudri, N. A. M. In *Degradation of dyes (methylene blue) using natural rubber incorporated with silver nanoparticles in water treatment tank*, AIP Conference Proceedings, AIP Publishing LLC: 2018; p 020279.
- [7] Eren, E.; Afsin, B.; Onal, Y., Removal of lead ions by acid activated and manganese oxide-coated bentonite. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *161* (2-3), 677-685.
- [8] Manna, S.; Roy, D.; Saha, P.; Gopakumar, D.; Thomas, S., Rapid methylene blue adsorption using modified lignocellulosic materials. *Process Safety and Environmental Protection* **2017**, *107*, 346-356.
- [9] Liu, L.; Gao, Z. Y.; Su, X. P.; Chen, X.; Jiang, L.; Yao, J. M., Adsorption removal of dyes from single and binary solutions using a cellulose-based bioadsorbent. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2015**, *3* (3), 432-442.
- [10] Manu, B.; Chaudhari, S., Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes. *Bioresource Technology* **2002**, *82* (3), 225-231.
- [11] Pandey, S.; Do, J. Y.; Kim, J.; Kang, M., Fast and highly efficient catalytic degradation of dyes using  $\kappa$ -carrageenan stabilized silver nanoparticles nanocatalyst. *Carbohydrate polymers* **2020**, *230*, 115597.
- [12] Tang, W. Z.; An, H., UV/TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions. *Chemosphere* **1995**, *31* (9), 4157-4170.
- [13] Bhakya, S.; Muthukrishnan, S.; Sukumaran, M.; Muthukumar, M.; Kumar, S. T.; Rao, M., Catalytic degradation of organic dyes using synthesized silver nanoparticles: a green approach. *Journal of Bioremediation & Biodegradation* **2015**, *6* (5), 1.

## Chapitre IV : Dégradation catalytique d'un colorant "Bleu méthylène"

- [14] Nie, L.; Duan, B.; Lu, A.; Zhang, L., Pd/TiO<sub>2</sub>@ carbon microspheres derived from chitin for highly efficient photocatalytic degradation of volatile organic compounds. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2018**, 7 (1), 1658-1666.
- [15] Liu, G.; Zhao, J., Photocatalytic degradation of dye sulforhodamine B: a comparative study of photocatalysis with photosensitization. *New Journal of Chemistry* **2000**, 24 (6), 411-417.
- [16] Andrezzi, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R., Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* **1999**, 53 (1), 51-59.
- [17] Glaze, W. H.; Kang, J.-W.; Chapin, D. H., The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **1987**.
- [18] Zaviska, F.; Drogui, P.; Mercier, G.; Blais, J.-F., Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* **2009**, 22 (4), 535-564.
- [19] Ghosh, B. K.; Hazra, S.; Naik, B.; Ghosh, N. N., Preparation of Cu nanoparticle loaded SBA-15 and their excellent catalytic activity in reduction of variety of dyes. *Powder technology* **2015**, 269, 371-378.
- [20] Ghosh, B. K.; Hazra, S.; Naik, B.; Ghosh, N. N., Preparation of Ru nanocatalysts supported on SBA-15 and their excellent catalytic activity towards decolorization of various dyes. *Journal of nanoscience and nanotechnology* **2015**, 15 (9), 6516-6523.
- [21] Hachemaoui, M.; Boukoussa, B.; Ismail, I.; Mokhtar, A.; Taha, I.; Iqbal, J.; Hacini, S.; Bengueddach, A.; Hamacha, R., CuNPs-loaded amines-functionalized-SBA-15 as effective catalysts for catalytic reduction of cationic and anionic dyes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2021**, 623, 126729.
- [22] Vandarkuzhali, S. A. A.; Pachamuthu, M.; Srinivasan, V.; Mohamed, S. K.; Abd-Rabboh, H. S.; Hamdy, M. S.; Balamurugan, V., Efficient reduction of dyes to leuco form over silver nanoparticles on functionalised SBA-15 and aminoclay. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **2020**, 1-14.
- [23] Mohan, A.; Rout, L.; Thomas, A. M.; Nagappan, S.; Parambadath, S.; Park, S. S.; Ha, C.-S., Silver nanoparticles impregnated pH-responsive nanohybrid system for the catalytic reduction of dyes. *Microporous and mesoporous materials* **2020**, 303, 110260.
- [24] Miah, A. T.; Bharadwaj, S. K.; Saikia, P., Surfactant free synthesis of gold nanoparticles within meso-channels of non-functionalized SBA-15 for its promising catalytic activity. *Powder technology* **2017**, 315, 147-156.

## Chapitre IV : Dégradation catalytique d'un colorant "Bleu méthylène"

- [25] Riaz, N.; Chong, F. K.; Dutta, B. K.; Man, Z. B.; Khan, M. S.; Nurlaela, E., Photodegradation of Orange II under visible light using Cu–Ni/TiO<sub>2</sub>: Effect of calcination temperature. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *185*, 108-119.
- [26] Chang, Y.-C.; Chen, D.-H., Catalytic reduction of 4-nitrophenol by magnetically recoverable Au nanocatalyst. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *165* (1-3), 664-669.
- [27] Gupta, N.; Singh, H. P.; Sharma, R. K., Metal nanoparticles with high catalytic activity in degradation of methyl orange: an electron relay effect. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2011**, *335* (1-2), 248-252.
- [28] Deng, J.-P.; Shih, W.-C.; Mou, C.-Y., Electron transfer-induced hydrogenation of anthracene catalyzed by gold and silver nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111* (27), 9723-9728.
- [29] Yu, K. L.; Lee, X. J.; Ong, H. C.; Chen, W.-H.; Chang, J.-S.; Lin, C.-S.; Show, P. L.; Ling, T. C., Adsorptive removal of cationic methylene blue and anionic Congo red dyes using wet-torrefied microalgal biochar: Equilibrium, kinetic and mechanism modeling. *Environmental pollution* **2021**, *272*, 115986.
- [30] Islam, M. A.; Benhouria, A.; Asif, M.; Hameed, B., Methylene blue adsorption on factory-rejected tea activated carbon prepared by conjunction of hydrothermal carbonization and sodium hydroxide activation processes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2015**, *52*, 57-64.
- [31] Rager, T.; Geoffroy, A.; Hilfiker, R.; Storey, J. M., The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14* (22), 8074-8082.
- [32] Khan, I. A.; INAAM-UL-HASSAN, M.; Hussain, H.; Shah, S. M.; Yasin, T., Fabrication and characterization of amidoxime-functionalized silica decorated with copper: a catalytic assembly for rapid reduction of dyes. *Turkish Journal of Chemistry* **2021**, *45* (2), 410-419.
- [33] Cinar, M.; COŞKUN, Y. İ.; ÇİFTÇİ, T. D., Removal of five cationic dyes using a resin coated with nickel/nickel boride nanoparticles. *Turkish Journal of Chemistry* **2018**, *42* (2), 505-519.
- [34] Karaer, H.; Kaya, I., Synthesis, characterization of magnetic chitosan/active charcoal composite and using at the adsorption of methylene blue and reactive blue4. *Microporous and mesoporous materials* **2016**, *232*, 26-38.



**CONCLUSION  
GÉNÉRALE**

## Conclusion générale

### Conclusion générale :

Ce travail est divisé en deux volets :

1. Le premier volet concerne la préparation des matériaux mésoporeux à base d'argent. L'objectif principal de ce dernier est la préparation des catalyseurs à base d'argent.

- nanoparticules d'Argent supportées par un matériau mésoporeux de type SBA-15 appliqués à la réaction réduction des composé organique.
- La méthode qui été élaborée pour cette synthèse : synthèse par voie post-synthétique.

A l'aide des techniques de diffraction des rayons X, BET, et spectroscopie IR à transformation fourrier nous avons montré que :

- L'introduction de métal (Argent) n'entraîne pas des modifications structurales du matériau SBA15 et maintient la structure mésoscopique de ce dernier.

2. Le deuxième volet concerne l'application des matériaux préparés comme catalyseur pour faire un test catalytique pour la dégradation réductrice des colorants. Nous avons appliqué la dégradation du colorant bleu méthylène. Nous avons montré que :

Ces catalyseur exposé excellent activité catalytique. L'activité élevée faire Ag/SBA-15 un catalyseur attrayant pour la dégradation des colorants.

## الملخص:

في هذا العمل قدمنا لمحة عن المواد النانوية واستعمالاتها في مختلف المجالات ، في الجانب التطبيقي ، قمنا بتوليف مادة نانوية من نوع SBA-15 في الظروف الحمضية باستخدام كوبوليمير (Pluronic 123) كمصفوفة و تيتروكوسيلين (TEOS) كمصدر للسيليكا . هذه المادة تم حشو مسامها بمعادن انتقالية كالفضة بطريقة ما بعد التوليف لتعديل حجمها وسطحها ... المحفز الذي تم تحضيره تم متابعة خصائصه بعدة تقنيات كتقنية حيود الأشعة السينية ، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء و الإمتزاز-المتزاز النيتروجين.

النشاط التحفيزي لـ SBA-15 المحمل بالجسيمات النانوية Ag لتقليل الصبغة أزرق المثلين في وجود  $\text{NaBH}_4$  تفاعلات المحفز تم تعقيها باستخدام التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية لتحليل المساحة وحجم المسام.

أظهرت المحفزات نشاطا حافزا ممتازا للإزالة الصبغة في زمن قصير مقارنة بغيابه في الوسط التفاعلي .

نسبة الفعالية العالية وطريقة التحضير البسيطة تجعل من Ag/SBA-15 الخيار الأمثل لإزالة الأصبغة العضوية .

## كلمات مفتاحية:

المحفز، الأصباغ، أزرق المثلين، التحليل الطيفي ، Ag/SBA-15 ما بعد التوليف، SBA-15 مواد متوسطة المسام، الأشعة فوق البنفسجية

## Résumé :

Dans ce travail, nous avons donné un aperçu des matériaux mésoporeux et de leurs intérêts dans divers domaines. Dans l'aspect appliqué, Nous avons synthétisé les matériaux mésoporeux du type SBA-15, dans des conditions acides en utilisant le tribloc copolymère (Pluronic 123) comme matrice et le tétraéthoxysilane (TEOS) comme source de silice. Les hétéroatomes tels que l'Argent ont été incorporés par la voie post-synthèse à l'intérieure de la porosité des matériaux mésoporeux afin de modifier ces derniers de structure hexagonale et de surface spécifique. Les catalyseurs synthétisés ont été caractérisés par la poudre diffraction des rayons X (XRD), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), analyse de la surface d'adsorption-désorption de  $\text{N}_2$  et de la taille des pores, et analyse de la taille des particules.

Activité catalytique du SBA-15 chargé de nanoparticules d'Ag vers la réduction de colorant bleu de méthylène a été étudié en présence d'un de  $\text{NaBH}_4$ . Les réactions de catalyse ont été suivies en utilisant spectroscopie UV-vis.

Ces catalyseurs ont montré une excellente activité catalytique pour éliminer le colorant en peu de temps par rapport à son absence dans le milieu réactionnel.

La haute activité catalytique, la rentabilité et la simplicité de la méthodologie de préparation font d'Ag/SBA-15 un catalyseur attractif pour la décoloration des colorants organiques.

**Mots clés :** mésoporeux, SBA-15, Ag/SBA-15, post-synthèse, Catalyseur, dégradation colorant, Bleu méthylène, UV-Vis.

## **Abstract :**

In this work, we have given an Overview of mesoporous materials and their interests in various fields. In the applied aspect, we synthesized the mesoporous materials of the type SBA-15, under acidic conditions using triblock copolymer (Pluronic 123) as matrix and tetraethoxysilane (TEOS) as silica source. Heteroatoms such as Silver were incorporated by the post-synthesis route inside the porosity of the mesoporous materials in order to modify the latter with hexagonal structure and specific surface. The synthesized catalysts were characterized by powder X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), N<sub>2</sub> adsorption-desorption surface area and pore size analysis, and particle size analysis.

Catalytic activity of Ag nanoparticle-loaded SBA-15 towards methylene blue dye reduction were studied in the presence of NaBH<sub>4</sub>. The catalytic reactions were followed using UV-vis spectroscopy.

These catalysts showed excellent catalytic activity and easy recycling. The high catalytic activity, cost-effectiveness and simple preparation method make Ag/SBA-15 a catalyst of choice decolorization of organics dyes.

**Keywords:** mesoporous, SBA-15, Ag/SBA-15, post-synthesis, Catalyst, dye degradation, Methylene bleu, UV-Vis.