

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

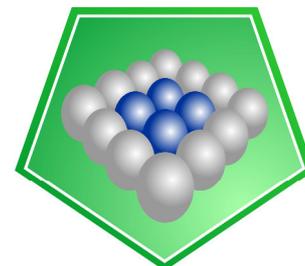
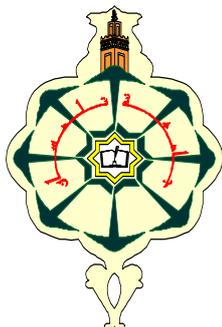
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE TLEMCEM

Faculté des Sciences

Département de chimie



LCSCO
Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique

MEMOIRE

Pour l'obtention du Diplôme

De **MASTER EN CHIMIE**

Option : **Catalyse et chimie verte**

Présenté par :

Nachet Souad

Sujet

**Synthèse de nanoparticules d'oxyde de Magnésium :
Application en oxydation en phase liquide**

Soutenu le 23/06/2015, devant le Jury composé de :

Président Monsieur Mouhamed Benabdallah. Maître de conférences à l'Université de Tlemcen

Encadreur Madame Karima Bendahou. Maître de conférences à l'Université de Tlemcen

Examineurs Madame Sumeya Merad. Professeur à l'Université de Tlemcen

Monsieur Abdrrahim Choukhou Braham. Professeur à l'université de Tlemcen

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

"رب أوزعني أن أشكر نعمتك التي أنعمت علي و علي والدي و
أن أعمل صالحا ترضاه و أدخلني برحمتك في عبادة الصالحين"

صدق الله العظيم

سورة النمل الآية 19

أهداء

الى والدتي الغالية ، تغمد الله روحها الطاهرة
الى قرّة عيني والدي العزيز و أمي الغالية زينب

الى كل عائلتي الغالية

الى أخوي خيرة و سفيان

الى هند و حنان و قطر الندى

الى كل صديقاتي

الى رفقتي الغالية في المخبر

الى الجميع

أهدي هذا العمل المتواضع

En préambule à ce mémoire, je souhaiterais adresser mes remerciements les plus sincères aux personnes qui m'ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire ainsi qu'à la réussite de cette formidable année universitaire.

Je tiens à remercier sincèrement Madame Bendahou Karima, Maître de conférence à l'Université de Tlemcen qui, en tant qu'encadreur, s'est toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'elle a bien voulu me consacrer et sans qui ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Radouane Bachir, Directeur du laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur Abdrrahim Choukchou Braham, responsable de Master de catalyse et chimie fine, et à Monsieur Arrar, Ex-Chef de département de Chimie à l'Université de Tlemcen, de m'avoir permis, de suivre cette formation.

Je tiens également à remercier vivement Madame Leila Cherif, Professeur à l'Université de Tlemcen de m'avoir accueilli dans son équipe.

J'exprime ma gratitude à Madame Sumya Merad, Professeur à l'Université de Tlemcen, et à Monsieur Benabdallah Mouhamed, Maître de conférences à l'université de Tlemcen pour avoir accepté de juger ce travail.

Je n'oublie pas toute l'équipe de laboratoire de Catalyse, et Chimie fine qui m'ont toujours soutenue et encouragée au cours de la réalisation de ce mémoire.

Merci à tous et à toutes.

Many thanks

Sommaire

Introduction générale : *Erreur ! Signet non défini.*

Chapitre I

Etude bibliographique

1.	<i>Aperçu général</i> :	<i>Erreur ! Signet non défini.</i>
1.1.	<i>L'approche ascendante (bottom-up)</i> :	<i>Erreur ! Signet non défini.</i>
2.	<i>Les matériaux poreux</i> :	<i>Erreur ! Signet non défini.</i>
3.	<i>Les matériaux mésoporeux</i> :	<i>Erreur ! Signet non défini.</i>
3.1.1.	<i>La famille M41S</i> :	<i>Erreur ! Signet non défini.</i>
3.1.2.	<i>Autres familles : HMS, MSU, SBA</i> :	<i>Erreur ! Signet non défini.</i>
3.1.2.1.	<i>Type SBA-15</i> :	<i>Erreur ! Signet non défini.</i>
3.1.2.2.	<i>Propriétés de surface des silices</i> :	<i>Erreur ! Signet non défini.</i>
3.1.2.3.	<i>Groupements chimiques présents en surface</i> :	<i>Erreur ! Signet non défini.</i>
3.1.2.4.	<i>Greffage post-synthèse d'un groupement métallique à la surface du pore</i> :	<i>Erreur ! Signet non défini.</i>
3.2.	<i>Les mésoporeux non siliciques</i> :	<i>Erreur ! Signet non défini.</i>
3.2.1.	<i>Les oxydes</i> :	<i>Erreur ! Signet non défini.</i>
3.2.1.1.	<i>Les oxydes de métaux de transition</i> :	<i>Erreur ! Signet non défini.</i>
3.2.1.2.	<i>Les alumines</i> :	<i>Erreur ! Signet non défini.</i>
3.2.2.	<i>Les métaux mésoporeux</i> :	<i>Erreur ! Signet non défini.</i>
3.2.3.	<i>Les carbones</i> :	<i>Erreur ! Signet non défini.</i>
3.2.4.	<i>Modes de synthèses des mésophases non siliciques</i> :	<i>Erreur ! Signet non défini.</i>
3.2.4.1.	<i>La calcination directe</i> :	<i>Erreur ! Signet non défini.</i>
3.2.4.3.	<i>La réplique rigide (Hard template)</i> :	<i>Erreur ! Signet non défini.</i>
4.	<i>L'oxyde de Magnésium</i> :	<i>Erreur ! Signet non défini.</i>
4.1.	<i>L'oxyde de Magnésium mésoporeux</i> :	<i>Erreur ! Signet non défini.</i>
	<i>Références bibliographiques</i> :	<i>Erreur ! Signet non défini.</i>

Chapitre II

Techniques expérimentales

1.	<i>Synthèse de nanoparticules d'oxyde de Magnésium</i> :.....	Erreur ! Signet non défini.
1.1.	<i>Synthèse du SBA-15</i> :.....	Erreur ! Signet non défini.
1.2.	<i>Synthèse de MgO/SBA-15_n par Post-synthèse</i> :.....	Erreur ! Signet non défini.
1.3.	<i>Synthèse directe de MgO-SBA-15_n avec ajustement de pH</i> :.....	Erreur ! Signet non défini.
1.4.	<i>Synthèse directe de MgO-SBA-15_n</i> :.....	Erreur ! Signet non défini.
2.	<i>Techniques expérimentales</i> :.....	Erreur ! Signet non défini.
2.1.	<i>Adsorption/désorption d'azote</i> :.....	Erreur ! Signet non défini.
2.2.	<i>Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier</i> :.....	Erreur ! Signet non défini.
2.3.	<i>Chromatographie en phase gazeuse (CPG)</i> :.....	Erreur ! Signet non défini.
2.4.	<i>Dosage iodométrique</i> :.....	Erreur ! Signet non défini.
	<i>Références bibliographiques</i> :.....	Erreur ! Signet non défini.

Chapitre III

Résultats et discussion

1.	<i>Caractérisation des matériaux MgO-SBA-15 synthétisés en milieu faiblement acide</i> :	Erreur ! Signet non défini.
1.1.	<i>Etude par adsorption d'azote</i> :.....	Erreur ! Signet non défini.
1.1.	<i>Etude par IR à transformée de Fourier</i> :.....	Erreur ! Signet non défini.
2.	<i>Caractérisation des matériaux MgO-SBA-15_n synthétisés en milieu acide</i> : ...	Erreur ! Signet non défini.
2.1.	<i>Etude par adsorption d'azote</i> :.....	Erreur ! Signet non défini.
2.2.	<i>Etude par IR à transformée de Fourier</i> :.....	Erreur ! Signet non défini.
3.	<i>Caractérisation des matériaux MgO/SBA-15_n synthétisés par post-synthèse</i> :	Erreur ! Signet non défini.
3.1.	<i>Etude par adsorption d'azote</i> :.....	Erreur ! Signet non défini.
3.2.	<i>Etude par IR à transformée de Fourier</i> :.....	Erreur ! Signet non défini.
4.	<i>Caractérisation des matériaux MgO/SBA-15-(1,2)</i> :.....	Erreur ! Signet non défini.
4.1.	<i>Etude par adsorption d'azote</i> :.....	Erreur ! Signet non défini.
4.2.	<i>Etude par IR à transformée de Fourier</i> :.....	Erreur ! Signet non défini.
5.	<i>Oxydation du cyclohexane sur les catalyseurs mésoporeux incorporés au MgO</i> :.....	Erreur ! Signet non défini.
6.	<i>Dosage iodométrique</i> :.....	Erreur ! Signet non défini.
	<i>Références bibliographiques</i> :.....	Erreur ! Signet non défini.
	<i>Conclusion générale</i>	Erreur ! Signet non défini.

Introduction générale

L'intérêt scientifique et commercial que représente les nanomatériaux aujourd'hui illustrent l'énorme défi lancé en 1959 par le prix Nobel du physicien Richard Feynman : « il y a plein de place en bas de l'échelle... lorsque nous aurons quelques contrôles sur l'arrangement des atomes à une petite échelle, nous découvrirons que la matière possède des propriétés énormément plus étendue et qu'avec nous pourrons réaliser beaucoup plus de choses ». C'est en 1985, avec la découverte des nanoparticules de carbone que le terme « nanoparticules » est né.

En plus de la curiosité, la recherche focalisée sur ces matériaux est due à la fascination intellectuelle que présentent leurs structures, la particularité de ces matériaux est qu'ils présentent une amélioration simultanée des propriétés physiques et mécaniques, par comparaison à celles du matériau massif.

Un grand intérêt a été porté par notre équipe au matériau mésostructuré du type SBA-15. L'équipe a consacré son effort à élaborer la synthèse et la modification de ce matériau, en donnant lieu à des nouvelles perspectives intéressantes pour la poursuite de ces travaux dans des domaines plus appliqués. Notre objectif vise de modifier le matériau SBA-15 par incorporation des nanoparticules de l'oxyde de Magnésium via différentes stratégies : synthèse directe : avec et sans ajustement du pH et par greffage post synthétique, et appliquer ces catalyseurs en oxydation de cyclohexane en phase liquide.

Cet objectif justifie la démarche que nous avons suivie: Dans le premier chapitre, nous allons découvrir le nanomonde, par les phénomènes mis en jeu, les matériaux mésostructurés et leurs comportements, toutes fois en exploitant l'oxyde de Magnésium mésoporeux dans la littérature.

Le deuxième chapitre concernera la synthèse des nanoparticules de l'oxyde de Magnésium par différentes stratégies suivi d'un aperçu sur les techniques expérimentales utilisées.

Enfin, le troisième chapitre développera les caractérisations des catalyseurs synthétisés et leur application en l'oxydation de cyclohexane en phase liquide.

Chapitre I

Etude bibliographique

1. Aperçu général :

Dans le domaine des nanomètres, le matériau n'est constitué que d'agrégats d'atomes ou de molécules. Du fait des dimensions caractéristiques mises en jeu, il apparaît ainsi de nouveaux comportements physico-chimiques de la matière qui sortent des modèles « classiques » du monde macroscopique : Un abaissement du point de fusion¹ une dureté exceptionnelle^{2,3}, des propriétés magnétiques^{4,5} catalytiques⁶ et optiques⁷ originales sont couramment observés.

o Comment ???

A l'échelle nanométrique, la matière se comporte différemment due à la mécanique quantique :

1. l'augmentation de la contribution des atomes de surface aux propriétés du matériau⁸: les réactions sont amplifiées due à la plus grande surface des particules → L'or devient réactif (catalyseur)!

2. La force de van-der-Waals vaincre la gravité : Les nano-objets collent facilement ensemble « sticky fingers » : les geckos adhèrent grâce à de fins poils qui s'approcher à quelques nanomètres formant la base d'une liaison de van-der-Waals.

De ce fait, la réduction de taille d'un objet à l'échelle de quelques nanomètres se traduit par de fortes modifications de ses propriétés qui dépendent alors de sa taille, de sa forme, de sa structure et de son environnement. Il est alors apparu dans la littérature scientifique plusieurs sous-champs spécifiques qui étudient ces nouveaux phénomènes : la nanobiologie, les nanomatériaux, la nanoélectronique....

Depuis ces dernières décennies, de nombreuses techniques ont été développées pour synthétiser des matériaux nanostructurés, pour ce faire, il existe deux types d'approche :

L'une est fondée sur une vision descendante « top-down » (voie physique) : qui consiste à partir d'un matériau massif (d'une taille supérieure au micromètre) et de réduire au fur et à mesure la taille ; et l'autre une vision ascendante « bottom-up » (voie chimique) : se caractérise par des processus qui, à partir des briques élémentaire, construisent des objets souvent par auto-assemblage. Dans notre étude on s'intéressera seulement à l'approche ascendante.

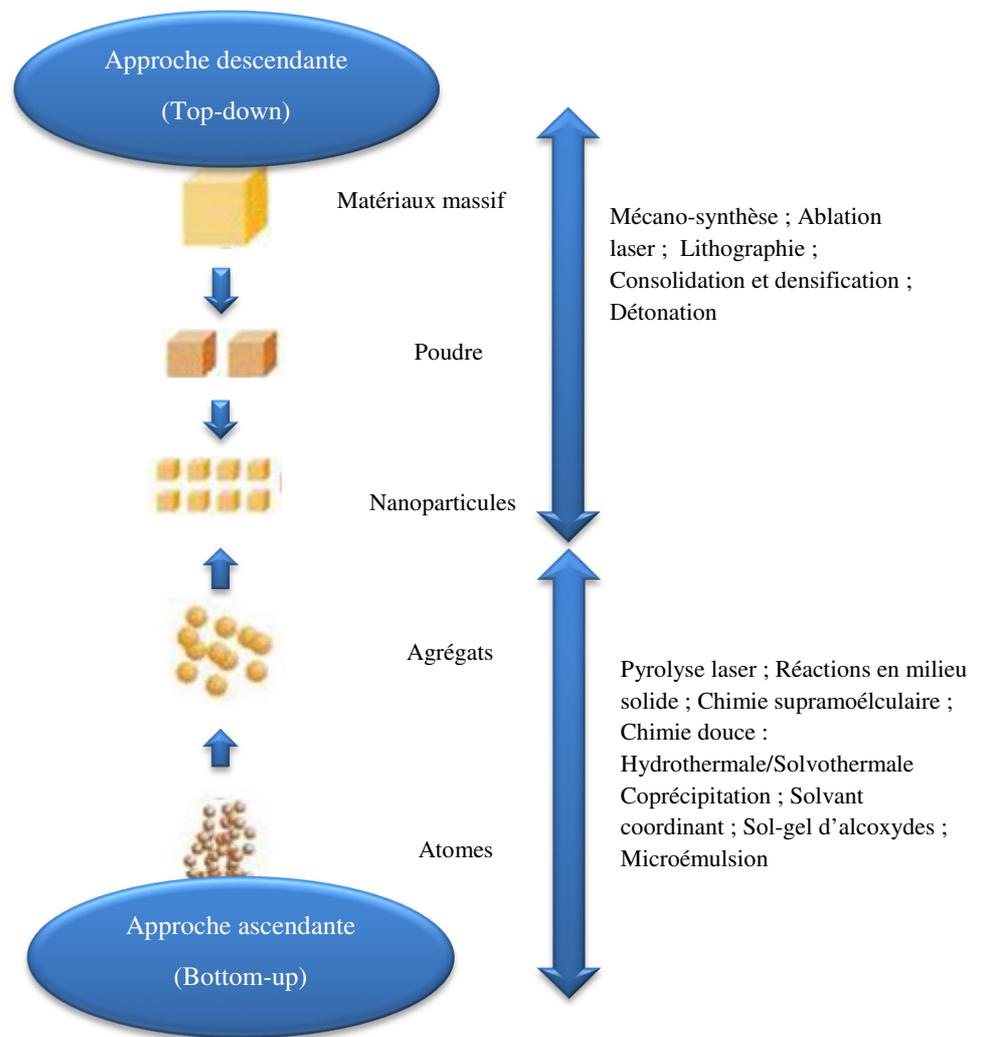


Figure I.1 : les deux approches d'élaboration des matériaux nanostructurés.⁹

1.1. L'approche ascendante (bottom-up) :

C'est une voie chimique de synthèse de nanomatériaux. Elle exploite les propriétés physico-chimiques des entités élémentaires qui constituent le nanomatériau et qui peuvent s'auto-organiser dans un milieu donné ou sur une surface.

Cette chimie douce¹⁰, met en œuvre des procédés sol-gel, basés sur la condensation à température ambiante ou moyenne de précurseurs moléculaires en solution. Ils s'opposent aux méthodes traditionnelles de chimie du solide qui mettent en jeu des réactions à haute température. Les principaux avantages de ce type dans le contrôle des étapes de germination et de croissance des particules obtenues. Elle permet ainsi de préparer des matériaux " taillés sur mesure" par rapport aux applications visées pour eux (film, mousse, poudre, monolithe...).

2. Les matériaux poreux :

Selon la définition de l'IUPAC¹¹, les matériaux poreux sont classés en trois types : selon le diamètre d'ouvertures des pores : microporeux (en dessous de 2 nm), mésoporeux (2-50 nm) et macroporeux (excédant 50 nm) . Comme les zéolithes, étant les solides microporeux riches en potentiel dans les domaines : catalyse acide (craquage catalytique, reformage ...), et en dépollution (tamis moléculaires), présentent un principal inconvénient qui est la limitation diffusionnelle due à leur faible taille d'ouverture de pores, qui entraîne aussi le blocage des pores; de nombreux chercheurs ont donc porté leur attention sur la synthèse de matériaux présentant des pores plus larges : les mésopores, d'une manière à disposer de tamis moléculaires pour des grosses molécules et aussi pour que la diffusion au sein des pores ne soit pas limitée.

3. Les matériaux mésoporeux :

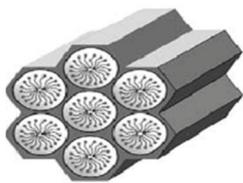
L'équipe de Mobil : Kresge et coll.¹² ont réussi en 1992 à synthétiser des matériaux siliciques possédant des mésopores uniformes et ordonnés en utilisant des molécules tensioactives pour diriger la formation des pores. Suite à cette découverte, un intérêt croissant a été porté aux matériaux mésoporeux : ils présentent une surface spécifique élevée (jusqu'à 1600 m²/g pour certains mésoporeux siliciques), un diamètre de pores uniforme ainsi qu'un arrangement régulier de canaux.

On peut diviser ces nouveaux matériaux en deux grandes familles selon leur composition chimique: les mésoporeux siliciques et les mésoporeux non siliciques :

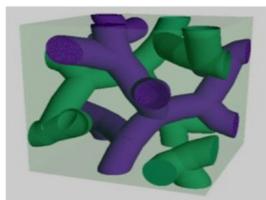
3.1. Les matériaux mésoporeux siliciques :

3.1.1. La famille M41S :

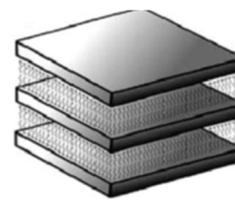
Comme il a été cité auparavant ; les chercheurs de Mobil en 1992¹² ont synthétisé la première famille de mésoporeux siliciques organisés : la M41S en réalisant le co-assemblage de micelles tensioactives avec un précurseur silicique : Ils ont utilisé le tétraéthylorthosilicate (TEOS) comme source de silice et différents ammonium quaternaires comme agent structurant, ceci en milieu basique. En jouant sur les conditions de synthèse, ils ont obtenu différentes structures: hexagonale (MCM-41), cubique (MCM-48) et lamellaire (MCM-50) :



Hexagonal : MCM-41



Cubique : MCM-48



lamellaire : MCM-50

Figure I.2 : Les différentes structures de type M41S.

Cette famille présente une surface spécifique élevée jusqu'à 1500 m²/g, un volume poreux important et de larges pores uniformes, ordonnés et unidimensionnels (1.5 à 10 nm). Toutefois, ces matériaux possèdent une faible stabilité hydrothermique : au bout de 24 h dans l'eau bouillante (une diminution de 50 % de la surface spécifique est observée), comme elles se dégradent rapidement en milieu basique, ceci est révélé à leurs murs peu épais (10-15 Å).¹⁸

Il est à noter que Yanagisawa et coll.¹³ à la même époque que Mobil, ont obtenu un matériau mésoporeux organisé hexagonal en utilisant une argile (la kanémite) comme source de silice, dans laquelle un tensioactif a été intercalé entre les feuillets de silice : FSM-n: «Folded Sheet Mesoporous Materials», où *n* représente le nombre de carbones de la chaîne alkyle du tensioactif utilisé pour la synthèse. Ils ont ainsi préparé des mésoporeux organisés siliciques et aluminosiliciques.

3.1.2. Autres familles : HMS, MSU, SBA :

Après cette découverte ; plusieurs familles des matériaux nanostructurés organisés ont été présentées : HMS et MSU par le groupe de Pinnavaia : Bagshaw et coll. 1995¹⁴; Tanev et Pinnavaia, 1995¹⁵; Tanev et Pinnavaia, 1995¹⁶ : présentant une structure de type «trou de ver», et un diamètre de pores uniforme (HMS : 2.4 nm), des parois plus épaisses et une stabilité thermique plus élevée. La surface spécifique de la HMS est de 1000 m²/g.

Zhao et coll.¹⁷ ont introduit un nouveau mécanisme de synthèse en utilisant des copolymères à deux et trois blocs comme agent structurant organique, notamment (PEO)_x-(PPO)_y-(PEO)_x (PEO: Poly(EthyleneOxide) et PPO : Poly(PropyleneOxide)). Les différents mésoporeux produits par Zhao et coll. sont nommés SBA (Santa Barbara Amorphous) : SBA-1 ; SBA-15 ; SBA-16.....

3.1.2.1. Type SBA-15 :

Ce matériau possède une paroi plus épaisse (31 à 64 Å) que les M41S cités, c'est pourquoi il présente des stabilités thermique et hydrothermique plus élevées et une structure ordonnée hexagonale qui lui confère la stabilité mécanique et thermique¹⁷.

Pour le synthétiser ; on utilise le TEOS (tetraéthoxysilane) comme précurseur de silice et le PI23 (qui est un copolymère bloc neutre) comme agent structurant, Le copolymère est tout d'abord mis en solution aqueuse acide (HCl) où il se dissout. Il se forme par la suite les micelles, constituées par les groupements plus hydrophobes OPP (oxyde de polypropylène) au centre et les groupements plus hydrophiles OPE (oxyde de polyéthylène) à l'extérieur. Ces micelles se forment lorsque les températures et concentrations critiques micellaires sont atteintes. Par la suite, le précurseur de silice est ajouté, ce qui entraîne un auto-assemblage coopératif et forme une mésophase de structure 2D-hexagonale. Durant cette étape, le TEOS est hydrolysé et se condense, d'où la précipitation de la mésophase. C'est aussi durant cette étape que les groupements d'OPE peuvent s'interpénétrer dans la structure inorganique afin de former la porosité de parois. Des études portant sur la formation de la SBA-15 ont d'ailleurs été menées afin de démontrer ce mécanisme de formation.^{18, 19}

Une fois la méso structure hybride formée, elle est consolidée par une étape appelée vieillissement ou traitement hydrothermique. Il est aussi possible à cette étape de contrôler La taille des pores et, par extension, la microporosité selon la température employée²⁰, cette température de traitement hydrothermique permet d'obtenir une porosité secondaire supérieure à 2 nm plus importante et un réseau primaire moins étroit, aidant à l'incorporation des composés. Comme il a été vu précédemment, la microporosité de la SBA-15 se fait grâce au fait que les chaînes hydrophiles OPE se retrouvent internées dans Les murs de la structure inorganique lors de la synthèse.

Ces étapes de synthèse effectuées, le matériau hybride est filtré/séché puis l'agent structurant est éliminé le plus souvent par calcination à haute température (550°C).²¹

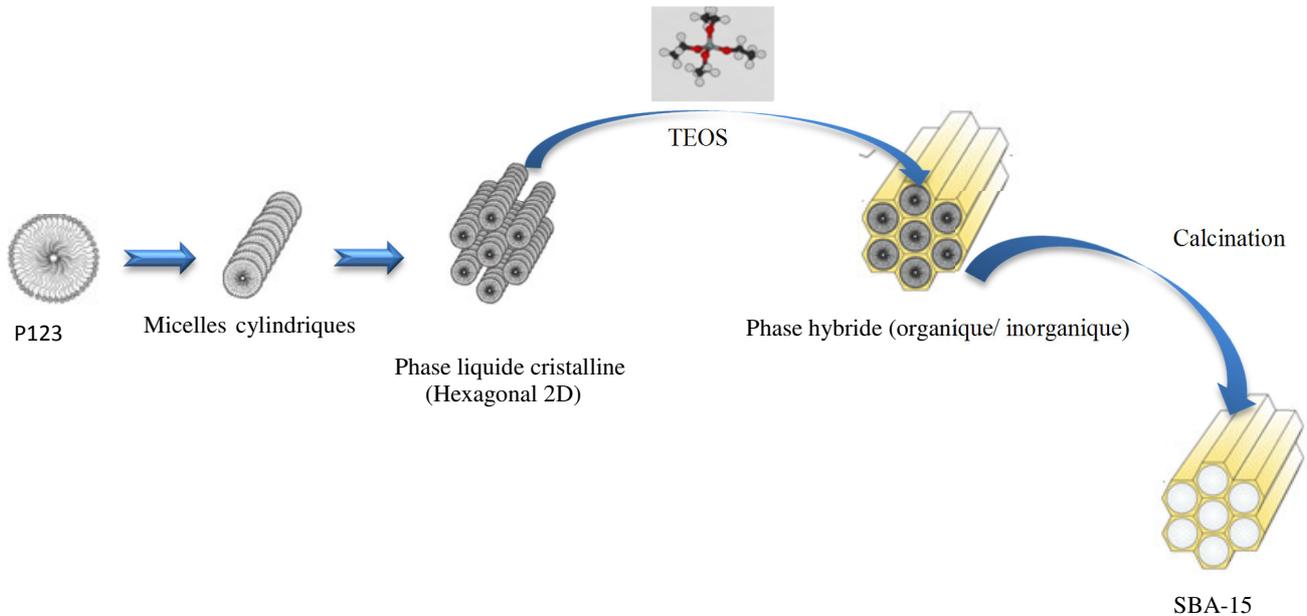


Figure I.3: Mécanisme de formation du SBA-15²²

Ces mésopores sous leur forme purement silicique ont un domaine d'application limité, ils sont faiblement acide : C'est la raison pour laquelle les chercheurs ont travaillé sur la synthèse de matériaux mésostructurés avec des groupements fonctionnels actifs, soit par synthèse directe, soit par une fonctionnalisation post-synthèse (greffage, imprégnation, dépôt,..). L'introduction de telles fonctions est possible puisque les matériaux mésoporeux organisés présentent une surface spécifique et un diamètre de pores élevé.

3.1.2.2. Propriétés de surface des silices :

La fonctionnalisation de surface d'un solide consiste à former un lien covalent entre celle-ci et une molécule, afin de modifier ses propriétés physiques ou chimiques de façon contrôlée. La silice présente l'avantage d'être inerte chimiquement et thermiquement ; elle a une bonne tenue mécanique et est peu chère. Il existe de nombreuses silices commerciales ayant des caractéristiques variées (taille de pores, diamètre des particules ...).

La surface du solide SiO_2 est constituée de deux types d'atomes Silicium : les ponts siloxanes $[\text{Si}-\text{O}-\text{Si}]$ et les groupements silanols $[\text{Si}-\text{OH}]$. Ce sont ces derniers qui pourront être à l'origine d'interactions et/ou de réactions chimiques (greffage) entre les particules de silice et des chaînes de polymères déjà formées, ou des composés possédant une fonction réactive vis-à-vis des silanols. Dans des conditions particulières, les ponts siloxanes peuvent être "activés", ce qui leur confère alors une certaine réactivité de plus, en contact avec l'atmosphère ambiante.

3.1.2.3. Groupements chimiques présents en surface :

L'étude de la surface de la silice consiste essentiellement à déterminer la nature et la répartition des fonctions silanols. Pour une silice donnée, le nombre maximum de silanols superficiels dépendra non seulement du nombre d'atomes de silicium par unité de surface, mais également du nombre de groupements hydroxyles susceptibles d'être portés par un atome de silicium.

En plus des ponts siloxanes [Si-O-Si], on distingue trois types de groupements silanols de surface qui posséderont des réactivités différentes^{23, 24}:

- les groupements silanols isolés ou libres, pour lesquels l'atome de silicium forme trois liaisons covalentes avec des atomes d'oxygène de cœur et une quatrième avec un hydroxyle de surface.

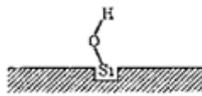


Figure I.4: groupement silanol simple isolé²⁵

-Les groupements silanols géminés, où deux fonctions hydroxyles sont liées à un même atome de silicium. Ils sont alors trop proches pour établir entre eux une liaison hydrogène.

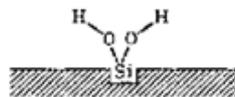


Figure I.5: groupements silanols géminés²⁵

- les groupements silanols vicinaux ou pontants, où deux fonctions hydroxyles liées à des atomes de silicium différents sont suffisamment proches pour interagir par liaisons hydrogène. Ces silanols sont minoritaires.²⁶

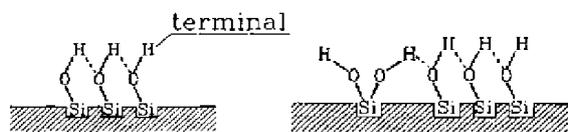


Figure I.6 : groupements silanols vicinaux²⁵

3.1.2.4. Greffage post-synthèse d'un groupement métallique à la surface du pore :

La première étape consiste à synthétiser le matériau silicique, SBA-15. Le greffage post-synthèse est réalisé à l'aide d'un ligand qui vient se fixer sur l'oxygène d'un silanol (Si-OH) libre à la surface du pore. L'avantage du greffage post-synthèse est que le réseau silicique du matériau initial n'est pas détérioré. Cependant, l'ouverture du pore est logiquement diminuée suite à l'introduction du métal.²⁷ Si la réaction se fait préférentiellement à l'ouverture des pores, la diffusion des molécules dans le

pore sera difficile et par conséquent la fonctionnalisation ne sera pas homogène dans le pore. Dans des cas extrêmes, l'étape de greffage peut même boucher l'ouverture des pores :

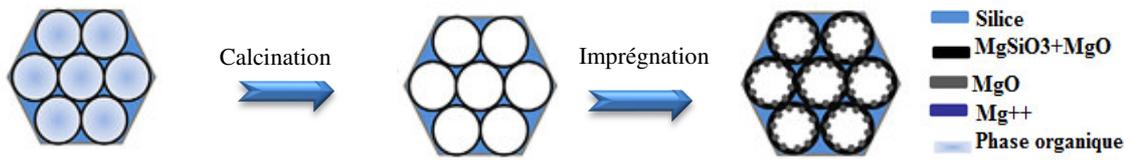


Figure I.7: Fonctionnalisation de la surface de SBA-15 par greffage post synthétique²⁷

3.1.2.5. Co-condensation d'un précurseur silicique et d'un précurseur métallique :

La méthode de synthèse directe permet, de préparer un mésoporeux fonctionnalisé en une seule étape, à partir de la co-condensation d'un précurseur silicique TEOS avec un précurseur métallique, en présence d'un agent structurant. Il en résulte un matériau dont la matrice silicique est liée de manière covalente avec le groupement métallique.

Les avantages de la synthèse directe sont que le groupement métallique est inséré dans le réseau ce qui évite le blocage de pores parfois rencontré avec le greffage post-synthèse; par conséquent, la répartition des groupements métallique est beaucoup plus homogène.²⁷

Cette méthode renferme comme même des inconvénients : l'augmentation de la quantité de précurseur métallique conduit à des matériaux désordonnés ainsi qu'à une diminution de la surface spécifique, du diamètre de pores et du volume poreux. De plus, la quantité de groupement métallique réellement introduite est généralement plus faible que la quantité théorique souhaitée.

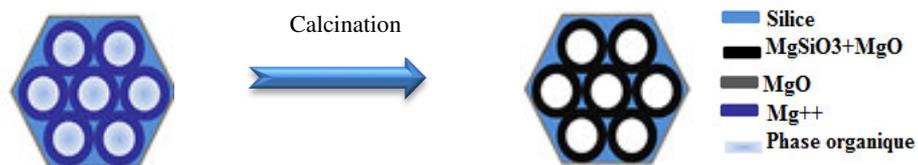


Figure I.8: Fonctionnalisation de la surface de SBA-15 par synthèse directe²⁷

3.2. Les mésoporeux non siliciques :

Diverses techniques ont été développées afin de préparer les matériaux mésoporeux non siliciques, qui sont principalement répartis en 3 grands types : les oxydes, les métaux, les carbones.

3.2.1. Les oxydes :

3.2.1.1. Les oxydes de métaux de transition :

Les oxydes de métaux de transition présentent des propriétés redox, c'est pourquoi la synthèse de matériaux mésoporeux de ce type est très intéressante, notamment dans l'optique d'une utilisation en catalyse. L'oxyde de titane²⁸ a été le premier oxyde de métal de transition mésoporeux synthétisé, suivi d'autres présentant des propriétés redox tels que des matériaux à base de zirconium²⁹, des oxydes de vanadium (pouvant contenir du phosphore)³⁰, des oxydes de niobium³¹ et des oxydes de tantale³².

3.2.1.2. Les alumines :

Les alumines possèdent une stabilité hydrolytique supérieure aux silices. De plus, il est plus facile d'y introduire des espèces métalliques. Ceci explique pourquoi les alumines sont tant utilisées comme support de catalyseur. Il est donc très intéressant de développer des alumines mésoporeuses. Bagshaw et Pinnavaia³³ ont rapporté la première synthèse d'alumines mésoporeuses en utilisant l'oxyde de polyéthylène comme structurant. Le matériau obtenu présente une structure proche de celle de la MSU avec une surface spécifique comprise entre 400 et 500 m²/g. Une structure de type « trou de ver » a également été obtenue par Cabrera et coll.³⁴ en utilisant un tensioactif cationique.

3.2.2. Les métaux mésoporeux :

Des solides mésoporeux métalliques de structure hexagonale dont la taille de pores et l'épaisseur des murs sont d'environ 3 nm ont été rapportés par Attard et coll.³⁵; Antonietti et Goltner, 1997³⁶. La surface spécifique, quant à elle, se situe autour de 20 m²/g, ce qui s'explique par l'épaisseur des murs mais aussi par la densité élevée des métaux nobles.

Cette technique a également permis le dépôt de films métalliques mésostructurés Attard et coll.³⁵; Whitehead et coll.³⁷, par exemple du platine sur une électrode en or. La surface spécifique active est de 22 m²/g contre seulement 4.5 m²/g dans le cas d'un dépôt sans utilisation de tensioactif.

3.2.3. Les carbonés:

Les matériaux mésoporeux carbonés sont obtenus par nanomoulage : utiliser un mésoporeux silicique organisé comme moule. Ryoo et coll.³⁸ ont été les pionniers dans ce domaine. Ils ont utilisé une MCM-48 comme hôte parce qu'une structure tridimensionnelle est nécessaire afin d'obtenir une réplique carbonée stable.

Les matériaux obtenus à partir d'une SBA-15 sont nommés CMK-1³⁸, CMK-3³⁹ présentent une structure hexagonale. Ils présentent des propriétés structurales et texturales remarquables. Leurs

surfaces spécifiques peuvent atteindre $1800 \text{ m}^2/\text{g}$ et des volumes poreux de 1.3 ml/g . Les matériaux mésoporeux carbonés obtenus sont des répliques parfaites des originaux siliciques.

3.2.4. Modes de synthèses des mésophases non siliciques:

De nombreuses voies de synthèses sont utilisées pour préparer des matériaux mésoporeux non siliciques. La majorité de ces voies de synthèse fait intervenir un précurseur organique, tel qu'un tensioactif ou un polymère à trois blocs, conduisant à la formation de micelles:

3.2.4.1. La calcination directe:

Calcination des sels précurseurs des métaux : B.Nagappa et coll.⁴⁰ ont préparé l'oxyde de magnésium mésoporeux par combustion directe (glycine: carburant), L'oxyde présente une surface spécifique importante $S_{\text{BET}} = 107.24 \text{ m}^2/\text{g}$, et a été testé en adsorption des ions Fluorure dans l'eau potable. Le matériau a présenté une sélectivité exceptionnelle et une grande stabilité thermique.

Harim Jeon et coll.⁴¹ ont essayé de préparer l'oxyde de magnésium mésoporeux par calcination directe. Leur matériau a présenté une surface spécifique importante d'environ $79,6 \text{ m}^2/\text{g}$.

3.2.4.2. La réplification souple (Soft template):

Cette méthode consiste à utiliser un agent structurant souple (tensioactif) pour diriger la formation des pores : c'est une technique de nanomoulage ; elle est employée pour préparer des matériaux mésoporeux carbonés et métalliques, tandis que la méthode d'auto-assemblage, induite par l'évaporation du solvant, permet de synthétiser des polymères et carbones mésostructurés, dont le principe est schématisé dans la figure (I.9) :

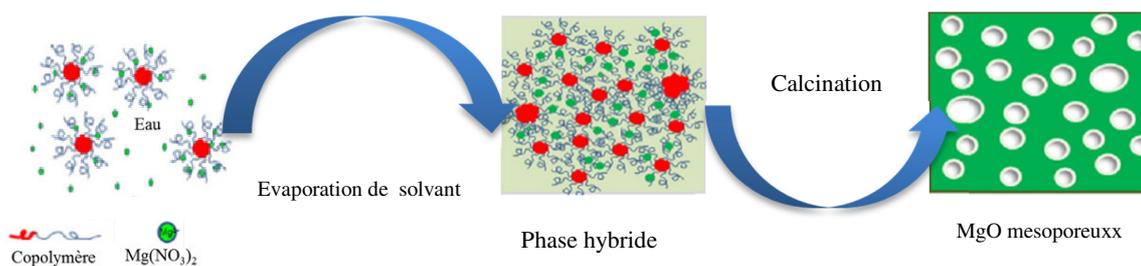


Figure I.9: Principe de la réplification souple⁴¹

Dans les cristaux liquides formés, le précurseur métallique est introduit puis réduit. Après extraction du tensioactif, le matériau obtenu est la réplique exacte des cristaux liquides originaux.

3.2.4.3. La réplique rigide (Hard template) :

Elle s'agit d'utiliser les matériaux siliciques comme agent structurant rigide, un moule de structure tridimensionnelle est nécessaire pour obtenir une réplique négative stable, c'est pourquoi les matériaux mésoporeux siliciques les plus utilisés comme hôtes sont : la MCM-48, la SBA-15, la SBA-16 et la KIT-6. Des oxydes mésoporeux Cr_2O_3 ; Co_3O_4 ; NiO ont été synthétisés par l'utilisation des matériaux SBA-15; Kit-6⁴².

Le principe de cette méthode de synthèse est d'utiliser une matrice dont la nanostructure est organisée. On infiltre dans la porosité de cette matrice un précurseur métallique/ carboné, puis on élimine la matrice silicique par lavage acide ou basique concentré. Le matériau final est donc une réplique négative de la matrice initiale. Les méthodes possibles pour l'infiltration du précurseur carboné/métallique sont multiples :

- dépôt chimique en phase vapeur d'une molécule carbonée /métallique gazeuse telle que le propène

- infiltration en phase liquide d'un précurseur carboné/métallique. On peut utiliser par exemple une solution de sucre dans l'acide sulfurique³⁸. Ces matériaux présentent des propriétés particulières qui sont dues au fait que la synthèse se fait en milieu confiné:

- ils comportent une mesoporosité organisée qui est fonction de la matrice silicique utilisée.

- ils disposent d'une microporosité qui est fonction de la matrice silicique utilisée et de la méthode de synthèse de la réplique. L'étude de leur texture poreuse est donc très intéressante car elle permet de tester les méthodes classiques de détermination de la distribution en taille des pores sur des matériaux non conventionnels. Le principe de synthèse est représenté sur la figure (I.10) :

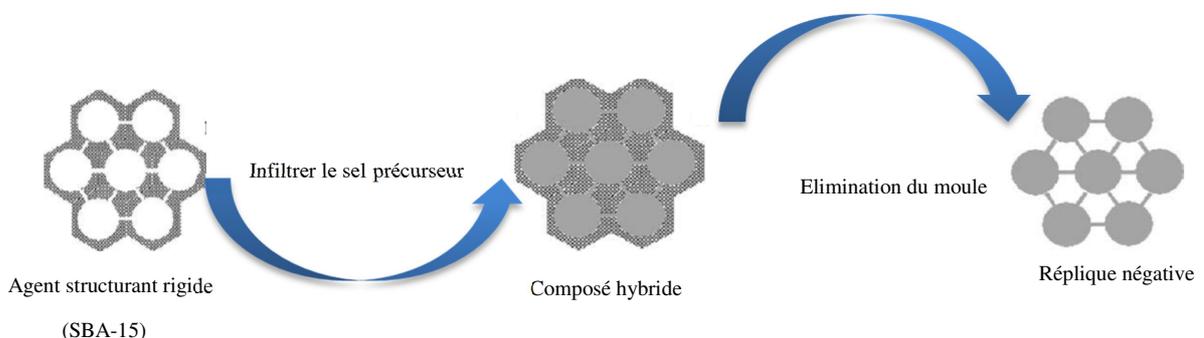


Figure I.10: Principe de la réplique rigide⁴³

4. L'oxyde de Magnésium :



L'oxyde de Magnésium (MgO) est un oxyde largement répandu, caractérisé par des propriétés basiques fortes. Il est d'un grand intérêt catalytique, soit comme support, soit comme promoteur.

L'oxyde de magnésium est un matériau modèle des cristaux ioniques : la faible électronégativité du magnésium, et la forte électronégativité de l'oxygène font que la structure de l'oxyde de magnésium peut s'expliquer uniquement grâce à des interactions entre des particules ponctuelles chargées.⁴⁴

4.1. L'oxyde de Magnésium mésoporeux :

L'oxyde de Magnésium (MgO) est un oxyde polyvalent selon ses larges applications, telles que : la catalyse, traitement des déchets dangereux, matériaux anti-microbiens, matériaux réfractaires, matériaux super conducteurs. La méthode la plus classique pour la synthèse de MgO est celle de la décomposition thermique de plusieurs sels de magnésium^{40, 41}; cependant, les particules de MgO résultants possèdent inévitablement des tailles de particules relativement grandes et non uniformes et une faible surface spécifique, ce qui n'est pas préférable pour les applications catalytiques.

Jusqu'à présent, des efforts considérables ont été consacrés pour développer de nouveaux matériaux d'oxyde mésoporeux possédant des structures uniformes. Le MgO nanostructuré est également d'un grand intérêt en raison de ses diverses propriétés, qui proviennent de sa structure spécifique.

Récemment, il y a eu plusieurs méthodes pour le synthétiser, par exemple : technique de gel moulant; technique de torche de plasma à micro-ondes, combustion directe et la technique sol-gel combinée à un agent structurant.

Les nanoparticules cristallines de MgO ont été préparées par Piya Ouaraipryvan et coll.⁴⁵ par procédé sol-gel, l'agent structurant c'était le chlorohydrate Laurylamine; L'oxyde a présenté une phase cristalline ultra pure et une surface spécifique de l'ordre de 94 m²/g.

Dans une autre étude, M. Bhagiyalakshmi et coll.⁴⁶ ont réussi à immobiliser le magnésium à différentes teneurs sur le carbone mésoporeux par synthèse directe; le matériau était testé dans l'adsorption de dioxyde de carbone ; Pour différentes teneur en magnésium, le matériau 1%Mg-

OCM semblait d'être le plus performant avec une adsorption de 92 mg/g à 25°C, comme il a présenté la plus basse température de régénération (200°C).

Dans le même contexte, Ning Wang et coll.²⁷ ont essayé de supporter le Nickel sur MgO/SBA-15 par poste synthétique et par synthèse directe, en vue de l'utiliser dans le reformage du méthane, ils ont trouvé que le Ni/8MgO/SBA-15 issu de synthèse directe a présenté le potentiel catalytique le plus performant vis-à-vis la conversion, la sélectivité et la stabilité (il résiste à la formation de coke).

En vue de convertir l'huile de Canola en Biodiesel; MgO mésoporeux⁴¹ a été préparé via deux voies : avec et sans agent structurant. L'oxyde de magnésium moulé a présenté une grande stabilité thermique avec une conversion maximale.

Par co-précipitation thermique, Hongmei Cui et coll.⁴⁷ ont préparé l'oxyde en utilisant les nitrates de magnésium comme source de magnésium et les carbonates de sodium NaCO₃ comme agent précipitant pendant 24 h suivi d'un traitement hydrothermique à 160°C. Le matériau obtenu présente une surface spécifique importante de l'ordre de 114 m²/g et un diamètre poreux moyen égal à 9.5 nm.

Des nanoparticules de MgO supportés sur l'alumine mésoporeuse par imprégnation à humidité naissante, ont été testées dans l'adsorption des ions Fluorures de l'eau potable. Une élimination maximale de 90% était obtenu pour 40%MgO/Al₂O ayant une surface spécifique d'environ 105 m²/g.⁴⁸

Anh-TuanVu et coll.⁴⁹ ont pu élaborer des oxydes mixtes mésoporeux à base de MgO par voie aérogel, pour éliminer l'espèce toxique le 2 Chloroethyl ethyl sulfide. Le résultat trouvé montre que le catalyseur 40% MgO/Fe₂O₃ ayant la surface spécifique la plus faible (274 m² /g) a donné une conversion maximale (12.5%).

Références bibliographiques :

1. L. Miao, V. R. Bhethanabotla and B. Joseph, *Physical Review B*, 2005, **72**, 134109.
2. A. L. Greer, *Nature*, 1994, **368**, 688-689.
3. M. Sammalkorpi, A. Krasheninnikov, A. Kuronen, K. Nordlund and K. Kaski, *Physical Review B*, 2004, **70**, 245416.
4. A. H. Lu, E. e. L. Salabas and F. Schüth, *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, **46**, 1222-1244.
5. L. Néel, *Ann. géophys*, 1949, **5**, 99-136.
6. D. Wang, T. Xie and Y. Li, *Nano Research*, 2009, **2**, 30-46.
7. C. Murray, *Am. Chern. Soc.*, 1993, **115**, 8706.
8. V. Sudarsan, F. C. Van Veggel, R. A. Herring and M. Raudsepp, *Journal of Materials Chemistry*, 2005, **15**, 1332-1342.
9. <http://www.inrs.fr/>
10. J. Rouxel, M. Tournoux and R. Brec, *Trans Tech Publications, Switzerland*, 1994, 152.
11. K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem*, 1985, **57**, 603-619.
12. C. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth, J. Vartuli and J. Beck, *Nature*, 1992, **359**, 710-712.
13. T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda and C. Kato, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1990, **63**, 988-992.
14. S. A. Bagshaw, E. Prouzet and T. J. Pinnavaia, *Science*, 1995, **269**, 1242-1244.
15. P. Tanev, *Science (Washington, DC)*, 1995, **269**, 1242.
16. P. Tanev, T. Pinnavaia, T. J. Pinnavaia and M. Thorpe, Plenum Press, New York, 1995.
17. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *Science*, 1998, **279**, 548-552.
18. G. J. d. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau and J. Patarin, *Chemical Reviews*, 2002, **102**, 4093-4138.
19. K. Flodström, H. Wennerström and V. Alfredsson, *Langmuir*, 2004, **20**, 680-688.
20. A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi and F. Fajula, *New Journal of Chemistry*, 2003, **27**, 73-79.
21. F. Kleitz, W. Schmidt and F. Schüth, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, **65**, 1-29.
22. J. Beck, J. Vartuli, W. Roth, M. Leonowicz, C. Kresge, K. Schmitt, C. Chu, D. Olson and E. Sheppard, *Journal of the American Chemical Society*, 1992, **114**, 10834-10843.
23. R. K. Iler, Wiley, New York, 1979.
24. L. Zhuravlev, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000, **173**, 1-38.
25. A. Legrand, H. Hommel, A. Tuel, A. Vidal, H. Balard, E. Papirer, P. Levitz, M. Czernichowski, R. Erre and H. Van Damme, *Advances in Colloid and Interface Science*, 1990, **33**, 91-330.
26. B. Morrow and A. McFarlan, *Journal of non-crystalline solids*, 1990, **120**, 61-71.
27. N. Wang, X. Yu, K. Shen, W. Chu and W. Qian, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, **38**, 9718-9731.
28. D. M. Antonelli and J. Y. Ying, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1995, **34**, 2014-2017.
29. U. Ciesla, S. Schacht, G. D. Stucky, K. K. Unger and F. Schüth, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1996, **35**, 541-543.
30. U. Ciesla, G. Stucky and F. Schüth, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1998, **117**, 527-534.
31. K. Hatayama, M. Misono, A. Taguchi and N. Mizuno, *Chemistry Letters*, 2000, **29**, 884-885.
32. D. M. Antonelli and J. Y. Ying, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1996, **35**, 426-430.
33. S. A. Bagshaw and T. J. Pinnavaia, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1996, **35**, 1102-1105.
34. S. Cabrera, J. E. Haskouri, J. Alamo, A. Beltran, D. Beltran, S. Mendioroz, M. D. Marcos and P. Amorós, *Advanced materials*, 1999, **11**, 379-381.

35. G. S. Attard, P. N. Bartlett, N. R. Coleman, J. M. Elliott, J. R. Owen and J. H. Wang, *Science*, 1997, **278**, 838-840.
36. C. G. Goltner and M. Antonietti, *Advanced materials*, 1997, **9**, 431-436.
37. A. H. Whitehead, J. M. Elliott, J. R. Owen and G. S. Attard, *Chemical Communications*, 1999, 331-332.
38. R. Ryoo, S. H. Joo and S. Jun, *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, **103**, 7743-7746.
39. H. Kang, Y.-w. Jun, J.-I. Park, K.-B. Lee and J. Cheon, *Chemistry of Materials*, 2000, **12**, 3530-3532.
40. B. Nagappa and G. T. Chandrappa, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, **106**, 212-218.
41. H. Jeon, D. J. Kim, S. J. Kim and J. H. Kim, *Fuel Processing Technology*, 2013, **116**, 325-331.
42. W. Yue and W. Zhou, *Chemistry of Materials*, 2007, **19**, 2359-2363.
43. A.-H. Lu and F. Schüth, *Comptes Rendus Chimie*, 2005, **8**, 609-620.
44. M. Matsui, *The Journal of chemical physics*, 1989, **91**, 489-494.
45. P. Ouraipryvan, T. Sreethawong and S. Chavadej, *Materials Letters*, 2009, **63**, 1862-1865.
46. M. Bhagiyalakshmi, P. Hemalatha, M. Ganesh, P. M. Mei and H. T. Jang, *Fuel*, 2011, **90**, 1662-1667.
47. H. Cui, X. Wu, Y. Chen and R. I. Boughton, *Materials Research Bulletin*, 2014, **50**, 307-311.
48. D. Dayananda, V. R. Sarva, S. V. Prasad, J. Arunachalam, P. Parameswaran and N. N. Ghosh, *Applied Surface Science*, 2015, **329**, 1-10.
49. A.-T. Vu, S. Jiang, K. Ho, J. B. Lee and C.-H. Lee, *Chemical Engineering Journal*, 2015, **269**, 82-93.

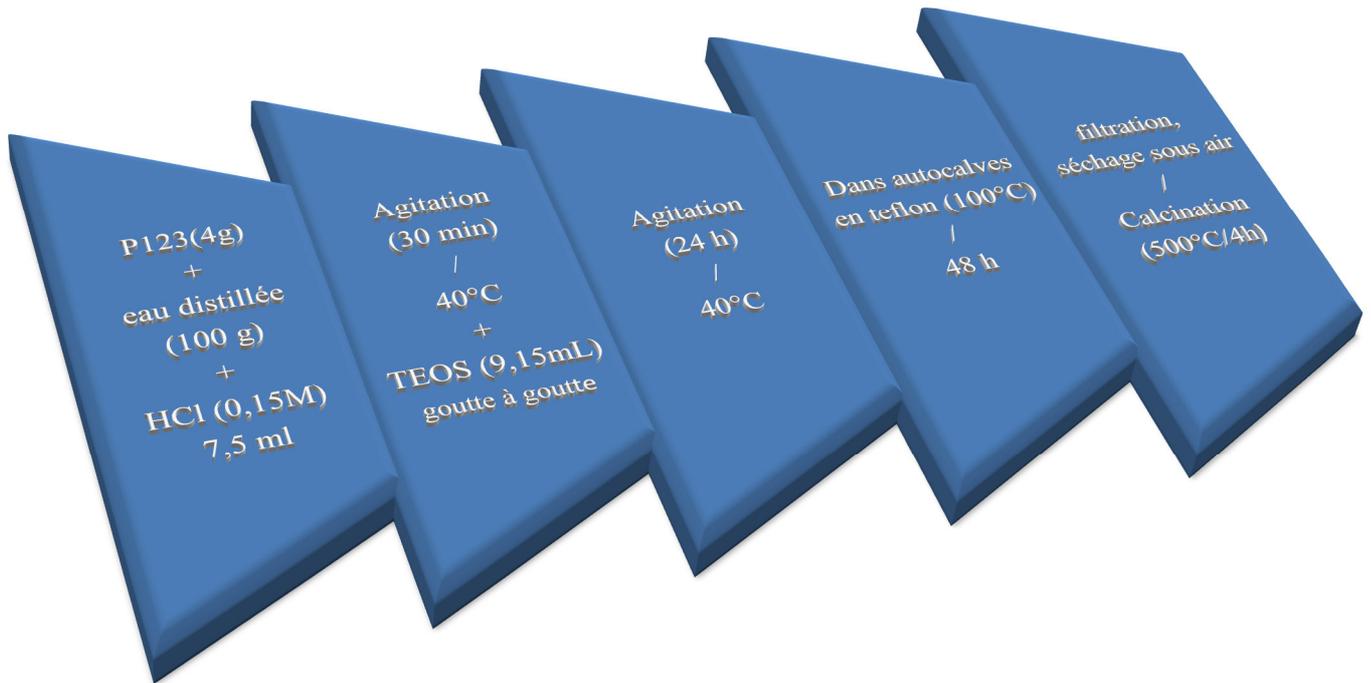
Chapitre II

Techniques expérimentales

1. Synthèse de nanoparticules d'oxyde de Magnésium :

1.1. Synthèse du SBA-15 :

On a synthétisé la SBA-15 selon le protocole décrit par Li et Zhao¹ :



P123 : Triblocs copolymère : poly (oxyde d'éthylène)₂₀ poly (oxyde de propylène)₇₀ poly (oxyde d'éthylène)₂₀

TEOS : Tétrahéthylorthosilane.

Figure II.1 : Protocole de synthèse du SBA-15.

1.2. Synthèse de MgO/SBA-15_n par Post-synthèse :

On a préparé les nanoparticules de MgO supporté sur SBA-15 par imprégnation à humidité naissante. Le protocole est schématisé comme suit : (n : rapport molaire Si/Mg = 20 ; 60)



Figure II.2 : Protocole de synthèse de MgO/SBA-15_n par post-synthèse.

1.3. Synthèse directe de MgO-SBA-15_n avec ajustement de pH :

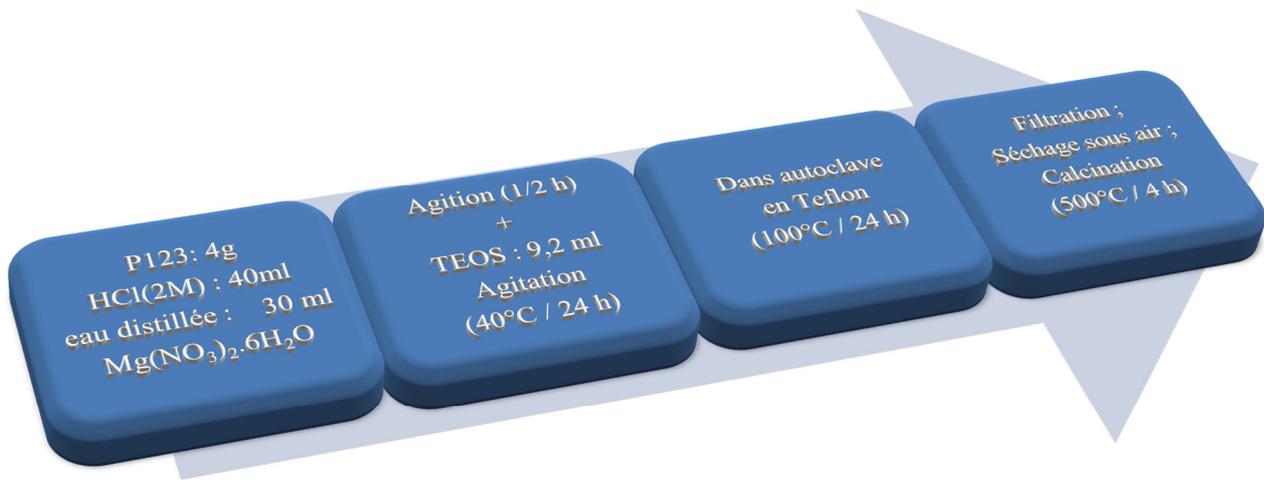
. La synthèse directe des matériaux MgO-SBA-15_n avec ajustement de pH se fait selon le protocole suivant : (n : rapport molaire Si/Mg = 20 ; 60).



Ajustement du pH à 3 ; 6 : pour chaque rapport.

Figure III.3 : Protocole de synthèse de MgO/SBA-15_n (avec ajustement du pH).

1.4. Synthèse directe de MgO-SBA-15_n :



n : rapport molaire Si/Mg = 20.

Figure II.4 : Protocole de synthèse directe de MgO-SBA-15_n.

Pour voir l'influence de l'ajout de Nitrate de Magnésium par rapport au TEOS, on a procédé à 2 synthèses : L'une consiste à ajouter le Magnésium avant le TEOS (agitation ½ h puis ajout de TEOS), le matériau obtenu est nommé MgO-SBA-15-1. L'autre, après ½ h d'agitation avec TEOS, on ajoute le Nitrate de Mg et on synthétise le MgO-SBA-15-2.

2. Techniques expérimentales :

2.1. Adsorption/désorption d'azote :

L'adsorption/désorption d'azote est une technique importante pour l'étude des composés poreux. Les isothermes obtenues nous renseignent sur les caractéristiques texturales :

- La surface spécifique : la mesure de la surface totale (interne et externe) accessible à la molécule d'azote, rapportée à l'unité de masse (m²/g), par la méthode énoncée par Brunauer, Emmett et Teller dite BET².
- Le volume poreux : le volume des pores accessibles, rapporté à l'unité de masse (cm³/g).
- Le diamètre des pores et leur répartition, par la méthode énoncée par Barrett, Joyner et Halenda dite : BJH³

Cette méthode consiste à tracer la courbe : $V = f(P/P_0)$ où :

V désigne le volume de gaz adsorbé, P_0 la pression de vapeur saturante du gaz et P la pression réelle du gaz utilisé. L'allure des isothermes permet de déterminer si les matériaux sont micro, méso ou macroporeux (Figure II.5).

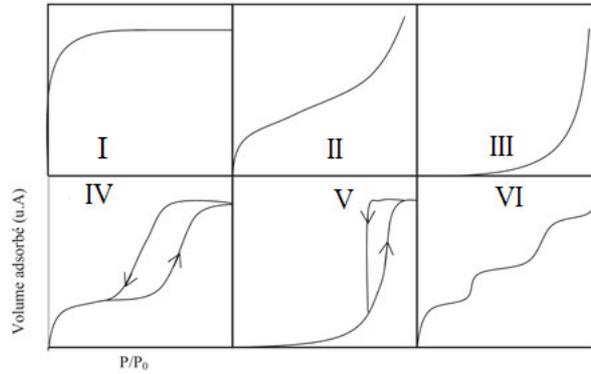


Figure II.5 : Classification IUPAC d'isothermes d'adsorption-désorption de vapeurs condensables⁴

Selon la classification IUPAC⁴, l'isotherme de type I correspond à des matériaux microporeux, les isothermes de type II et III résultent de structures macroporeuses ou à la présence de larges mésopores, alors que les isothermes de types IV et V sont caractéristiques de composés mésoporeux. Les isothermes de type VI sont dues à un processus d'adsorption par couche.

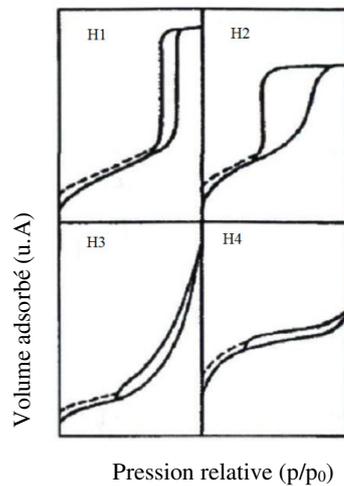


Figure III.6 : Classification IUPAC des boucles d'hystérésis⁴

L'IUPAC a classé quatre formes d'hystérésis retrouvées lors d'analyse de physisorption de gaz⁴ : Le type H1 est associé aux matériaux poreux organisés. Le réseau poreux principal a une forme cylindrique bien définie ou correspond à un agglomérat de sphères uniformes compactes ; Le type H2 présente une structure désordonnée avec une distribution de taille de pores et une forme pas bien

définies ou encore une mésoporosité de type cage ou sphère ordonnée ; Le type H3 ne possède pas de limite d'adsorption aux hautes pressions relatives (P/P_0) et correspond à des agrégats de particules non rigides en forme de fente ; Le type H4 représente des pores en forme de fentes possédant un réseau microporeux.

La surface spécifique d'un matériau se calcule par la méthode de BET. En général, cette méthode est valable pour des pressions relatives P/P_0 comprises entre 0,02 et 0,3 : valeurs pas trop éloignées de la formation de la monocouche d'azote et des couches supplémentaires.

L'équation caractéristique pour le calcul de surface BET est la suivante :

$$\frac{P/P_0}{V(1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_{\text{mono}} \cdot C_{\text{BET}}} + \frac{C_{\text{BET}} - 1}{V_{\text{mono}} \cdot C_{\text{BET}}} \cdot \frac{P}{P_0} \dots\dots\dots (1)$$

où

V : le volume adsorbé à la pression d'équilibre P ($\text{cm}^3\text{STP g}^{-1}$)

V_{mono} : le volume de gaz adsorbé sur le solide formant la monocouche ($\text{cm}^3\text{STP g}^{-1}$)

P_0 : la pression de saturation de la vapeur concernée.

(De fortes interactions adsorbant-adsorbé sont caractérisées par une grande valeur de la constante C_{BET}).

D'où on peut conclure la surface BET :

$$S_{\text{BET}} = n \cdot N \cdot \sigma = \frac{V_{\text{mono}} \cdot N \cdot \sigma}{V_{\text{STP}}} = 4,35 \times V_{\text{mono}} \dots\dots\dots (2)$$

avec :

S_{BET} : la surface spécifique du matériau (m^2/g)

n : le nombre de moles de gaz contenu dans la monocouche, égal à $V_{\text{mono}}/V_{\text{STP}}$: 22,4 L /mol ;

STP : indique les conditions standards de température et de pression

N : le nombre d'Avogadro ($6,023 \times 10^{23}/\text{mol}$) ;

σ : la surface occupée par une molécule d'azote adsorbée ($16,2 \text{ \AA}^2$).

Le volume poreux total : est considéré comme égal au volume d'azote adsorbé dans les pores, à l'état liquide. Il peut être exprimé par l'équation suivante :

$$V_{\text{poreux}} = \frac{\rho_{\text{gaz}}}{\rho_{\text{liquide}}} \times V = 1,547.10^{-3} \times V \quad \dots\dots\dots (3) \quad \text{où :}$$

V_{poreux} : le volume d'azote en cm^3 liquide/g ;

ρ_{gaz} : la masse volumique de l'azote à l'état gazeux ;

ρ_{liquide} : la masse volumique de l'azote à l'état liquide ;

V : le volume d'azote gazeux total adsorbé par les pores du matériau à la pression d'équilibre : ($\text{cm}^3_{\text{STP/g}}$).

La détermination du diamètre des pores et ainsi la distribution de taille des pores peuvent être réalisées à l'aide de plusieurs méthodes ; La méthode BJH permet d'obtenir une distribution des volumes poreux en fonction du rayon poreux.

La détermination des isothermes d'adsorption / désorption d'azote a été effectuée sur un appareil : NOVA 1000e ; avant les analyses, les échantillons ont été dégazé pendant 3 h à 250°C sous vide.

2.2. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier :

L'absorption d'une radiation infrarouge par une molécule se fait par la modification des moments dipolaires. La valeur d'un moment dipolaire est déterminée par la distance séparant le centre des atomes et la différence entre leur charge électrique. Finalement, une liaison polaire possède un moment dipolaire. Dans ces conditions, le champ électrique alternatif (rayonnement IR) interagit avec une molécule et entraîne une modification de son amplitude (adsorption du rayonnement). Les vibrations moléculaires absorbant un rayonnement IR sont classées en deux catégories. Il existe les vibrations d'élongation (symétriques et asymétriques) et les vibrations de déformation angulaire (rotation, cisaillement, balancement et torsion). Ainsi, chaque fonction chimique peut absorber, selon ses modes de vibration, le rayonnement infrarouge à une longueur d'onde spécifique.

L'échelle utilisée est le nombre d'onde (cm^{-1}), échelle linéaire et proportionnelle à la longueur d'onde (échelle non linéaire). Elle est utilisée car plus pratique puisque les nombres d'onde peuvent s'étendre, en moyenne, entre 4000cm^{-1} et 400cm^{-1} .

Il existe plusieurs appareils destinés aux mesures d'absorption (émission ou réflexion, dépendamment de l'appareillage utilisé) du rayonnement IR. Les plus utilisés étant le spectromètre

multiple à transformée de Fourier (utilisé depuis les années 1980) il est plus rapide, fiable et facile à utiliser, il traite les données par transformation de Fourier.^{5,6}

Les principaux nombres d'ondes pour l'étude d'une silice sont :

Tableau II.1: Principaux nombres d'ondes pour l'étude d'une silice :

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	vibration
3300 – 3600	ν (O-H) de l'eau et des silanols de surface
1650	δ (H ₂ O) hors du plan
950 – 1300	ν (Si-O) asymétrique des tétraèdres SiO ₄
800	ν (Si-O) symétrique des tétraèdres SiO ₄
450	δ (O-Si-O) d'angle de valence des tétraèdres SiO ₄

- ν : les vibrations d'élongation,
- δ : les vibrations de déformation.

2.3. Chromatographie en phase gazeuse (CPG) :

Les analyses quantitatives et identificatoires des réactifs et des produits de la réaction d'oxydation du cyclohexane ont été effectués à l'aide d'un chromatographe en phase gaz (SCHIMADZU GC-14B); équipé d'une colonne capillaire HP-FFAP, d'une longueur 30m, diamètre 0,3 mm, l'épaisseur du film 0,25 μm ; et d'un détecteur FID, couplé à un intégrateur SCHIMADZU C-8A.

La colonne sert à séparer les composants: cyclohexane, acétonitrile, cyclohexanone, cyclohexanol et les autres produits, où son principe est basé sur la différence de point d'ébullition de chaque espèce qui influe leurs temps de rétention.

Il est à noter qu'il faut dégrader le TBHP, avant d'injecter les échantillons (pour son effet corrosif), le protocole à suivre est le suivant :

On prélève 0.9 ml du mélange réactionnel, on lui ajoute 0,1 g de triphénylphosphine, et 1ml de solvant (Acétonitril), puis on effectue les injections.

Les concentrations de ces produits dans le mélange réactionnel sont calculées par la relation suivante (un étalonnage est effectué pour définir les coefficients de réponse des espèces ainsi que leurs temps de rétention) :

$$C_i/C_{\text{et}} = (A_i/A_{\text{et}}) / (\lambda_i/\lambda_{\text{et}}) \dots \dots \dots (4)$$

où :

C_i : la concentration du produit i

A_i : la surface du produit i

C_{et} : la concentration de l'étalon.

A_{et} : la surface de l'étalon i

λ_i : le coefficient de réponse du produit i

λ_{et} : le coefficient de réponse de l'étalon.

2.4. Dosage iodométrique :

Cette méthode a pour but de quantifier la quantité de TBHP dans le mélange réactionnel, du fait que le TBHP ne peut être identifié par la CPG.

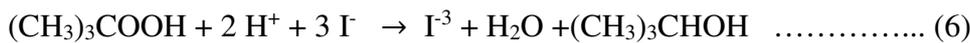
On prélève 1 ml du mélange réactionnel ou de la phase aqueuse, on complète jusqu'à 10 ml avec de l'eau distillée, on acidifie le milieu par 0.5 ml d'acide sulfurique (H_2SO_4 à 95 /97 %) dilué dans 10 mL d'eau distillée, on ajoute 1 g d'iodure de potassium (KI).

Le mélange étant agité pendant 30 min à 40°C, puis dosé avec une solution de thiosulfate de Sodium ($Na_2S_2O_3$) 0,1 M.

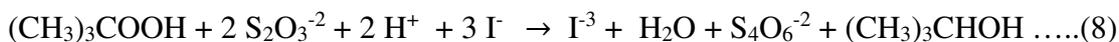
o Principe de la méthode:

Le principe est basé sur le phénomène d'oxydo-réduction, lié à la réduction des ions I^{-3} (tri-iodures) en ion iodure : $2 S_2O_3^{-2} + I^{-3} \rightarrow S_4O_6^{-2} + 3 I^{-}$ (5)

On distingue du pouvoir oxydant de TBHP à oxyder les ions I^{-} en iode I^{-3} (en milieu acide), la concentration du milieu réactionnel en TBHP selon l'équation (3) (Le dosage se fait avec le Thiosulfate (0,1 M)) :



Et l'équation globale d'oxydation est donc :



Selon cette équation : 1 mole de TBHP réagit avec 2 moles de Thiosulfate \Rightarrow

$$n_{TBHP} = n_{Thiosulfate}/2 \quad \Rightarrow \quad n_{TBHP} = (C_{Thio} * V_{Thio}) / 2.$$

On effectue le dosage 2 fois pour chaque réaction, à l'instant t_0 , et t_{finale} afin d'évaluer le nombre de moles de TBHP mis en jeu : $n_{TBHP} = n_0 - n_f$.

Références bibliographiques :

1. G. Li and X. Zhao, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45, 3569-3573.
2. S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, 1938, 60, 309-319.
3. E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda, *Journal of the American Chemical Society*, 1951, 73, 373-380.
4. K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem*, 1985, 57, 603-619.
5. W. Perkins, *Journal of Chemical Education*, 1986, 63, A5.
6. L. Glasser, *Journal of Chemical Education*, 1987, 64, A228.

Chapitre III

Résultats et discussions

1. Caractérisation des matériaux MgO-SBA-15 synthétisés en milieu faiblement acide :

1.1. Etude par adsorption d'azote :

Les matériaux SBA-15 et MgO-SBA-15(20;60) présentent des isothermes du type IV, en accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC¹, caractéristiques des matériaux mésoporeux. Ces isothermes montrent une boucle d'hystérésis du type H1 pour la SBA-15 d'où une distribution de pores bien définie et H3, pour MgO-SBA-15 préparés en milieu faiblement acide (pH=6), caractéristique de pores en fente ou de particules sous formes de feuillets.

Cependant, la boucle d'hystérésis de MgO-SBA-15₂₀ est considérablement étroite que celle de MgO-SBA-15₆₀, qui est due à l'incorporation d'une quantité importante de Mg dans la matrice du SBA-15 comme il a été montré par Ning Wang et coll.²

Les caractéristiques texturales des différents échantillons sont regroupées dans le tableau III.1: Le tableau III.1 montre que la surface spécifique et le volume poreux de MgO-SBA-15 sont plus faibles que ceux de la SBA-15, ce qui confirme l'incorporation du magnésium dans le matériau et l'obstruction partielle des pores. Notons que le diamètre moyen des pores des matériaux MgO-SBA-15 est plus élevé que celui du matériau SBA-15 ce qui peut s'expliquer par l'insertion du magnésium dans la matrice silicatée.

Tableau III.1: Caractéristiques texturales des matériaux SBA-15 et MgO-SBA-15_(20;60) :

Matériaux	SBA-15	MgO-SBA-15 ₂₀	MgO-SBA-15 ₆₀
S_{BET} (m²/g)	534	292	188
Volume poreux total (cm³/g)	0.59	0.48	0.58
Diamètre poreux moyen (BJH adsorption) (nm)	5.23	5.23	7.41

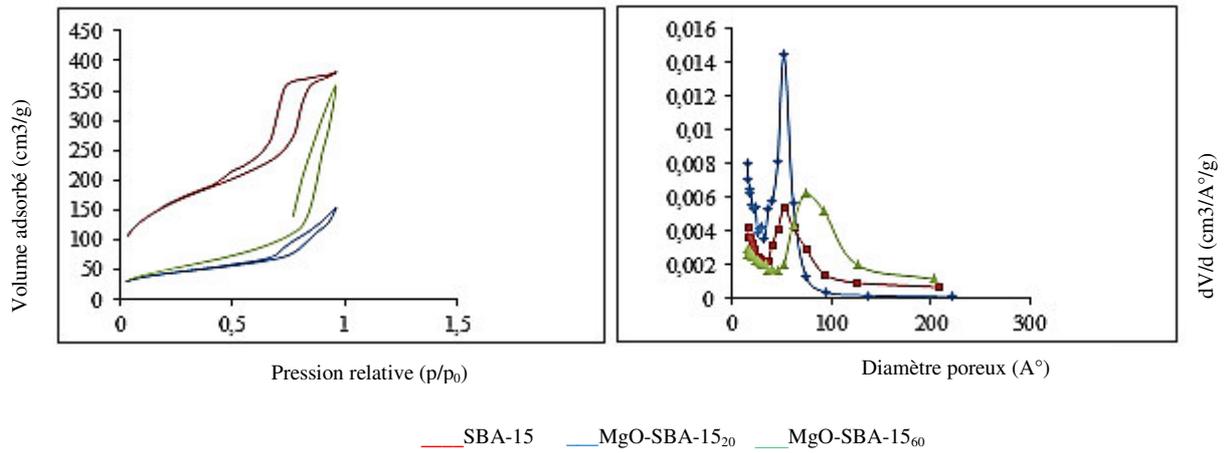


Figure III.1: Les isothermes d'adsorption –désorption de l'azote ; la répartition poreuse des matériaux MgO-SBA-15(20;60) à pH=6

1.1. Etude par IR à transformée de Fourier :

On retrouve les mêmes bandes de vibration dans les matériaux SBA-15 et MgO-SBA-15 (figure III.2).

Pour les matériaux MgO-SBA-15, le pic au environ 1090 cm^{-1} est plus intense et moins large, cela peut être attribué à l'incorporation du Mg dans le réseau silicique. L'intensité de la bande aux environ 1630 cm^{-1} caractéristiques des groupements Si-OH est devenue plus grande par l'incorporation du magnésium et par l'augmentation du nombre de molécules d'eau qui interagissent avec le Si-O-Si de SBA-15 pour former les hydroxyles de surface comme il a été démontré par Wang, Liu et coll.³

Pour une quantité de Mg plus élevée, cette bande est moins intense cela a été attribué par Rui et coll.⁴ à la libération des protons H^+ , ce qui entraîne une diminution des quantités des hydroxyles de surface.

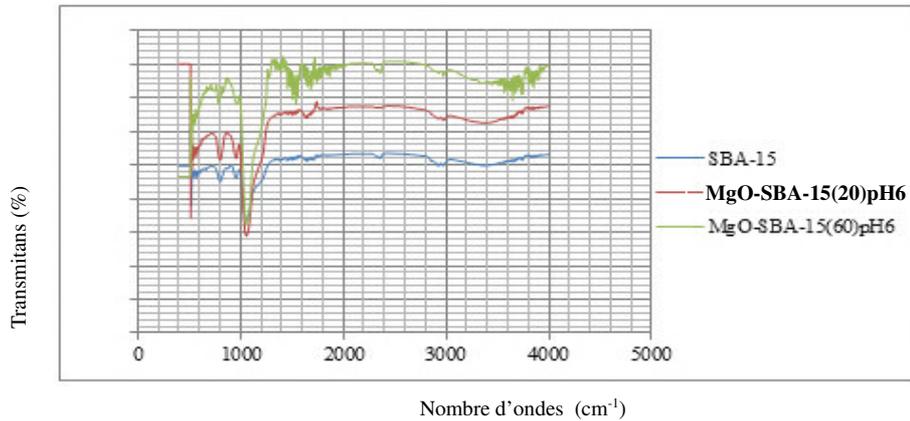


Figure III.2 : Bandes d'absorption des matériaux SBA-15 et MgO-SBA-15 (20 ; 60) à pH=6.

2. Caractérisation des matériaux MgO-SBA-15_n synthétisés en milieu acide :

2.1. Etude par adsorption d'azote :

Le matériau MgO-SBA-15 (20) présente des isothermes du type IV en accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC¹, muni d'une boucle d'hystérésis du type H1, qui montre une distribution de pores bien définie.

On remarque une amélioration dans la surface spécifique, et le volume poreux total, et une répartition des tailles des pores plus homogène comparativement aux matériaux synthétisés en milieu faiblement acide, et une diminution du diamètre moyen des pores, ce qui peut être corrélé, d'une meilleure incorporation du métal traduit par la surface et le volume poreux, et formation d'agglomérats de tailles réduites traduit par l'amélioration du diamètre des pores.

Les caractéristiques texturales de l'échantillon sont regroupées dans le tableau III.2:

Tableau III.2 : Caractéristiques texturales des matériaux SBA-15 et MgO-SBA-15₂₀ :

Matériaux	SBA-15	MgO-SBA-15 ₂₀
S_{BET} (m²/g)	534	340
Volume poreux totale (cm³/g)	0.59	0.70
Diamètre poreux moyen (BJH adsorption) (nm)	5.23	3.71

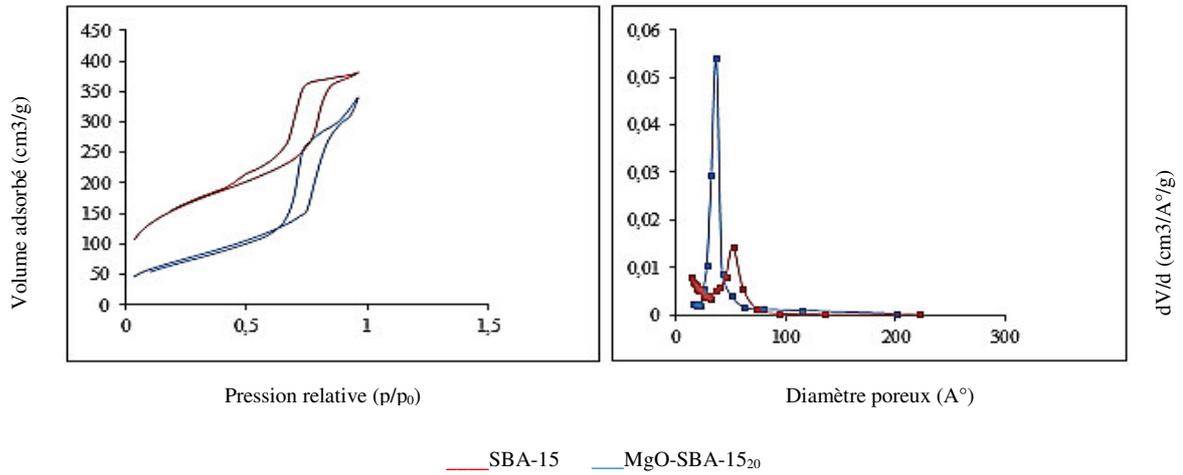


Figure III.3 : Les isothermes d’adsorption–désorption de l’azote ; la répartition poreuse des matériaux MgO-SBA-15(20) / pH=3

2.2. Etude par IR à transformée de Fourier :

Les matériaux SBA-15 et MgO-SBA-15 sont caractérisés par FTIR et les résultats sont donnés par la figure III.4 : Les mêmes observations sont illustrées que précédemment. Il faut noter que la bande d'élongation asymétrique du rapport 20 est plus large que celle du rapport 60, ce qui prouve qu'une meilleure incorporation du magnésium dans le réseau silicique est révélée pour le matériau MgO-SBA-15₆₀.

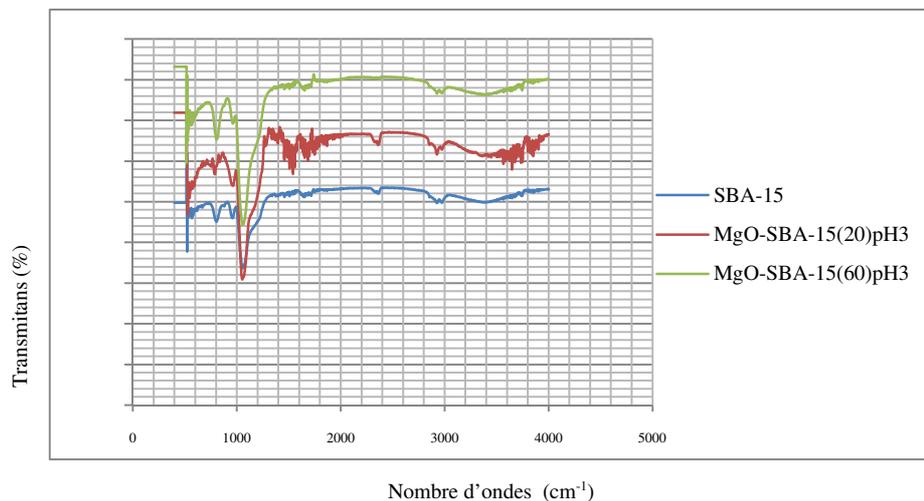


Figure III.4 : Bandes d'absorption des matériaux SBA-15 et MgO-SBA-15_n à pH=3.

3. Caractérisation des matériaux MgO/SBA-15_n synthétisés par post-synthèse :

3.1. Etude par adsorption d'azote :

Le matériau MgO/SBA-15₂₀ présente un isotherme de type IV¹, caractéristique des matériaux mésoporeux, muni d'une boucle d'hystérésis de type H1, d'où une distribution de pores bien définie (figure III.5). Le tableau III.4 montre que la surface spécifique ainsi que le volume poreux total ont diminué après imprégnation du matériau SBA-15 par le nitrate de magnésium, ce qui confirme l'incorporation du magnésium dans la SBA-15.

La distribution de taille des pores des deux matériaux est homogène et fortement étalée dans l'intervalle de 4 à 7 nm (figure III.5).

Les caractéristiques texturales du matériau sont regroupées dans le tableau III.4 :

Tableau III.4 : Caractéristiques texturales des matériaux SBA-15 et MgO/SBA-15 (20) :

Matériaux	SBA-15	MgO / SBA-15(20)
S_{BET} (m²/g)	534	421
Volume poreux totale (cm³/g)	0.59	0.51
Diamètre poreux moyen (BJH adsorption) (nm)	5.23	4.53

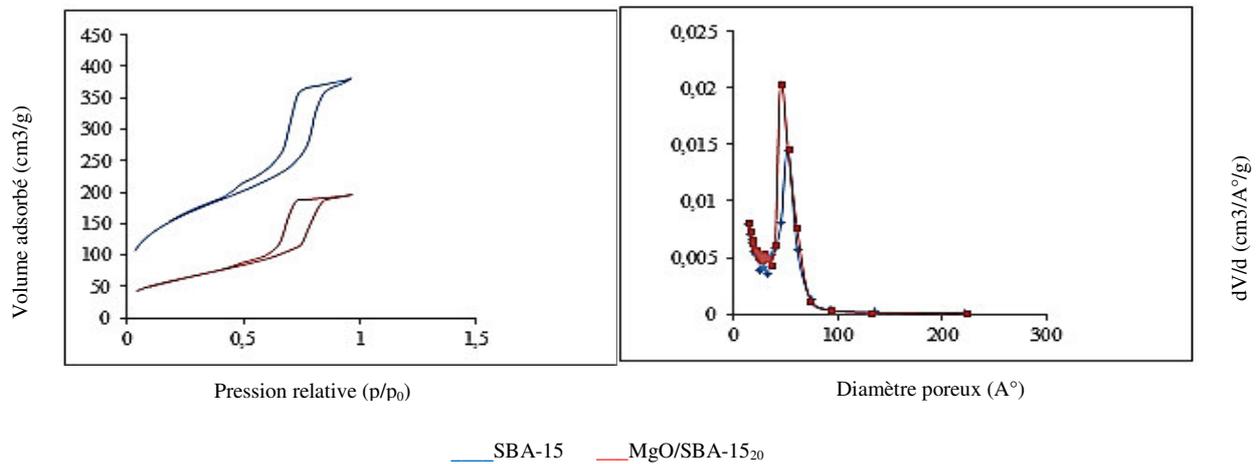


Figure III.5 : Les isothermes d'adsorption –désorption de l'azote ; la répartition poreuse des matériaux SBA-15 ; MgO/SBA-15₂₀

3.2. Etude par IR à transformée de Fourier :

On retrouve les mêmes bandes de vibration pour le matériau SBA-15 et MgO-SBA-15 (20 ; 60), (figure III.6). Un léger élargissement de la bande d'élongation asymétrique pour le matériau

MgO/SBA-15₆₀ peut se traduire par la diminution de la quantité des ponts silanes superficielles suite à l'incorporation des ions métalliques de Mg. Les hydroxyles de surfaces (silanols) ont participé dans la capture des ions métalliques d'où la forte déformation de leurs bandes caractéristiques.

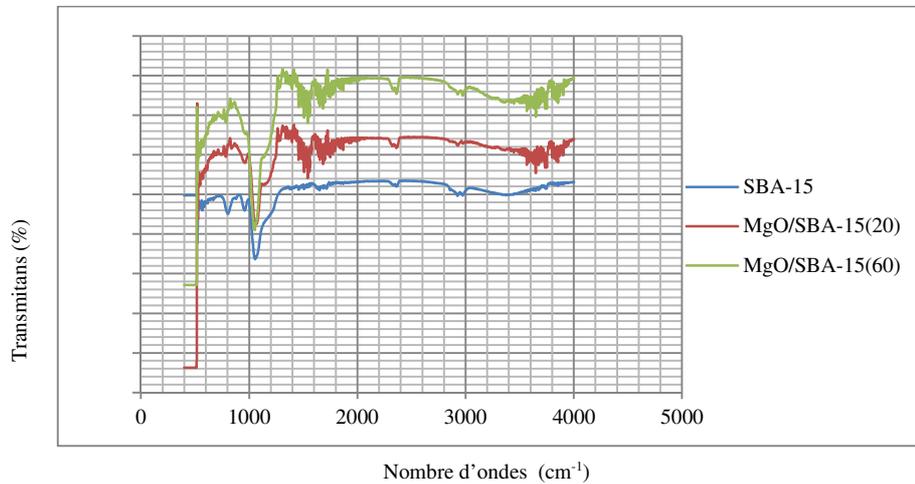


Figure III.6 : Bandes d'absorption des matériaux SBA-15 et MgO/SBA-15_n / Post-synthèse

4. Caractérisation des matériaux MgO/SBA-15-(1,2) :

4.1. Etude par adsorption d'azote :

Les matériaux MgO-SBA-15-(1,2) présentent l'isotherme de type IV (figure III.7) caractéristique des matériaux mésoporeux, muni d'une boucle d'hystérésis de type H1, d'où une distribution des pores bien définie.

La distribution de taille des pores est homogène et fortement répartie dans l'intervalle de 3 à 6 nm (figure III. 7).

Les surfaces spécifiques des matériaux MgO-SBA-15-(1,2) (tableau III.5) sont nettement plus importantes que celle du matériau préparé par ajustement de pH ainsi que la distribution des pores est plus homogène (figure III.7). Il faut noter que l'incorporation du métal avant ou après l'ajout de silice, ainsi que le pH du milieu réactionnel ont un effet significatif sur la morphologie du matériau préparé comme il a été signalé dans la littérature (Ning.W et coll.²).

Les caractéristiques texturales des matériaux sont regroupées dans le tableau III.5 :

Tableau III.5 : Caractéristiques texturales des matériaux SBA-15 et MgO-SBA-15-(1,2):

Matériaux	SBA-15	MgO-SBA-15-1	MgO-SBA-15-2
S_{BET} (m²/g)	534	358	436
Volume poreux totale (cm³/g)	0.59	0.57	0.65
Diamètre poreux moyen (BJH adsorption) (nm)	5.23	4.01	4.01

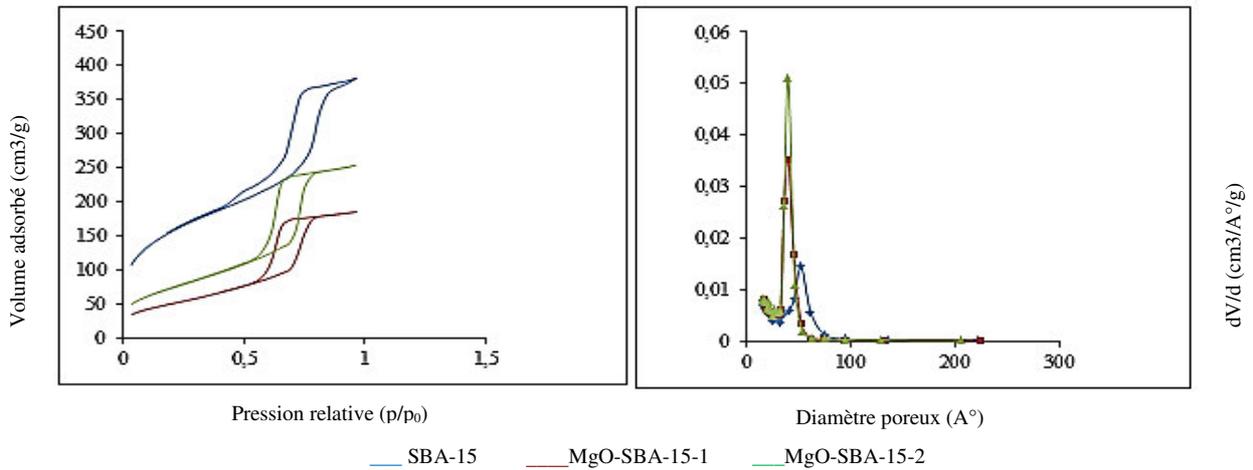


Figure III.7 : Les isothermes d’adsorption –désorption de l’azote ; la répartition poreuse des matériaux SBA-15 ; MgO-SBA-15-(1 ; 2)

4.2. Etude par IR à transformée de Fourier :

On remarque que le matériau MgO-SBA-15-1(figureIII.8) renferme les mêmes bandes caractéristiques que le matériau SBA-15(figureIII.8). La bande autour de 960 cm⁻¹, corrélée à la présence des ions métallique, est devenue plus intense, ce qui confirme la substitution du Si par Mg. On remarque aussi apparition d’un pic très intense autour 2350 cm⁻¹ qui est attribué à la participation des hydroxyles de surface dans l’incorporation du Mg et une déformation attribuée à la formation de liaison Mg-OH, pour les bandes caractéristiques des groupements silanols.

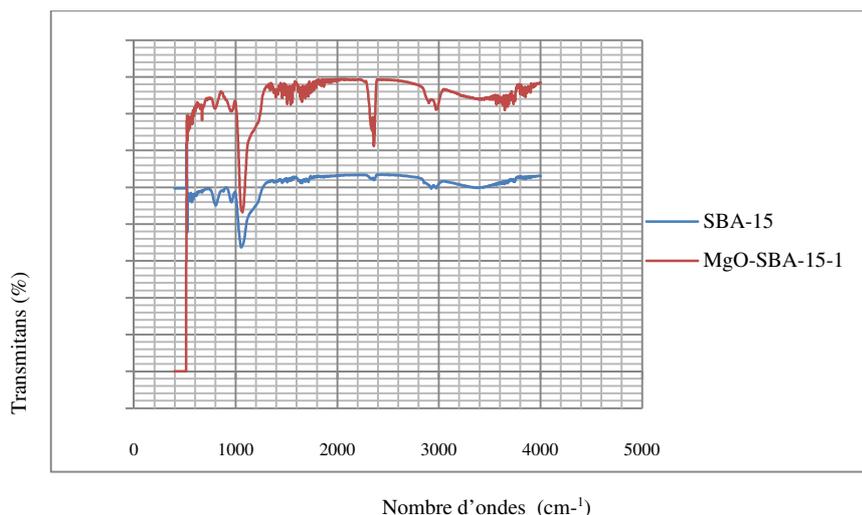


Figure III.8 : Bandes d'absorption des matériaux SBA-15 et MgO-SBA-15-1.

5. Oxydation du cyclohexane sur les catalyseurs mésoporeux incorporés au MgO :

Selon le protocole décrit par W.A.Carvalho ⁵, la réaction d'oxydation du cyclohexane sur les matériaux mésoporeux incorporés au MgO est effectuée dans des autoclaves en téflon, chauffés dans un bain de sable à une température de 70°C, en utilisant le TBHP comme oxydant et l'acétonitrile comme solvant. Le système est maintenu sous agitation magnétique pendant 4 heures.

Les produits de la réaction sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (CPG). Les résultats obtenus étaient défavorables. On était alors obligé de répéter tous les tests en faisant appel à des réacteurs muni de reflux.

Le tableau (III.6) regroupe les taux de conversion et les sélectivités des catalyseurs incorporés au MgO par les différentes méthodes.

Tableau III.6 : Résultats des tests catalytiques issus de CPG :

catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité (one) (%)	Sélectivité (ol) (%)	Sélectivité (autres) (%)
MgO/SBA-15 ₂₀	35	87	11	2
MgO/SBA-15 ₆₀	97	80	7	13
MgO-SBA-15 ₂₀ pH3	40	77	18	5
MgO-SBA-1560 pH3	59	64	8	28
MgO-SBA-15 ₂₀ pH6	42	63	19	18
MgO-SBA-15 ₆₀ pH6	3	68	27	5
MgO-SBA-15-1	61	68	18	14
MgO-SBA-15-2	4	80	12	8

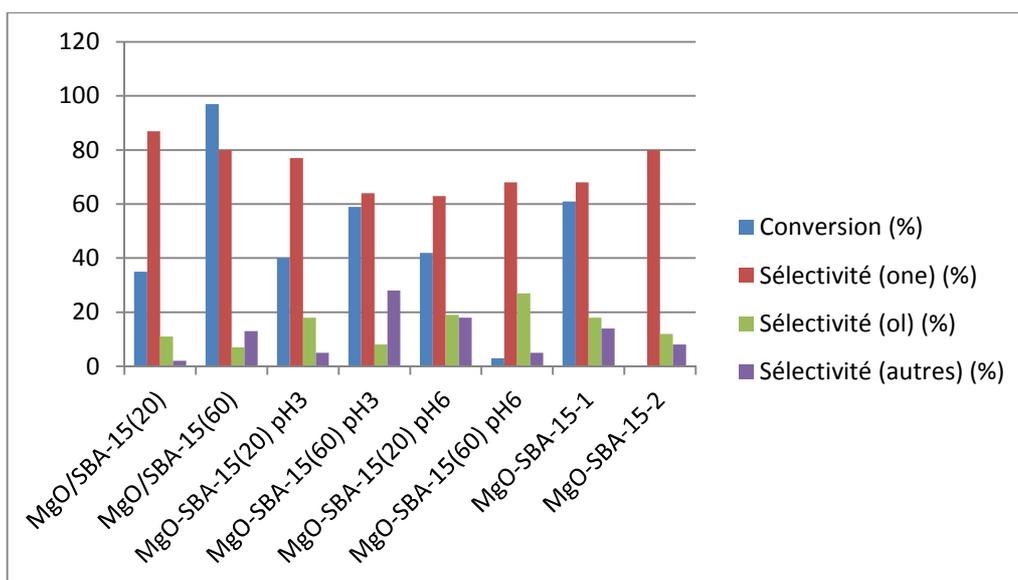


Figure III.9 : résultats des tests catalytiques.

Comme le montre les histogrammes (figure III.9), ainsi que le tableau III.6, la meilleure conversion a été donnée par le matériau MgO/SBA-15₆₀, cela peut être attribué à une forte incorporation de l'oxyde de Magnésium et une meilleure dispersion. Le catalyseur MgO/SBA-15₂₀ est moins actif ce qui laisse supposer la formation d'agglomérats qui font boucher les pores et entraînent sa désactivation.

Le catalyseur MgO-SBA-15-1 préparé par synthèse directe est plus actif que ceux préparés par ajustement de pH. Rappelons que MgO-SBA-15-1 a une surface spécifique plus élevée, une distribution des pores est plus homogène.

La plus faible conversion est donnée par le catalyseur MgO-SBA-15₆₀ préparé à pH 6 cela peut être expliqué par sa plus faible surface spécifique due à l'effondrement de sa structure.

Tous les catalyseurs de l'oxyde de magnésium mésoporeux ont présenté une sélectivité vers le cyclohexanone.

6. Dosage iodométrique :

Pour quantifier la quantité de TBHP mise en jeu, on a procédé à un protocole de dosage décrit dans la partie expérimentale. On a abouti à des faibles conversions, tandis qu'il y avait des résultats négatifs (la quantité de TBHP en t_{final} est supérieure à celle initialement introduite), ce qui donne lieu

à l'hypothèse que le mélange réactionnel à t_{final} renferme une espèce qui réduit les ions iodures. Parmi les produits de la réaction d'oxydation du cyclohexane, on peut citer l'hydroperoxyde de cyclohexyle, qui a des propriétés chimiques proches de TBHP.

Les résultats sont présentés ci-dessous :

Tableau III.7: Résultats de dosage iodométrique :

catalyseur	Conversion TBHP (%)
MgO/SBA-15₂₀	10,5
MgO/SBA-15₆₀	6,08
MgO-SBA-15₂₀ pH3	11,6
MgO-SBA-15₆₀ pH3	/
MgO-SBA-15₂₀ pH6	13,1
MgO-SBA-15₆₀ pH6	/
MgO-SBA-15-1	/
MgO-SBA-15-1	18

Références bibliographiques :

1. K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem*, 1985, 57, 603-619.
2. N. Wang, X. Yu, K. Shen, W. Chu and W. Qian, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38, 9718-9731.
3. Y. M. Wang, Z. Y. Wu, Y. L. Wei and J. H. Zhu, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 84, 127-136.
4. R. Wang, X. Liu, Y. He, Q. Yuan, X. Li, G. Lu and T. Zhang, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010, 145, 386-393.
5. W. A. Carvalho, M. Wallau and U. Schuchardt, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1999, 144, 91-99.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail comporte la synthèse de nanoparticules d'oxyde de magnésium et leur application en oxydation du cyclohexane en phase liquide.

La préparation des matériaux se fait par synthèse directe, par ajustement de pH à 6 et 3 et par post-synthèse.

Les techniques d'analyse d'adsorption d'azote et spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier nous montrent que :

- ❖ La structure de la SBA-15 est maintenue après incorporation du magnésium via différentes stratégies.
- ❖ Une diminution de la surface spécifique et du volume poreux des matériaux MgO-SBA-15 confirme l'insertion du magnésium dans le réseau silicaté.
- ❖ L'incorporation du magnésium avant l'ajout de la source de silice conduit à un matériau ayant une surface spécifique importante et une distribution des pores plus homogène.

L'activité et la sélectivité dans la réaction d'oxydation du cyclohexane sont influencées par la teneur et le mode d'insertion du Mg sur le matériau mésoporeux.

- ❖ Tous les catalyseurs sont sélectifs en cyclohexanone.
- ❖ Le catalyseur Mg/SBA-15₆₀ s'est montré plus actif et très sélectif en cyclohexanone.
- ❖ Le matériau Mg-SBA-15-1 présente une activité importante comparativement à ceux préparés par ajustement de pH.