



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEM

THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité: *Chimie Appliquée*

Par :

GUELLIL Mouna Wissem

Sur le thème

Etude de l'hydrophobicité de matériaux catalytiques par adsorption de molécules sondes suivie par IR

Soutenue publiquement le 06/07/2026 à Tlemcen devant le jury composé de :

BELLIFA Abderrahim	Professeur	Université de Tlemcen	Président
EL-KORSO Sanâa	Professeur	Université de Tlemcen	Directrice de thèse
REKKAB Ilhem	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
AZZI Hadjer	Professeur	Université de Aïn Temouchent	Examineur
DRISS Lahcen	Professeur	Université de Bechar	Examineur
CHOUKCHOU-BRAHAM Abderrahim	Professeur	Université de Tlemcen	Invité

*Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Dédicaces

À la mémoire de mon père
dont l'absence n'a jamais effacé la force, la douceur et les valeurs qu'il
m'a transmises.
Qu'Allah fasse de ce modeste travail un bien qui lui parvienne encore.

À ma mère
pour son amour inconditionnel, sa patience et ses sacrifices qui ont guidé
chacun de mes pas.
Rien de ce chemin n'aurait été possible sans elle.

À mes deux trésors, Nasreddine et Wassim
qui ont donné un sens nouveau à chaque effort et à chaque nuit de
travail.
Que votre maman vous montre, à travers cette thèse, que tout devient
possible lorsque le cœur y croit.

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen, dirigé par le Professeur **Ziani-Cherif Chewki**.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à ma directrice de thèse, **Madame EL-KORSO Sanâa**, pour sa confiance, sa disponibilité et son engagement constant. Je lui suis particulièrement reconnaissante d'avoir accepté de reprendre un sujet avancé, situé en dehors de son domaine de recherche initial, et d'y avoir investi son temps, son énergie et toute son attention. Son accompagnement bienveillant, sa rigueur et son sens du devoir ont été déterminants pour la finalisation de ce travail. Grâce à elle, j'ai pu poursuivre cette thèse avec sérénité et motivation renouvelée.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à **Monsieur TRAVERT Arnaud**, qui m'a encadré avec patience et bienveillance lors de ma mobilité au LCS-Caen. Son expertise et sa disponibilité m'ont permis de m'initier efficacement à un domaine qui m'était alors totalement nouveau, et de tirer le meilleur parti de mes résultats expérimentaux. Son soutien a été déterminant dans l'avancement de mon travail et a enrichi mon parcours scientifique de manière inestimable.

Je tiens également à remercier **Monsieur COUKCHOU-BRAHAM Abderrahim**, malgré les difficultés rencontrées, pour m'avoir offert l'opportunité d'apprendre à voler de mes propres ailes. Son encadrement, même partiel, m'a poussé à puiser au plus profond de moi-même et à donner le meilleur de mes capacités dans un parcours parfois obscur, forgeant ainsi mon autonomie scientifique et personnelle.

Mes remerciements s'adressent également aux directeurs du laboratoire qui se sont succédé au cours de ces années, **Monsieur CHOUKCHOU-BRAHAM Nouredine** et **Monsieur ZIANI-CHERIF Chewki**, pour leur accueil au sein de la structure, ainsi que pour les moyens logistiques et institutionnels mis à ma disposition. Leur soutien tout au long de mon parcours doctoral a contribué à la réalisation de ce travail.

Mes vifs remerciements s'adressent à **Monsieur BELLIFA Abderrahim**, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour avoir accepté de donner de son temps pour juger ce travail et présider le jury de thèse.

J'adresse également mes remerciements les plus sincères à **Madame REKKAB Ilhem**, Professeur à l'Université de Tlemcen pour sa disponibilité à lire, examiner et juger ma thèse. Je tiens aussi à remercier **Madame AZZI Hadjer**, Professeur à l'université de Aïn Temouchent et **Monsieur DRISS Lahcen**, professeur à l'université de Bechar d'avoir accepté d'examiner ce travail et siéger dans le jury de thèse.

Je tiens à remercier chaleureusement **Madame MOKRI Fatima Zohra**, dont l'aide précieuse et le soutien, tant scientifique que moral, m'ont accompagné tout au long de ces années de travail au laboratoire. Je remercie également l'ensemble de **l'équipe technique** pour leur disponibilité, leur flexibilité et leur contribution au bon déroulement de ce travail.

Je remercie **mes frères et sœurs** pour leur soutien constant et leur confiance en mes capacités, qui m'ont toujours encouragée à persévérer.

Je tiens à exprimer une gratitude toute particulière à **Nihel**, qui a toujours été présente, m'encourageant et croyant en moi même lorsque moi-même je doutais. Sa confiance indéfectible et ses mots d'encouragement ont été une véritable source de force et ont grandement contribué à la réalisation de ce travail.

Je remercie également mes amies **Zineb, Ghizlaine et Chaimae**, qui m'ont accompagnée et soutenue tout au long de ces années.

Enfin, je remercie tous les membres du laboratoire, pour leur convivialité, leur amabilité, leur collaboration et l'environnement scientifique stimulant qu'ils ont contribué à créer.

Matériaux

AlSi : la silice-alumine, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

TiSi : le titane- silice, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

Techniques et méthodes de caractérisation

ATG- HDSC : Analyse thermogravimétrique- calorimétrie différentielle à flux de chaleur (Heat-Flux Differential Scanning Calorimetry)

DRX : diffraction par rayons X

BET : Brunauer, Emmett et Teller

BJH : Barret, Joyner et Hallenda

IRTF : infrarouge à transformée de Fourier

ATR : réflexion totale atténuée

Modèles et paramètres d'adsorption

Q_{max} : Capacité maximale d'adsorption

K_L : Constante de Langmuir

K_F : Constante de Freundlich

n : Indice d'hétérogénéité

Q_D : Capacité théorique d'adsorption

E : Énergie moyenne d'adsorption

A : Constante d'équilibre de Temkin

b_T : Constante liée à la chaleur d'adsorption

IAST: Ideal Adsorbed Solution Theory

IH: Indice d'hydrophobicité

R^2 : Coefficient de détermination

RMSE: Root Mean Square Error

Liste des abréviations

AIC: Akaike Information Criterion

Tableau I.1. Tableau synthétique des travaux sur les réactions d'oxydation avec les oxydes	32
Tableau I.2. Synthèse des travaux rapportant l'adsorption compétitive de l'eau et de composés organiques (toluène ou similaires) sur des solides poreux, utilisés pour évaluer l'hydrophobicité ou un IH	43
Tableau I.3. Exemples représentatifs d'applications de la spectroscopie infrarouge pour l'étude de l'hydrophobicité des matériaux et de la compétition adsorption eau/toluène.	49
Tableau II.1. Caractéristiques des produits utilisés.	65
Tableau II.2. Fréquences d'adsorption obtenues lors de l'adsorption de la pyridine sur un solide acide	83
Tableau III.1. Paramètres structuraux issus de la DRX : largeur à mi-hauteur (FWHM) pour 20 % et 50 % AlSi, et diamètre cristallite (loi de Scherrer) pour TiO ₂ et 10% TiSi	103
Tableau III.2. Propriétés texturales des matériaux	108
Tableau III.3. Quantification des sites acides de Lewis à 150 et 250 °C	115
Tableau IV.1. Principales caractéristiques des modèles d'adsorption à deux paramètres utilisés pour la modélisation de l'adsorption de l'eau	129
Tableau IV.2. Paramètres de linéarisation des modèles théoriques appliqués à l'isotherme d'adsorption de l'eau sur les oxydes simples	131
Tableau IV.3. Paramètres de linéarisation des modèles théoriques appliqués aux isothermes d'adsorption de l'eau sur les oxydes mixtes	133
Tableau IV.4. Paramètres de linéarisation des modèles théoriques appliqués à l'isotherme d'adsorption du toluène sur les oxydes simples	144
Tableau IV.5. Paramètres de linéarisation des modèles théoriques appliqués aux isothermes d'adsorption du toluène sur les oxydes mixtes	145

Tableau IV.6. Paramètres statistiques de l'ajustement aux modèles théoriques de l'adsorption de l'eau dans les conditions compétitives 163

Tableau IV.7. Paramètres statistiques de l'ajustement aux modèles théoriques de l'adsorption de l'eau dans les conditions compétitives 165

Tableau IV.8. Indice d'hydrophobicité (IH) des matériaux à différentes compositions du mélange eau/toluène ($P_{\text{tot}} = 14$ torr) dans les deux scénarios d'adsorption 175

Tableau IV.9. Variation de l'indice d'hydrophobicité (IH) en fonction de la composition du mélange eau/toluène dans les deux scénarios d'adsorption (eau $\rightarrow$ toluène et toluène $\rightarrow$ eau) 178

Tableau IV.10. Indice d'hydrophobicité expérimental vs prédit pour le mélange 7/7 eau-toluène 178

Figure I.1. Représentation schématique de l'adsorption physique et chimique	08
Figure I.2. Évolution schématique des mécanismes d'adsorption en fonction de la pression	09
Figure I.3. Adsorption en surface d'un solide poreux : (a) Adsorption localisée ; (b) Monocouche ; (c) Remplissage des micropores ; (d) Multicouches et Condensation capillaire	10
Figure I.4. Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC	11
Figure I.5. Classification des isothermes selon Giles	12
Figure I.6. Représentation comparative des isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich et Temkin.	17
Figure I.7. Structure et groupes de surface de la silice amorphe	27
Figure I.8. Structure et groupes de surface de la γ -alumine	27
Figure I.9. Structure et groupe de surface de l'anatase	28
Figure I.10. Schéma illustrant l'évolution des propriétés structurales, acido-basiques et de polarité des matériaux hybrides M–Si en fonction du rapport M/Si.	30
Figure II.1. Schéma général de la préparation des échantillons	67
Figure II.2. Four de calcination sous air	70
Figure II.3. Schéma général de la calcination des échantillons	70
Figure II.4. schéma explicatif de la loi de Bragg	73
Figure II.5. Appareil DRX « Rigaku MiniFlex 600 »	75
Figure II.6. Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC	76
Figure II.7. Les quatre boucles d'hystérésis selon la classification de L'IUPAC	77

Figure II.8. Schéma de formation de pyridine coordinée.	82
Figure II.9. Schéma de formation de l'ion pyridinium	82
Figure II.10. Spectre IR montrant l'aire maximale et l'intensité d'une bande.	84
Figure II.11. Dispositif expérimental de l'adsorption de molécules sondes suivie par IR au LCSCO	91
Figure III.1. Analyse ATG-HDSC des oxydes simples	95
Figure III.2. Analyse ATG-HDSC des oxydes mixtes	98
Figure III.3. Diffractogrammes des oxydes simples	100
Figure III.4. Diffractogrammes des oxydes à base de Si et/ ou Al	101
Figure III.5. Diffractogrammes des oxydes à base de Si et/ ou Ti	102
Figure III.6. Isothermes d'adsorption/ désorption de N ₂ et distribution BJH des tailles des pores des oxydes simples	104
Figure III.7. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote et distribution BJH des tailles de pores des matériaux	106
Figure III.8. Spectres IRTF des oxydes simples	109
Figure III.9. Spectres IRTF des oxydes à bas de Si et de Al	111
Figure III.10. Spectres IRTF des oxydes à base de Ti et de Si	112
Figure III.11. Spectres IRTF in situ de l'adsorption de la pyridine pour les oxydes simples à différentes températures d'évacuation	114
Figure IV.1. Spectres IRTF du suivi de l'adsorption/ désorption de l'eau sur les oxydes simples à différentes pressions (torr)	123
Figure IV.2. Spectres IRTF du suivi de l'adsorption/ désorption de l'eau sur les oxydes mixtes à différentes pressions (torr)	125

Figure IV.3. Spectres IRTF du suivi de l'adsorption/ désorption de l'eau sur les oxydes mixtes	127
Figure IV.4. Ajustement des isothermes expérimentales d'adsorption de l'eau sur les matériaux aux modèles de Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich (D–R) et Temkin	130
Figure IV.5. Spectre IR du suivi de l'adsorption/ désorption du toluène sur les oxydes simples à différentes pressions (torr)	136
Figure IV.6. Spectres IRTF du suivi de l'adsorption/ désorption du toluène sur les oxydes mixtes à différentes pressions (torr)	138
Figure IV.7. Isothermes expérimentales d'adsorption/ désorption du toluène sur les différents matériaux	141
Figure IV.8. Isothermes d'adsorption du toluène selon l'expérimentale et les modèles théoriques	143
Figure IV.9. Spectres IRTF du suivi de l'adsorption de l'eau-toluène sur (a) SiO_2 , (c) Al_2O_3 , (e) TiO_2 et du toluène- eau sur (b) SiO_2 , (d) Al_2O_3 et (f) TiO_2	151
Figure IV.10. Spectres IRTF du suivi de l'adsorption de l'eau-toluène sur (a) 20% AlSi, (c) 50% AlSi, (e) 10% TiSi et du toluène- eau sur (b) 20% AlSi, (d) 50% AlSi et (f) 10% TiSi	153
Figure IV.11. Comparaison des isothermes d'adsorption de l'eau pure et dans les conditions compétitives pour les oxydes simples	155
Figure IV.12. Comparaison des isothermes d'adsorption de l'eau pure et dans les conditions compétitives pour les oxydes mixtes	157
Figure IV.13. Comparaison des isothermes d'adsorption du toluène pur et dans les conditions compétitives	158
Figure IV.14. Comparaison des isothermes d'adsorption du toluène pur et dans les conditions compétitives	160

Figure IV.15. Ajustement aux modèles théoriques de l'adsorption de l'eau sur une surface saturée en toluène	162
Figure IV.16. Ajustement aux modèles théoriques de l'adsorption du toluène sur une surface préalablement hydratée	164
Figure IV.17. Courbes croisées expérimentales : quantité du toluène adsorbée en fonction de la quantité d'eau correspondante	167
Figure IV.18. Courbes croisées prédites par le modèle IAST-Freundlich pour les oxydes simples	170
Figure IV.19. Courbes croisées prédites par le modèles IAST-Freundlich pour les oxydes mixtes	172
Figure IV.20. Variation de l'indice d'hydrophobicité selon la composition du mélange et la séquence d'adsorption	179

Sommaire

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre I : Contexte de l'étude

Introduction	5
--------------------	---

Phénomène général de l'adsorption	7
---	---

1.Phénomène général de l'adsorption	8
--	----------

1.1. Principes généraux de l'adsorption.....	8
--	---

1.2. Isothermes d'adsorption	9
------------------------------------	---

1.3. Approche thermodynamique de l'adsorption	12
---	----

1.4. Modèles théoriques d'adsorption.....	13
---	----

1.4.1. Modèle de Langmuir	14
---------------------------------	----

1.4.2. Modèle de Freundlich	15
-----------------------------------	----

1.4.3. Modèle de Dubinin-Radushkevich	15
---	----

1.4.4. Modèle de Temkin	16
-------------------------------	----

1.5. Extension aux systèmes multi-composants	18
--	----

1.5.1. Extension des modèles mono-composants aux mélanges.....	18
--	----

1.5.2. IAST:une théorie thermodynamique générale pour l'adsorption multicomposants	19
--	----

1.5.3. Couplage IAST–Freundlich pour les solides poreux hétérogènes	21
---	----

1.6. Influence des paramètres thermodynamiques et texturaux.....	22
--	----

1.6.1. Influence des paramètres thermodynamiques	22
--	----

1.6.2. Influence des paramètres texturaux.....	23
--	----

1.6.3. Interaction entre paramètres thermodynamique et texturaux.....	23
---	----

1.7. Notion d'hétérogénéité de surface et adsorption sur solides poreux	24
---	----

Adsorption sur les oxydes métalliques.....	25
--	----

2.Adsorption sur les oxydes métalliques et matériaux dérivés	26
---	-----------

2.1. Oxydes simples.....	26
--------------------------	----

2.2. Matériaux hybrides (SiAl, TiSi)	29
--	----

2.2.1. Intérêt scientifique et industriel	29
2.2.2. Effet du rapport M/Si sur la structure et la texture	29
2.2.3. Influence du rapport M/Si sur les propriétés structurales et de surface	29
2.3. Mécanismes d'adsorption spécifiques	31
2.4. Importance des matériaux dans les réactions d'oxydation en phase liquide	32
Hydrophobicité/ hydrophilie de surface.....	35
3. Notion de l'hydrophobicité	36
3.1. Définitions et approches	36
3.1.1. Approche macroscopique vs définition moléculaire.....	36
3.1.2. Vers une échelle d'hydrophobicité centrée sur les adsorbats	37
3.2. Hydrophobicité des solides poreux.....	37
3.2.1. Rôle de la chimie de surface	38
3.2.2. Polarité locale, OH isolés et ponts hydroxyles	38
3.2.3. Lien avec la sélectivité eau/toluène	39
3.3. Méthodes de quantification de l'hydrophobicité	39
3.3.1. Méthodes macroscopiques : angle de contact et mouillabilité.....	39
3.3.2. Méthodes calorimétriques	40
3.3.3. Méthodes spectroscopiques IR	40
3.3.4. Méthodes basées sur l'adsorption : isothermes et indices structuraux.....	40
3.4. Indice d'hydrophobicité.....	41
3.4.1. Pourquoi le système eau/toluène ?	41
3.4.2. Définitions et calculs de l'indice d'hydrophobicité IH.....	41
3.4.3. Adsorption compétitive dynamique vs statique	42
3.5. Intérêt des courbes croisées et informations qu'elles apportent	44
Caractérisations des phénomènes d'adsorption par spectroscopie IR	45
4. Spectroscopie IR dans le domaine de l'adsorption	46
4.1. Rôle de l'IR dans la compréhension des interactions adsorbat-surface.....	46

4.2. Avantages de l'utilisation de IR par rapport aux techniques classiques.....	46
4.3. Suivi des bandes caractéristiques : OH, CH, π -OH, etc.....	47
4.4. Etat de l'art : Apports de la spectroscopie IR dans l'étude de l'hydrophobicité et de la compétition eau/toluène.....	48
4.4.1. Limites des approches IR classiques.....	49
4.4.2. Intérêt de combiner IR avec modélisation (quantitatif et mécanismes).....	50
4.5. Conclusion.....	51
Références.....	52

Chapitre II : Partie expérimentale

1. Introduction	65
2. Synthèse des oxydes.....	65
2.1. Synthèse des oxydes simples.....	65
2.1.1. Synthèse de l'oxyde simple SiO ₂	68
2.1.2. Synthèse de l'oxyde simple Al ₂ O ₃	68
2.2. Synthèse de l'oxyde simple TiO ₂	69
2.3. Synthèse des oxydes mixtes	69
3. Techniques de caractérisations.....	69
3.1. Analyse Thermique (ATG-HDSC).....	71
3.1.1. Principe.....	71
3.1.2. Appareillage et mode opératoire	72
3.2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	72
3.2.1. Principe.....	72
3.2.2. Appareillage et mode opératoire	74
3.3. Caractérisation des propriétés texturales par adsorption d'azote	75
3.3.1. Principe.....	75
3.3.2. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET	77
3.3.3. Détermination de la répartition poreuse par la méthode BJH	79

3.3.4. Appareillage et mode opératoire	79
3.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	80
3.4.1. Principe.....	80
3.4.2. Accessoire de Réflection Totale Atténuée (ATR).....	80
3.4.3. Appareillage et conditions de mesures	81
3.5. Mesure de l'acidité par Infrarouge à Transformée de Fourier.....	81
3.5.1. Principe.....	81
3.5.2. Appareillage et mode opératoire	84
4. Analyse quantitative du caractère hydrophobe/ hydrophile des catalyseurs ..	85
4.1. Dispositif expérimental.....	85
4.2. Traitement des données	87
4.3. Quantification de l'adsorption par spectroscopie infrarouge	89
4.4. Isothermes d'adsorption	90
4.5. L'adsorption compétitive.....	90
4.6. Dispositif expérimental au LCSCO	90
Références.....	92

Chapitre III : Caractérisations des matériaux

Introduction	94
1. Caractérisations des oxydes.....	94
1.1. Analyse thermique ATG-HDSC	94
1.2. Caractérisations par DRX	99
1.3. Analyse texturale par adsorption d'azote.....	103
1.4. Analyse spectroscopique IRTF	109
1.5. Mesure de l'acidité par adsorption de pyridine suivie par IRTF	112
2. Conclusion	115
Références.....	116

Chapitre IV : Résultats et discussions

Introduction	120
Volet 1 : Adsorption des corps purs	121
1. Adsorption de l'eau pure	122
1.1. Etude des spectres IRTF	122
1.2. Etude des isothermes d'adsorption	126
1.2.1. Isothermes expérimentales	126
1.2.2. Ajustement aux modèles théoriques	129
2. Adsorption/ désorption du toluène pur	135
2.1. Suivi par IRTF	135
2.2. Etude des isothermes d'adsorption	140
2.2.1. Isothermes expérimentales	140
2.2.2. Ajustement aux modèles théoriques	142
3. Bilan des résultats en conditions pures	147
Volet 2: Adsorption compétitive	150
1. Etude des spectres IRTF	150
2. Etudes des isothermes d'adsorption	154
2.1. Comparaison avec les isothermes en conditions pures	154
2.1.1. Adsorption de l'eau	154
2.1.2. Adsorption du toluène	158
2.2. Ajustement aux modèles théoriques	161
2.2.1. Comportement de l'eau en présence de toluène : ajustement aux modèles	161
2.2.2. Comportement du toluène en présence d'eau : ajustement aux modèles	164
2.2.3. Bilan comparatif des modèles en conditions compétitives	165
2.3. Analyse mécanistique de la compétition eau/toluène	166
2.3.1. Courbes expérimentales	166
2.3.2. Courbes prédites théoriquement	169

Sommaire

2.3.3. Indice d'hydrophobicité	174
3. Bilan des résultats en conditions compétitives.....	180
Références.....	182
Conclusion générale.....	190

Introduction générale

Dans de nombreux domaines scientifiques et technologiques, qu'il s'agisse de la formulation des peintures, du traitement des eaux, des matériaux de construction ou encore des procédés catalytiques hétérogènes, les interactions entre les surfaces solides et les molécules environnantes constituent un déterminant majeur du comportement et de la performance des matériaux. Parmi les propriétés de surface influençant ces interactions, l'hydrophobicité occupe une place centrale. Elle régit la capacité d'un matériau à repousser ou à adsorber l'eau, contrôle la diffusion des espèces moléculaires, influence la stabilisation d'espèces réactives et conditionne, plus largement, la durabilité et l'efficacité fonctionnelle des matériaux dans divers environnements.

Dans les procédés industriels, cette propriété devient particulièrement critique lorsque les matériaux sont utilisés comme adsorbants ou catalyseurs en phase liquide, où coexistent souvent des espèces polaires (eau, solvants) et apolaires (substrats organiques ou aromatiques). Ces environnements multiphasiques induisent des phénomènes d'adsorption complexes et compétitifs [1], rendant l'hydrophobicité déterminante pour la distribution des adsorbats, la sélectivité locale et la stabilité des espèces réactives, et donc pour la performance catalytique globale [2]. Ainsi, la compréhension et la maîtrise des mécanismes gouvernant l'hydrophobicité demeurent un enjeu scientifique et technologique majeur, en particulier pour le développement de surfaces fonctionnalisées, de matériaux autonettoyants ou de catalyseurs robustes et efficaces en milieu aqueux.

L'hydrophobicité d'un solide est directement liée à sa chimie de surface locale: densité et nature des groupes hydroxyles, polarité du réseau, présence de sites de Lewis ou de Brønsted, degré d'hydroxylation, ou encore distribution spatiale de sites hydrophiles et hydrophobes. Un matériau hydrophile interagit fortement avec l'eau via des réseaux de liaisons hydrogène, tandis qu'une surface hydrophobe favorise l'adsorption des composés organiques via des interactions dispersives ou π -surface [3]. Ces phénomènes ont été abondamment étudiés pour les oxydes métalliques tels que la silice, l'alumine ou le titane, dont la diversité structurale se reflète dans des comportements d'adsorption très contrastés [4].

En milieu liquide, l'eau impose une contrainte supplémentaire : sa forte polarité, sa capacité à former des réseaux étendus et son affinité marquée pour les groupes hydroxyles en font un adsorbat particulièrement compétitif [5]. Elle peut ainsi occuper préférentiellement la surface des matériaux hydrophiles, bloquer les sites actifs et limiter l'accès aux molécules organiques. À l'inverse, sur des matériaux plus hydrophobes, la répulsion de l'eau améliore la

diffusion des composés organiques et favorise leur stabilisation, améliorant la sélectivité des réactions vers les produits désirés [6].

Cette compétition eau/ composé organique est particulièrement bien illustrée par le couple eau-toluène, utilisé comme système modèle. Plusieurs travaux ont montré que la composition élémentaire (comme le rapport Si/Al dans les zéolithes) ou la nature du métal dans les hybrides M-Si modulait fortement la sélectivité d'adsorption et les performances catalytiques en milieu aqueux [7-9].

Dans ce contexte, cette thèse s'intéresse à une famille spécifique de matériaux : les oxydes simples (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2) et les matériaux hybrides M-Si, obtenus par incorporation contrôlée de métaux (Al ou Ti) dans le réseau silicaté.

Ces matériaux représentent un modèle idéal pour étudier l'hydrophobicité, car :

- ils possèdent des environnements OH variés (isolés, germaniques, pontants) ;
- ils présentent des polarités très contrastées ;
- ils permettent de moduler finement le caractère hydrophile/hydrophobe via la composition (ex. Si/Al) ou la nature du métal (Al vs Ti) ;
- ils sont largement utilisés en catalyse hétérogène, notamment en conditions où l'eau est omniprésente.

Malgré son importance majeure, la quantification de l'hydrophobicité dans les solides poreux reste un défi méthodologique. Les mesures macroscopiques telles que l'angle de contact ou la mouillabilité ne reflètent pas fidèlement la chimie de surface à l'intérieur de réseaux micro- et mésoporeux [10]. Les méthodes calorimétriques ou les isothermes d'adsorption d'eau fournissent des informations utiles, mais elles ne distinguent pas la contribution individuelle des différents environnements de surface [11]. De plus, les matériaux hybrides, présentant des distributions complexes de sites hydrophiles et hydrophobes, nécessitent des approches capables de sonder finement l'hétérogénéité locale [12].

Face à ces limitations, l'objectif principal de cette thèse est d'appliquer une méthodologie intégrée permettant de quantifier l'hydrophobicité effective d'oxydes métalliques et hybrides, en utilisant des molécules sondes contrastées (eau et toluène) et des techniques spectroscopiques IRTF couplées à la modélisation théorique.

Cette approche vise à :

- identifier la nature et la hiérarchie des sites d'adsorption ;
- analyser la compétition eau/toluène ;
- relier les spectres FTIR aux quantités adsorbées ;
- déterminer le caractère hydrophile ou hydrophobe effectif de chaque matériau.

Ce travail s'inscrit dans un effort plus large visant à comprendre et à maîtriser les propriétés d'hydrophobicité à l'échelle locale, afin d'optimiser l'efficacité des matériaux en conditions réelles, notamment en catalyse liquide. L'approche méthodologique proposée combine la spectroscopie FTIR, des molécules sondes contrastées et une modélisation thermodynamique rigoureuse, offrant ainsi un cadre analytique robuste pour l'étude des surfaces hétérogènes. A cet effet, L'organisation de ce manuscrit repose sur quatre chapitres principaux :

Le **chapitre I** présente le contexte de l'étude en abordant successivement le phénomène d'adsorption et ses modèles théoriques (Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, IAST), les oxydes métalliques simples et hybrides et leur rôle en adsorption et catalyse, les notions d'hydrophobicité et d'indicateurs de surface tels que l'indice d'hydrophobicité (IH), ainsi que la spectroscopie infrarouge comme outil d'analyse des interactions adsorbat-surface.

Le **chapitre II** décrit la partie expérimentale, incluant les procédés de synthèse des matériaux, les techniques de caractérisation et le protocole expérimental suivi.

Le **chapitre III** expose les résultats liés à la structure et à la texture des matériaux, mettant en évidence les corrélations entre composition, morphologie et propriétés de surface.

Le **chapitre IV** présente les résultats d'adsorption, en distinguant l'étude des corps purs de l'adsorption compétitive, ce qui permet d'évaluer sélectivité et interactions dans les systèmes étudiés.

Enfin, cette étude se clôturera par une conclusion et des perspectives qui en découlent.

Références

- [1] V.M. Gun'ko, G.R. Yurchenko, V.V. Turov, E.V. Goncharuk, V.I. Zarko, A.G. Zabuga, A.K. Matkovsky, O.I. Oranska, R. Lebeda, J. Skubiszewska-Zieba, W. Janusz, G.J. Phillips, S.V. Mikhlovsky, Adsorption of polar and nonpolar compounds onto complex nanooxides with silica, alumina, and titania, *J Colloid Interface Sci*, 348 (2010) 546-558.
- [2] B. Rotenberg, A.J. Patel, D. Chandler, Molecular explanation for why talc surfaces can be both hydrophilic and hydrophobic, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 20521-20527.
- [3] H.-L. Wang, Z.-P. Hu, H. Li, Dissociation of liquid water on defective rutile TiO₂ (110) surfaces using ab initio molecular dynamics simulations, *Frontiers of Physics*, 13 (2018) 138107.
- [4] A.L.R. dos Santos, R.M.N. de Assunção, A.M. de Faria, Quantification of Hydroxyl Groups from Alumina in Aluminosilicate Materials by Adsorption Isotherms, *Br. J. Anal. Chem*, 5 (2018) 48-59.
- [5] H. Chen, M.A. Blatnik, C.L. Ritterhoff, I. Sokolovic, F. Mirabella, G. Franceschi, M. Riva, M. Schmid, J. Cechal, B. Meyer, Water structures reveal local hydrophobicity on the In₂O₃ (111) surface, *ACS nano*, 16 (2022) 21163-21173.
- [6] E. Sarti, T. Chenet, L. Pasti, A. Cavazzini, E. Rodeghero, A. Martucci, Effect of Silica Alumina Ratio and Thermal Treatment of Beta Zeolites on the Adsorption of Toluene from Aqueous Solutions, *Minerals*, 7 (2017) 22.
- [7] E. Hessou, L. Bédé, H. Jabraoui, A. Semmeq, M. Badawi, V. Valtchev, Adsorption of Toluene and Water over Cationic-Exchanged Y Zeolites: A DFT Exploration, *Molecules*, 26 (2021) 5486.
- [8] B.S. Bal'zhinimaev, E.A. Paukshtis, A.V. Toktarev, E.V. Kovalyov, M.A. Yaranova, A.E. Smirnov, S. Stompel, Effect of water on toluene adsorption over high silica zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials*, 277 (2019) 70-77.
- [9] R.M. Serra, E.E. Miró, A.V. Boix, FTIR study of toluene adsorption on Cs-exchanged mordenites, *Microporous and Mesoporous Materials*, 127 (2010) 182-189.
- [10] S. Satyam, S. Patra, Innovations and challenges in adsorption-based wastewater remediation: A comprehensive review, *Heliyon*, 10 (2024) e29573.
- [11] P.C. Gravelle, Calorimetry in adsorption and heterogeneous catalysis studies, *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 16 (1977) 37-110.
- [12] V. Boffa, L. Parmeggiani, A.H. Nielsen, G. Magnacca, Hydrophilicity and surface heterogeneity of TiO₂-doped silica materials for membrane applications, *Microporous and Mesoporous Materials*, 221 (2016) 81-90.

Contexte de l'étude

Introduction

L'adsorption constitue un phénomène fondamental dans de nombreux procédés industriels, notamment dans les domaines de la catalyse, de la dépollution et du traitement de l'air ou de l'eau [1-3]. Le contrôle de ce phénomène est particulièrement déterminant lorsque les réactions s'effectuent en phase liquide, où la nature chimique et l'état de surface du solide conditionnent directement l'efficacité catalytique [4, 5]. Dans ce contexte, la maîtrise de l'hydrophobicité des matériaux catalytiques apparaît comme un levier essentiel pour optimiser la sélectivité et la stabilité des catalyseurs, en régulant leur interaction avec les phases aqueuse et organique [6-8].

La caractérisation quantitative de l'hydrophobicité reste un défi ancien et toujours d'actualité, car elle dépend à la fois de la composition chimique, de la texture poreuse et de l'environnement réactionnel du matériau. Les approches classiques, angle de contact, mouillabilité, calorimétrie d'immersion, apportent une vision macroscopique mais ne rendent pas compte de la distribution énergétique ni des phénomènes moléculaires à l'intérieur des pores actifs [9, 10].

Pour les solides poreux, l'angle de contact est fortement influencé par la rugosité et la capillarité, tandis que la calorimétrie fournit une énergie moyenne sans distinction des sites d'adsorption. Ces limites, déjà soulignées par Elhaj et Ho [11, 12], montrent qu'aucune méthode unique ne permet d'isoler l'effet textural du comportement chimique de surface.

Dans ce contexte, les techniques spectroscopiques in situ, en particulier la FTIR/DRIFTS, se distinguent par leur capacité à suivre les interactions locales (liaison H, coordination, interactions π) et leur évolution dynamique lors de l'adsorption compétitive [13]. L'approche adoptée ici, combinant suivi FTIR et modélisation IAST-Freundlich, offre ainsi un cadre cohérent pour relier les signatures moléculaires à une évaluation quantitative de l'hydrophobicité. Ce chapitre présente les principes théoriques et conceptuels sur lesquels repose cette étude. Il est organisé en quatre volets complémentaires :

- le premier est consacré au phénomène de l'adsorption, aux modèles théoriques (Langmuir, Freundlich, IAST) et à leurs limites dans la description des systèmes binaires ;

- le second concerne les oxydes métalliques simples et hybrides et leur importance dans le domaine de l'adsorption et de la catalyse ;
- ensuite, le troisième aborde les notions d'hydrophobicité et de chimie de surface, ainsi que sur les indicateurs tels que l'indice d'hydrophobicité (IH), permettant de relier expérimentalement polarité, texture et réactivité de surface;
- enfin, le quatrième présente la spectroscopie infrarouge comme outil d'analyse des interactions adsorbat-surface et de quantification des espèces adsorbées.

Phénomène général de
l'adsorption

1. Phénomène général de l'adsorption

1.1. Principes généraux de l'adsorption

L'adsorption désigne le processus par lequel des molécules en phase gazeuse ou liquide se fixent à la surface d'un solide, formant une couche plus ou moins ordonnée d'adsorbats. Ce phénomène, intrinsèquement interfacial, traduit la recherche d'un nouvel équilibre entre les forces attractives du solide et l'énergie thermique du fluide environnant. Il s'accompagne d'une modification locale de l'énergie de surface, de la densité électronique et parfois de la structure du solide lui-même [14, 15].

Deux régimes fondamentaux coexistent : la physisorption, gouvernée par les interactions de van der Waals, réversible et généralement rapide, et la chimisorption, impliquant la formation de liaisons chimiques spécifiques (covalentes ou ioniques), souvent irréversibles et énergétiquement plus intenses [16, 17] (figure I.1). Entre ces deux extrêmes, les surfaces hétérogènes, telles que les oxydes métalliques, présentent une continuité d'états énergétiques où coexistent interactions faibles et fortes, rendant l'interprétation quantitative plus complexe.

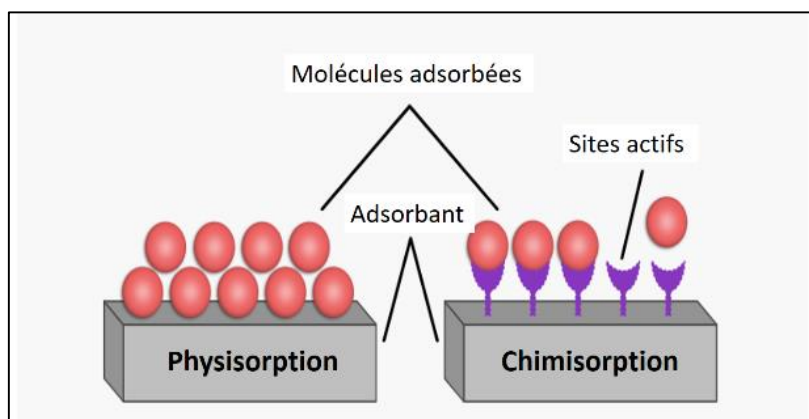


Figure I.1. Représentation schématique de l'adsorption physique et chimique

L'intensité et la nature de l'adsorption dépendent non seulement de la chimie de surface (type et densité des sites actifs) mais aussi de la texture poreuse (surface spécifique, taille et connectivité des pores) [18, 19]. Ces paramètres déterminent la manière dont les molécules se répartissent, interagissent et diffusent à l'intérieur du solide.

L'adsorption peut s'effectuer sous des régimes de pression variés, qui modifient la nature et l'intensité des interactions gaz-surface (figure I.2.) :

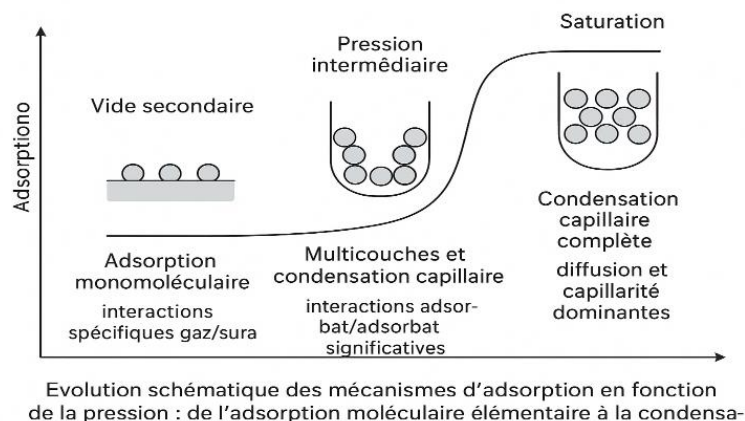


Figure I.2. Évolution schématique des mécanismes d'adsorption en fonction de la pression

- Sous vide primaire ou secondaire (10^{-3} – 10^{-5} mbar), l'adsorption est gouvernée par les interactions moléculaires élémentaires entre gaz et surface active. Ce régime, , permet d'explorer les premiers stades d'adsorption moléculaire et les interactions spécifiques entre sites de surface et adsorbats.
- À pressions intermédiaires (10^{-2} – 10^2 torr), typiques des isothermes d'adsorption, apparaissent des phénomènes coopératifs tels que l'adsorption en multicouches ou la condensation capillaire dans les pores mésostructurés.
- À pressions plus élevées, notamment en conditions proches de la saturation, la diffusion dans les pores et la capillarité deviennent prépondérantes, modifiant la distribution des molécules au sein du solide.

Sous des conditions de vide secondaire, l'adsorption se limite aux premières couches moléculaires et permet d'examiner les interactions élémentaires entre les sites de surface et les molécules sondes, avant l'apparition des effets de condensation capillaire ou de diffusion collective [14, 15, 19]. Cette approche expérimentale, couplée au suivi in situ par spectroscopie infrarouge (FTIR), offre une vision directe des mécanismes d'ancrage moléculaire et des transformations structurales de surface.

Les relations entre quantité adsorbée et pression partielle définissent alors les isothermes d'adsorption, véritables signatures du comportement des surfaces solides.

1.2. Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption représente la relation entre la quantité de gaz adsorbée et la pression d'équilibre de ce gaz à température constante. Elle constitue la signature expérimentale

du comportement d'un solide vis-à-vis d'un adsorbant donné. La quantité adsorbée, notée généralement q_a (en $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$), traduit le rapport entre la quantité d'adsorbant fixée et la masse d'adsorbant, pour une pression d'équilibre p . Lorsque la température d'expérimentation est inférieure à la température critique de l'adsorbant, il est courant d'exprimer cette relation en fonction de la pression relative P/P_0 , où P_0 correspond à la pression de vapeur saturante à la température considérée.

L'évolution de la quantité adsorbée avec la pression rend compte des différentes étapes du processus : adsorption localisée sur les sites de haute énergie, formation d'une monocouche, puis apparition de multicouches et, dans certains cas, condensation capillaire au sein des pores mésostructurés. Ces étapes successives sont schématisées sur la **Figure I.3**, illustrant l'accroissement progressif du recouvrement de surface.

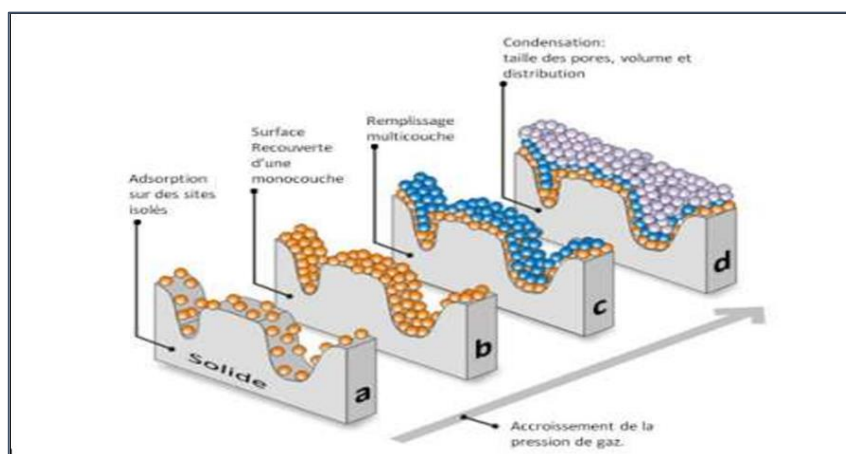


Figure I.3. Adsorption en surface d'un solide poreux : (a) Adsorption localisée ; (b) Monocouche ; (c) Remplissage des micropores ; (d) Multicouches et Condensation capillaire [20]

Afin de faciliter la lecture et la comparaison des comportements d'adsorption, l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) a proposé une classification normalisée des isothermes en six types fondamentaux (**figure I.4**). Cette classification, dérivée des travaux de Brunauer et collaborateurs [21], distingue les matériaux microporeux (type I), non poreux ou macroporeux (type II), mésoporeux (type IV), ainsi que des cas plus spécifiques liés à des interactions adsorbant–adsorbant faibles ou à des surfaces énergétiquement homogènes (types III, V et VI).

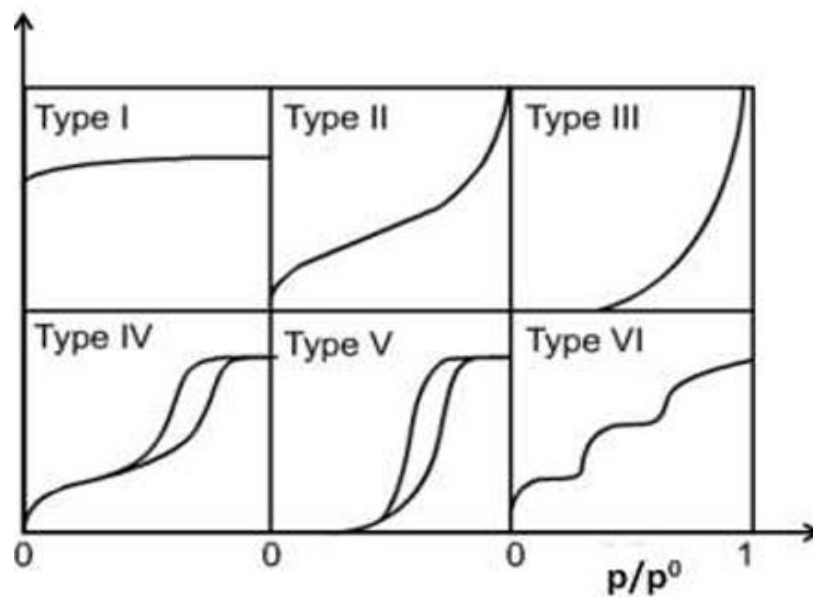


Figure I.4. Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC [22]

Dans la pratique, les isothermes expérimentales réelles ne se conforment que rarement à un type unique : elles présentent le plus souvent un comportement mixte, combinant plusieurs caractéristiques de ces modèles idéalisés [23]. Cette diversité reflète la complexité intrinsèque des surfaces réelles, où coexistent hétérogénéité chimique, distribution de tailles de pores et effets coopératifs entre molécules adsorbées.

L'analyse formelle des isothermes d'adsorption permet ainsi de qualifier la nature des interactions entre la surface solide et les molécules adsorbées. Toutefois, pour relier ces observations expérimentales à des grandeurs énergétiques mesurables, il est nécessaire d'adopter une approche thermodynamique rigoureuse.

1.3. Approche thermodynamique de l'adsorption

L'approche thermodynamique de Gibbs constitue le fondement conceptuel de l'étude de l'adsorption à l'interface gaz–solide. Elle repose sur la définition d'une surface de séparation fictive entre la phase gazeuse et la phase adsorbée, permettant d'introduire la notion d'excès d'adsorption. Ce dernier correspond à la quantité de matière localisée à l'interface, donnée par

$$n_{ex} = n_{total} - n_{gaz} - n_{solide}$$

où n_{gaz} et n_{solide} représentent les quantités qui existeraient respectivement si chaque phase occupait seule le système [16, 24].

À l'équilibre thermodynamique, le potentiel chimique de l'adsorbat dans la phase gazeuse est égal à celui dans la phase adsorbée :

$$\mu_{gaz}(T, p) = \mu_{ads}(T, \theta)$$

où θ désigne la couverture de surface. Cette relation relie les paramètres macroscopiques mesurables (pression, quantité adsorbée) aux propriétés énergétiques du système [15].

Ce formalisme général permet d'interpréter l'adsorption comme un équilibre de phases et constitue la base théorique sur laquelle reposent les modèles empiriques ultérieurs, tels que ceux de Langmuir, Freundlich et BET, qui traduisent des cas particuliers de ce traitement continu de Gibbs [21, 25].

Sur la base de cette formulation thermodynamique, plusieurs modèles ont été développés afin de décrire quantitativement la relation entre la quantité adsorbée et la pression d'équilibre. Ces modèles, issus de simplifications ou d'approximations du formalisme de Gibbs, permettent de traduire la diversité des comportements d'adsorption observés expérimentalement.

1.4. Modèles théoriques d'adsorption

L'interprétation quantitative des isothermes d'adsorption repose sur des modèles établissant une relation mathématique entre la quantité adsorbée et la pression d'équilibre. Ces modèles traduisent, sous différentes hypothèses, les mécanismes et les énergies d'interaction mis en jeu à l'interface solide–gaz. Les formulations les plus classiques s'appuient sur la théorie de Langmuir, fondée sur l'hypothèse d'une monocouche uniforme d'adsorbats, et sur le modèle empirique de Freundlich, qui rend compte de la nature hétérogène des surfaces réelles. D'autres approches, telles que celles de Dubinin–Radushkevich (D–R) et de Temkin, introduisent des considérations énergétiques plus fines, permettant d'évaluer respectivement la nature physique ou chimique de l'adsorption et la distribution des énergies de liaison à la surface du solide.

L'examen conjoint de ces différents modèles offre une description plus complète du phénomène d'adsorption, en associant la représentativité expérimentale à la signification physico-chimique des paramètres obtenus.

1.4.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir constitue l'un des fondements de la description quantitative de l'adsorption sur les surfaces solides. Développé initialement pour des systèmes gaz–solide [25], il repose sur l'hypothèse que l'adsorption s'effectue sur un ensemble de sites énergétiquement équivalents, chacun pouvant retenir au maximum une molécule d'adsorbat. Les interactions latérales entre molécules adsorbées sont supposées négligeables, de sorte que l'adsorption aboutit à la formation d'une monocouche saturante.

La relation reliant la quantité adsorbée à la pression d'équilibre p s'exprime par l'équation de Langmuir :

$$q = \frac{q_{\max} K_L P}{1 + K_L P}$$

Où q est la quantité adsorbée à l'équilibre ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), $q_{\max}$ la capacité maximale correspondant à la monocouche, et K_L la constante d'affinité (Pa^{-1}), liée à l'énergie d'adsorption.

Cette expression peut être linéarisée sous la forme :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{P}{q_{\max} K_L} \cdot \frac{1}{P}$$

Permettant d'estimer expérimentalement les paramètres $q_{\max}$ et K_L à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine en traçant la courbe $1/q = f(1/P)$. Le modèle de Langmuir décrit adéquatement les adsorptions de type I selon la classification IUPAC, correspondant à des surfaces homogènes et à des interactions adsorbat–adsorbant dominantes.

Cependant, dans le cas de solides présentant une distribution d'énergies de surface ou des hétérogénéités structurales, le modèle de Langmuir devient insuffisant. Pour ces systèmes, une description empirique plus flexible est fournie par le modèle de Freundlich, qui sera détaillé dans la section suivante.

1.4.2. Modèle de Freundlich

Le modèle empirique de Freundlich (1906) constitue l'une des premières tentatives de description quantitative de l'adsorption sur des surfaces hétérogènes [26]. Contrairement à l'approche de Langmuir, il ne suppose ni uniformité énergétique des sites actifs ni formation

d'une monocouche. Ce modèle s'applique particulièrement bien aux systèmes gaz–solide présentant une distribution continue des énergies de liaison et pour lesquels l'adsorption n'atteint pas de plateau de saturation.

L'isotherme de Freundlich s'exprime selon la relation :

$$q = K_F p^{1/n}$$

Où q est la quantité adsorbée à la pression p , K_F est la constante de Freundlich liée à la capacité d'adsorption, et $1/n$ est un exposant empirique décrivant l'intensité de l'adsorption. Selon la valeur de $1/n$, la pente comprise entre 0 et 1 est une mesure de l'intensité de l'adsorption ou de l'hétérogénéité de la surface, devenant de plus en plus hétérogène à mesure que sa valeur se rapproche de zéro. Alors qu'une valeur inférieure à l'unité implique un processus de chimisorption où $1/n$ supérieur à 1 indique une adsorption coopérative [27].

L'équation peut également s'écrire sous forme logarithmique, facilitant sa linéarisation expérimentale en traçant la courbe $\ln q = f(\ln P)$ à partir de l'équation:

$$\ln q = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln P$$

Le modèle de Freundlich reste valide dans le domaine des basses pressions, où la formation de multicouches est négligeable. Bien qu'il ne permette pas de prédire une capacité maximale d'adsorption, il constitue une référence empirique efficace pour comparer l'affinité des adsorbats envers différents solides, notamment dans le cas des interactions faibles relevant de la physisorption [28].

1.4.3. Modèle de Dubinin-Radushkevich

L'isotherme Dubinin – Radushkevich [29] est un modèle semi-empirique, développé à l'origine pour décrire l'adsorption de vapeurs sous-critiques sur des solides microporeux selon un mécanisme de remplissage des pores. Contrairement au modèle de Langmuir, il ne suppose pas une surface homogène et permet de décrire des systèmes présentant une distribution gaussienne des énergies d'adsorption [30] [14]. Il est également utilisé pour estimer l'énergie moyenne d'adsorption et ainsi apporter des informations sur la nature des interactions adsorbat–surface.

$$Q = Q_D \exp(-B_D \varepsilon^2)$$

où Q_D représente la capacité théorique de saturation ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), B_D la constante de Dubinin–Radushkevich ($\text{mol}^2\cdot\text{kJ}^{-2}$) et ε le potentiel de Polanyi [31], défini par :

Avec
$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{P_0}{P} \right)$$

Avec R la constante des gaz parfaits, T la température absolue et P/P_0 la pression relative.

Après linéarisation, l'équation devient :

$$\ln q = \ln Q_D - B_D \varepsilon^2$$

Les paramètres Q_D et B_D sont déterminés à partir de la droite obtenue en traçant $\ln q = f(\varepsilon^2)$; la pente de la droite est égale à $-B_D$, tandis que l'ordonnée à l'origine correspond à $\ln Q_D$.

L'énergie moyenne d'adsorption EEE , qui renseigne sur l'intensité des interactions adsorbat–surface, est calculée selon :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_{DR}}}$$

1.4.4. Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin (1940) constitue une extension du modèle de Langmuir, introduisant la notion de variation de l'énergie d'adsorption avec la couverture de surface [32]. Contrairement à Langmuir, qui suppose que l'énergie d'adsorption est constante pour tous les sites, Temkin considère que **l'énergie des sites actifs décroît linéairement** à mesure que la surface se recouvre, en raison des interactions adsorbat–adsorbat. Cette approche traduit mieux le comportement des systèmes **gaz–solide hétérogènes**, notamment lorsque les molécules adsorbées modifient localement le champ de surface.

L'expression du modèle s'écrit sous la forme :

$$q = B \ln(A_T P)$$

Où :

- q est la quantité adsorbée ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$),
- p la pression d'équilibre du gaz (Pa ou bar),
- A_T est la constante d'équilibre (Pa^{-1}),

- $B=RT.b^{-1}$ est un facteur lié à la variation linéaire de l'énergie d'adsorption, avec b un coefficient empirique ($J \cdot mol^{-1}$) caractérisant la décroissance de cette énergie.

Sous forme linéarisée, le modèle peut s'écrire :

$$q = \frac{RT}{b} \ln A_T + \frac{RT}{b} \ln p$$

En traçant la courbe de linéarisation du modèle de Temkin, c'est-à-dire q en fonction de $\ln P$, la pente (RT/b) permet d'accéder au signe et à l'amplitude de la variation énergétique des sites actifs, tandis que l'ordonnée à l'origine ($RT/b \ln A_T$) reflète l'intensité globale de l'interaction gaz-surface. Le modèle de Temkin est ainsi particulièrement utile pour décrire les physisorptions modérées sur des surfaces présentant une hétérogénéité énergétique moyenne.

L'analyse comparative des différentes isothermes représentées à la **Figure I.5** met en évidence la pluralité des approches théoriques développées pour la modélisation des phénomènes d'adsorption.

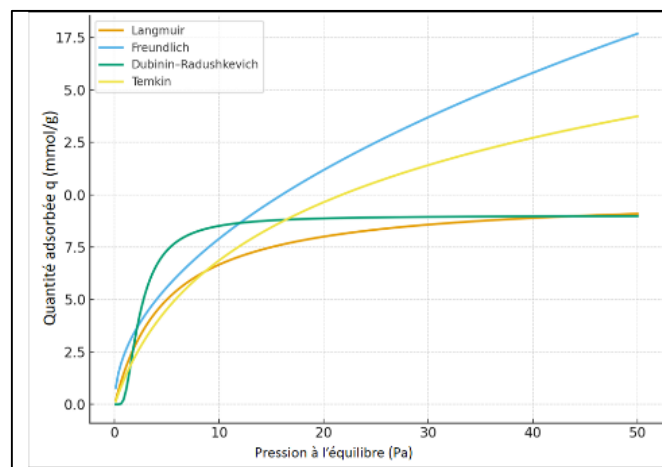


Figure I.5. Représentation comparative des isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich et Temkin.

Chaque modèle traduit une conception particulière des interactions adsorbat–adsorbant, fondée sur des hypothèses spécifiques concernant l'homogénéité de la surface, la distribution des sites actifs et la nature énergétique du processus d'adsorption.

Il convient de souligner que la pertinence de l'ajustement d'un modèle donné dépend étroitement des caractéristiques physico-chimiques du système étudié, de la texture du matériau adsorbant et du type d'interactions mises en jeu.

Ces considérations permettent de sélectionner, parmi les modèles théoriques existants, celui offrant la meilleure interprétation des données expérimentales et la compréhension la plus fine du mécanisme d'adsorption.

1.5. Extension aux systèmes multi-composants

Dans la plupart des environnements industriels ou naturels, les molécules présentes dans un flux gazeux ou liquide ne se trouvent jamais à l'état isolé. Les adsorbats coexistent et interagissent, donnant lieu à des phénomènes de compétition, d'inhibition ou de synergie, qui modifient profondément le comportement d'un solide adsorbant. L'étude mono-composant demeure indispensable pour caractériser les sites actifs et établir les isothermes de base, mais elle constitue une représentation partielle et souvent idéalisée. En réalité, l'adsorption multi-composants offre une description plus fidèle des conditions opérationnelles, car elle permet de prédire les performances d'un matériau en présence de plusieurs espèces simultanées, comme cela se produit, par exemple, dans les milieux réactionnels, les systèmes de purification ou les environnements atmosphériques [33, 34].

Dans des systèmes à polarités contrastés tels que le couple eau-toluène, la compétition d'adsorption est particulièrement marquée en raison des affinités différentes de ces molécules pour les sites hydrophiles ou hydrophobes du solide. La modélisation multicomposants constitue ainsi un passage nécessaire pour comprendre les interactions réelles entre adsorbats, avant même d'aborder l'analyse spectroscopique.

1.5.1. Extension des modèles mono-composants aux mélanges

Les premières approches développées pour décrire l'adsorption de mélanges ont consisté à étendre directement les isothermes mono-composants. Ces modèles, bien que limités, restent largement utilisés en raison de leur simplicité et de leur lien direct avec les formulations établies précédemment.

a. Langmuir généralisé (ou Langmuir compétitif)

Dans cette extension du modèle de Langmuir, chaque espèce i occupe des sites indépendamment des autres, selon un mécanisme d'adsorption mono-moléculaire avec sites

équivalents. La compétition est introduite via un dénominateur commun intégrant les pressions partielles de l'ensemble des adsorbats :

$$q_i = \frac{q_{m,i} b_i P_i}{1 + \sum_j b_j P_j}$$

Ce modèle repose sur les mêmes hypothèses que Langmuir, notamment l'homogénéité de la surface et l'absence d'interactions latérales entre molécules adsorbées. Il est adapté aux solides faiblement hétérogènes et constitue une base utile pour l'analyse préliminaire des systèmes compétitifs [35].

Dans ce modèle, un seul Q_{max} est utilisé pour l'ensemble des espèces, conformément à l'hypothèse de monocouche unique partagée.

b. Freundlich multicomposants

L'isotherme de Freundlich peut également être étendue aux mélanges en introduisant des termes de compétition via des coefficients empiriques décrivant l'inhibition mutuelle des adsorbats. Cette approche est mieux adaptée aux solides hétérogènes, car elle conserve la flexibilité du modèle original. Cependant, elle ne repose pas sur une formulation thermodynamique rigoureuse, ce qui limite sa capacité prédictive lorsque seules des données mono-composants sont disponibles [36].

Ces deux modèles présentent donc un intérêt descriptif, mais leur caractère empirique rend difficile la prédiction de l'adsorption multi-composants à partir d'isothermes individuels. Pour répondre à cette limite, des approches plus générales ont été développées, dont la plus robuste est l'IAST.

1.5.2. IAST : une théorie thermodynamique générale pour l'adsorption multicomposants

La théorie de l'Adsorption Idéale (IAST) constitue aujourd'hui le cadre thermodynamique de référence pour prédire l'adsorption multi-composants à partir des seules isothermes des constituants purs. Proposée initialement par Myers et Prausnitz, elle a fait l'objet d'analyses approfondies et de multiples validations expérimentales dans la littérature moderne [37].

L'IAST repose sur l'hypothèse centrale selon laquelle la phase adsorbée peut être assimilée à une solution idéale bidimensionnelle, composée des espèces présentes dans le mélange. Dans ce cadre, chaque composant partage un même état thermodynamique défini par

la pression d'étalement réduite (ou spreading pressure) notée π^* . Le principe fondamental de la théorie est que :

$$\pi_1^* = \pi_2^* = \dots = \pi_n^* = \pi^*$$

Autrement dit, tous les composants d'un mélange atteignent la même pression d'étalement à l'équilibre, tout comme les constituants d'une solution idéale partagent une fugacité identique dans les descriptions classiques de l'équilibre liquide-vapeur.

Dans cette représentation, la phase adsorbée est conceptualisée comme une couche bidimensionnelle analogue à une phase gazeuse idéale, dans laquelle les molécules n'interagissent que de manière moyenne. Cette analogie permet d'introduire une relation structurellement similaire à la loi de Raoult :

$$y_i P_i = x_i P_i^*$$

où :

- P est la pression totale du mélange,
- y_i est la fraction molaire du composant i dans la phase gazeuse,
- x_i est la fraction molaire du composant i dans la phase adsorbée,
- P_i^* la pression partielle du composant pur i correspondant à la même pression d'étalement que celle du mélange.

L'expression P_i^* est obtenue directement à partir de l'isotherme du constituant pur : pour une valeur donnée de π^* , on détermine la pression qui, en conditions mono-composant, induit cette même π^* . Cela fournit un lien explicite entre les isothermes des corps purs et la composition de la phase adsorbée en mélange [38].

L'obtention des fractions molaires x_i requiert ensuite la satisfaction des conditions de normalisation :

$$\sum_i x_i = 1$$

$$\sum_i y_i = 1$$

Cet ensemble d'équations et de relations, permettent de résoudre le système et d'obtenir la composition de la phase adsorbée pour un mélange à pression et composition fixées [39, 40].

Une fois les fractions molaires x_i sont déterminées, les quantités adsorbées peuvent être calculées. L'IAST exprime la quantité adsorbée d'un composant i dans le mélange comme [41]:

$$n_i = n_T x_i$$

où n_T est la quantité totale adsorbée par le solide pour la pression considérée, obtenue en intégrant l'isotherme virtuelle associée à la valeur de π^* .

Ainsi, l'IAST convertit un problème multicomposant en un ensemble de problèmes mono-composants, tout en s'appuyant uniquement sur les propriétés thermodynamiques des constituants purs. Ce formalisme explique en grande partie sa popularité dans la modélisation des séparations gaz/solide et justifie son utilisation dans des systèmes contrastés, dès lors que les hypothèses d'idéalité et d'homogénéité thermodynamique restent raisonnablement satisfaites.

1.5.3. Couplage IAST–Freundlich pour les solides poreux hétérogènes

L'application directe de l'IAST à des matériaux présentant une hétérogénéité marquée, tels que les oxydes amorphes, les matériaux mésoporeux ou les hybrides SiAl/TiSi, nécessite de disposer d'un modèle mono-composant capable de décrire correctement la distribution des énergies d'adsorption sur la surface. Parmi les différentes options possibles, le modèle de Freundlich demeure l'un des plus utilisés pour représenter les isothermes présentant une courbure continue et dépourvues de plateau marqué, caractéristiques des solides comportant une large distribution de sites [33, 34].

Dans ce contexte, le couplage IAST–Freundlich consiste à employer le modèle de Freundlich pour ajuster chaque isotherme de constituant pur, puis à injecter ces relations dans le formalisme thermique de l'IAST. Le modèle de Freundlich :

$$q = K_F P^{1/n}$$

Dans ce couplage, le modèle de Freundlich fournit l'expression reliant la quantité adsorbée q à la pression P . Le paramètre $1/n$ rend compte de l'hétérogénéité énergétique de la surface : plus $1/n$ est élevé, plus la distribution des énergies d'adsorption est large. La constante K quant à elle traduit l'affinité moyenne du solide pour l'adsorbat.

- Ce couplage présente plusieurs avantages majeurs. Il permet d'intégrer de manière explicite l'hétérogénéité texturale ou chimique du matériau, un aspect crucial pour prédire l'adsorption en mélange dans les solides microporeux ou mésoporeux amorphes [35].
- Il fournit un mode de calcul entièrement déterministe : aucune donnée expérimentale multi-composants n'est nécessaire pour obtenir les équilibres compétitifs, ce qui est particulièrement utile lorsque les mélanges sont difficiles à contrôler expérimentalement ou lorsque les mesures directes sont fortement perturbées par des effets d'humidité ou de volatilité.
- Il offre un cadre unifié permettant de comparer objectivement la sélectivité et l'affinité relative des adsorbats selon la nature du solide.

Malgré ces atouts, plusieurs études ont souligné les limites intrinsèques du couplage IAST–Freundlich. D'une part, les hypothèses d'idéalité sous-jacentes à l'IAST ne sont pas strictement valables pour les systèmes où les interactions adsorbat–adsorbat sont fortes ou asymétriques, comme c'est le cas pour les mélanges comportant un composé très polaire (H₂O) et un composé apolaire et aromatique (toluène) [42]. D'autre part, les isothermes issues de Freundlich n'intègrent pas explicitement un plateau de saturation, ce qui peut conduire à une légère surestimation des capacités d'adsorption en mélange lorsque la saturation réelle est marquée. Enfin, dans les matériaux fortement hydrophiles, la présence de sites préférentiellement occupés par l'eau peut générer des effets de déplacement sélectif que l'IAST, en raison de son hypothèse d'accès identique aux sites pour tous les adsorbats, ne capture que de façon imparfaite [37].

1.6. Influence des paramètres thermodynamiques et texturaux

1.6.1. Influence des paramètres thermodynamiques

Le phénomène d'adsorption résulte d'un équilibre thermodynamique entre la phase gazeuse et la phase adsorbée à la surface du solide. La température, la pression partielle du gaz et l'énergie d'interaction gaz–surface en sont les principaux déterminants. L'adsorption physique, généralement exothermique, est favorisée à basse température selon la relation de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{\Delta H_{ads}}{RT^2}$$

où K est la constante d'équilibre et ΔH_{ads} est l'enthalpie d'adsorption. Les valeurs typiques de ΔH_{ads} inférieures à $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ traduisent des interactions de type van der Waals, alors que des valeurs supérieures à $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ indiquent une chimisorption [14, 33].

L'énergie libre de Gibbs, donnée par $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, renseigne sur la spontanéité du processus ($\Delta G < 0$), tandis que la variation d'entropie ΔS traduit l'ordre croissant des molécules adsorbées à la surface. Ainsi, la maîtrise des conditions thermodynamiques permet de distinguer les mécanismes élémentaires d'adsorption et d'en quantifier l'intensité énergétique.

1.6.2. Influence des paramètres texturaux

Les propriétés texturales du solide conditionnent de manière déterminante la capacité et la nature de l'adsorption. La surface spécifique (S_{BET}) représente la zone accessible aux molécules adsorbées, tandis que la distribution de la taille des pores gouverne les mécanismes d'adsorption selon leur dimensionnalité. Les micropores ($< 2 \text{ nm}$) favorisent un remplissage à très basse pression sous l'effet du potentiel adsorptif, alors que les mésopores ($2\text{--}50 \text{ nm}$) sont le siège de phénomènes de condensation capillaire donnant lieu à des hystérèses caractéristiques sur les isothermes. Les macropores ($> 50 \text{ nm}$), quant à eux, facilitent la diffusion et l'accessibilité des molécules à l'intérieur du réseau poreux [14].

Le volume poreux total (V_p) et la connectivité du réseau influencent la réversibilité du processus et la stabilité de l'adsorbât. Enfin, l'hétérogénéité de surface, liée à la présence de défauts structuraux ou de groupements hydroxyles, modifie localement l'énergie d'interaction et conduit à des distributions continues d'états d'adsorption plutôt qu'à des sites énergétiquement équivalents, comme le suppose le modèle de Langmuir [25].

1.6.3. Interaction entre paramètres thermodynamique et texturaux

Les effets thermodynamiques et texturaux agissent de manière conjointe pour déterminer l'intensité et la sélectivité du phénomène d'adsorption. À température donnée, les matériaux microporeux présentent des capacités d'adsorption élevées à faible pression, en raison de la superposition des potentiels attractifs au sein des pores étroits. Inversement, dans les mésopores, l'augmentation de la pression favorise la condensation capillaire, phénomène fortement dépendant de la température et de la tension de surface du fluide adsorbé [33].

La structure poreuse influence ainsi les paramètres thermodynamiques apparents tels que l'enthalpie ou l'énergie libre d'adsorption, en raison des interactions collectives entre molécules confinées. Par ailleurs, la nature chimique de la surface, hydrophile ou hydrophobe,

module les contributions enthalpiques et entropiques du processus, orientant la sélectivité vis-à-vis des composés polaires ou organiques. Ces interrelations complexes justifient l'analyse conjointe des données d'isothermes et des paramètres structuraux pour une compréhension complète du comportement adsorptif des matériaux.

1.7. Notion d'hétérogénéité de surface et adsorption sur solides poreux

Les surfaces réelles des solides, en particulier celles des oxydes métalliques ou des matériaux mésoporeux, sont intrinsèquement hétérogènes. Cette hétérogénéité découle de la diversité des sites de surface, silanols isolés, ponts oxygène, coordinations métalliques variées, mais aussi de la distribution de taille et de forme des pores [19, 33, 43]. Contrairement à l'hypothèse d'homogénéité de Langmuir, chaque site peut présenter une énergie d'adsorption distincte, donnant lieu à une distribution continue des énergies de liaison. Cette diversité se traduit par des isothermes non idéales, souvent de type Freundlich ou Dubinin–Radushkevich, reflétant la superposition de plusieurs contributions énergétiques locales.

Dans le cas des solides poreux, la texture joue un rôle déterminant : la surface spécifique, le volume et la connectivité des pores conditionnent la diffusion et la condensation capillaire des molécules adsorbées [44, 45]. Ainsi, l'adsorption de gaz simples comme l'azote ou l'argon renseigne sur la texture du solide, tandis que celle de molécules polaires ou organiques (vapeur d'eau, solvants, hydrocarbures aromatiques) met en évidence la nature chimique des sites d'interaction [15, 21, 37]. Ces différents comportements traduisent la compétition entre effets texturaux (confinement, capillarité) et effets énergétiques (affinité site–adsorbat), gouvernant la distribution de la phase adsorbée à l'équilibre.

Cette approche intégrée, reliant structure poreuse et hétérogénéité énergétique, constitue un cadre essentiel pour l'interprétation des isothermes d'adsorption de molécules sondes telles que l'eau et le toluène étudiées dans le présent travail.



Adsorption sur les oxydes métalliques

2. Adsorption sur les oxydes métalliques et matériaux dérivés

Ainsi, après avoir présenté les principes fondamentaux de l'adsorption et les paramètres gouvernant les interactions entre molécules et surfaces solides, il est désormais essentiel de considérer la nature même des matériaux étudiés. En effet, la structure atomique, la composition chimique et la texture de surface des oxydes métalliques conditionnent directement leur comportement vis-à-vis des molécules adsorbées. L'analyse de ces propriétés constitue une étape préalable indispensable à l'interprétation des isothermes et des spectres infrarouges présentés ultérieurement.

2.1. Oxydes simples

Les oxydes métalliques constituent une famille de matériaux d'un intérêt fondamental en adsorption et en catalyse hétérogène, en raison de la diversité de leurs structures cristallines, de leur stabilité chimique et de la richesse de leurs sites de surface. Parmi eux, la silice (SiO_2), l'alumine (Al_2O_3) et le dioxyde de titane (TiO_2) représentent trois archétypes présentant des comportements d'adsorption contrastés, liés à la nature des liaisons métal-oxygène, à la densité de sites hydroxyles et à la polarité de surface [15, 33, 46].

Silice (SiO_2)

La silice est un oxyde essentiellement covalent, dont la structure repose sur un réseau tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 reliés par des ponts oxygène (Si-O-Si). Comme illustré à la **Figure I.6**, sa surface expose principalement des groupes silanols ($\equiv\text{Si-OH}$), isolés, vicinaux ou geminaux, résultant de la terminaison du réseau par rupture de liaisons Si-O [47]. Ces groupes hydroxyles, porteurs de propriétés légèrement acides de Brønsted, participent à la formation de réseaux de liaisons hydrogène avec les molécules polaires comme l'eau. La densité et la nature de ces silanols dépendent fortement du traitement thermique : au-delà de 400–500 °C, leur condensation partielle conduit à une surface plus hydrophobe, dominée par les ponts siloxanes (Si-O-Si) [48, 49]. Globalement, la silice présente une surface faiblement énergétique et peu réactive, ce qui limite son interaction avec les composés organiques non polaires tels que le toluène.

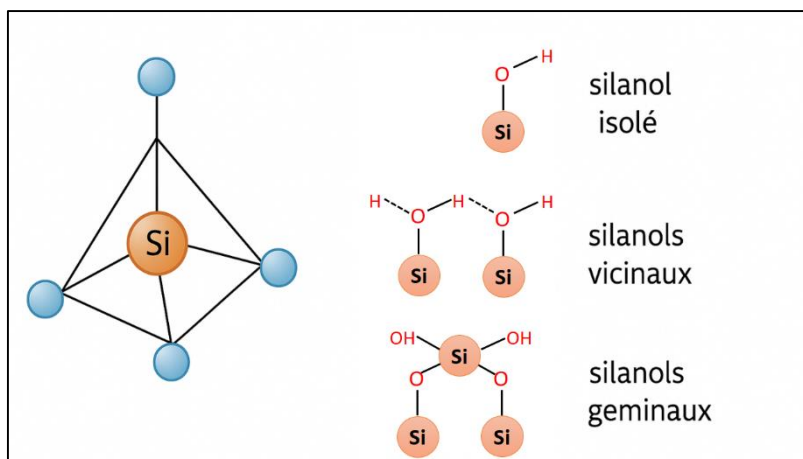


Figure I.6. Structure et groupes de surface de la silice amorphe

Alumine (Al_2O_3)

L'alumine, de nature plus ionique, possède une structure complexe pouvant adopter plusieurs phases cristallines (γ , η , δ , α). La phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, la plus utilisée en adsorption, expose des cations Al^{3+} sous coordinations tétraédrique, pentaédrique et octaédrique, associés à des oxygènes terminaux ou pontants [50, 51] comme montré dans la **figure I.7**. Dans cette structure, la surface est dominée par des cations métalliques sous-coordonnés, agissant comme sites acides de Lewis, tandis que la contribution des hydroxyles de Brønsted reste limitée, voire négligeable selon les conditions de déshydroxylation [52, 53]. Cette prédominance de sites de Lewis confère à la γ -alumine une forte affinité pour les molécules polaires capables de coordination (eau, alcools) et pour certains composés aromatiques, stabilisés via des interactions π -cation.

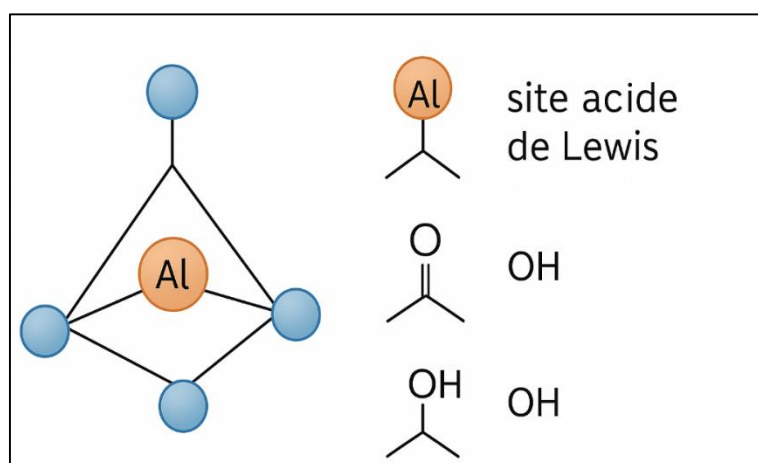


Figure I.7. Structure et groupes de surface de la γ -alumine

Dioxyde de titane (TiO₂)

Le dioxyde de titane présente deux polymorphes stables à température ambiante : l'anatase et la rutile. Ces structures sont constituées d'octaèdres TiO₆ partageant leurs arêtes et sommets, conférant au matériau une forte polarisabilité électronique [54]. La surface du TiO₂ expose des groupes hydroxyles et des cations Ti⁴⁺ coordinativement insaturés, qui jouent le rôle de sites acides de Lewis très réactifs [55], c'est ce que la **figure I.8** montre d'ailleurs. Ces derniers interagissent fortement avec les donneurs d'électrons (molécules polaires, aromatiques ou oxygénées) par transfert de charge partiel [56]. De plus, la capacité du TiO₂ à générer des liaisons π -cation ou des interactions dipôle-induit favorise une adsorption spécifique des hydrocarbures aromatiques [57]. Ce caractère polarisable, combiné à une chimie de surface oxydante, rend le TiO₂ particulièrement intéressant pour les études d'adsorption-désorption de molécules organiques volatiles.

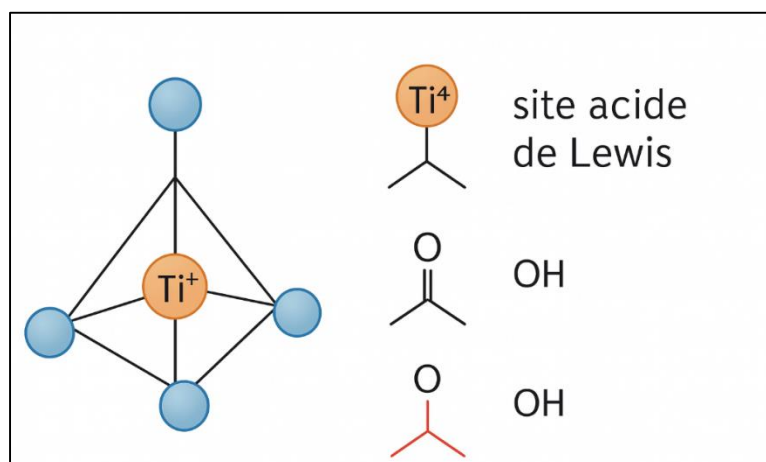


Figure I.8. Structure et groupe de surface de l'anatase

Ainsi, bien que ces trois oxydes partagent une structure oxydée commune, leurs comportements d'adsorption diffèrent profondément. La silice, faiblement acide et hydrophile, privilégie les interactions de type OH...H₂O sans forte rétention organique. L'alumine, acide mixte et hautement réactive, combine hydrophilie et affinité organique modérée. Le TiO₂, enfin, se distingue par une surface polarisable et des sites métalliques capables d'interagir à la fois avec les molécules polaires et aromatiques.

2.2. Matériaux hybrides (SiAl, TiSi)

2.2.1. Intérêt scientifique et industriel

L'intégration contrôlée d'un oxyde métallique (Al, Ti) au sein d'une matrice silicatée ouvre la voie à la conception de solides dont la surface peut être modulée à l'échelle atomique [58, 59]. En associant la stabilité structurale, la faible polarité et la surface spécifique élevée de la silice à la réactivité acido-basique, électronique ou coordonnée des métaux, on obtient des matériaux hybrides véritablement ajustés pour l'adsorption et la catalyse [60, 61]. Cette approche hybride conserve tout son attrait aujourd'hui, comme en témoignent de nombreuses études récentes sur les oxydes mixtes à rapport métal/silicium ajusté [58, 62, 63]. D'un point de vue industriel, les matériaux SiAl et TiSi trouvent des applications dans la capture sélective des composés organiques volatils (COV) [64, 65], la purification de gaz [66, 67], ou encore comme supports catalytiques dans la déshydratation ou l'oxydation de micropolluants [68-71].

2.2.2. Effet du rapport M/Si sur la structure et la texture

L'incorporation d'un cation métallique dans le réseau silicaté modifie progressivement la structure locale. À faibles teneurs, les cations métalliques subissent une substitution isomorphe de Si^{4+} , formant des ponts M–O–Si bien dispersés et préservant l'intégrité du réseau [72]. Lorsque la fraction de métal dans le réseau augmente, on constate une intensification des défauts structuraux, une réduction du nombre de silanols libres et, dans certains cas, l'apparition de domaines M–O–M distincts [73]. Ces changements structuraux se traduisent par une réduction de la surface spécifique et une modification de la porosité (volume poreux et distribution des tailles de pore) [74]. Par exemple, dans les oxydes Ti–Si, un ratio Ti/Si élevé conduit à une distorsion accrue des tétraèdres SiO_4 et à la formation de sites Ti–O–Si ou TiO_6 , ce qui altère la connectivité des pores et augmente la polarité de la surface [75]. En résumé, le ratio M/Si constitue un levier majeur de modulation texturale, offrant la possibilité de concevoir des matériaux à surface, porosité et accessibilité ajustées pour l'adsorption sélective [76].

2.2.3. Influence du rapport M/Si sur les propriétés structurales et de surface

Le rapport molaire métal/silicium (M/Si) constitue un paramètre clé dans la conception des matériaux hybrides M–Si. Sa variation modifie la structure du réseau, la distribution des sites actifs et la polarité de surface, influençant directement les comportements d'adsorption et les propriétés catalytiques.

À faible rapport M/Si, le réseau conserve une organisation silicatée ouverte, riche en groupes silanols isolés (Si–OH) et dotée d'une surface spécifique élevée. La porosité bien

développée et la faible polarité de surface favorisent alors des interactions majoritairement physiques avec les molécules peu polaires [77].

À mesure que le rapport M/Si augmente, l'incorporation des cations métalliques (Al^{3+} , Ti^{4+} , etc.) perturbe la continuité du réseau silicaté et induit des déséquilibres de charge. Cette modification favorise la formation de sites acides Brønsted (=Si-OH-M=) et de centres Lewis (métaux sous-coordonnés), dont la densité et la force tendent à croître avec la teneur en métal [78, 79]. Parallèlement, la condensation accrue des unités SiO_4 et MO_x conduit à une densification du réseau, ce qui se traduit par une diminution de la surface spécifique [80]. Cette évolution s'accompagne d'une augmentation de la polarité de surface : les matériaux riches en métal deviennent plus hydrophiles, interagissant préférentiellement avec les espèces polaires (eau, alcools, cétones), tandis que les rapports M/Si faibles conservent une sélectivité accrue envers les molécules apolaires.

La **Figure I.9** illustre ces tendances : la transition d'un réseau ouvert vers une matrice condensée, la croissance des sites acides Brønsted et Lewis, et l'accroissement de la polarité de surface. Le rapport M/Si apparaît ainsi comme un levier déterminant pour ajuster les propriétés structurales, acido-basiques et hydrophiles des matériaux hybrides. Cette modularité explique l'intérêt durable des systèmes SiAl et TiSi pour l'adsorption sélective, la séparation de gaz ou la catalyse hétérogène [81-83].

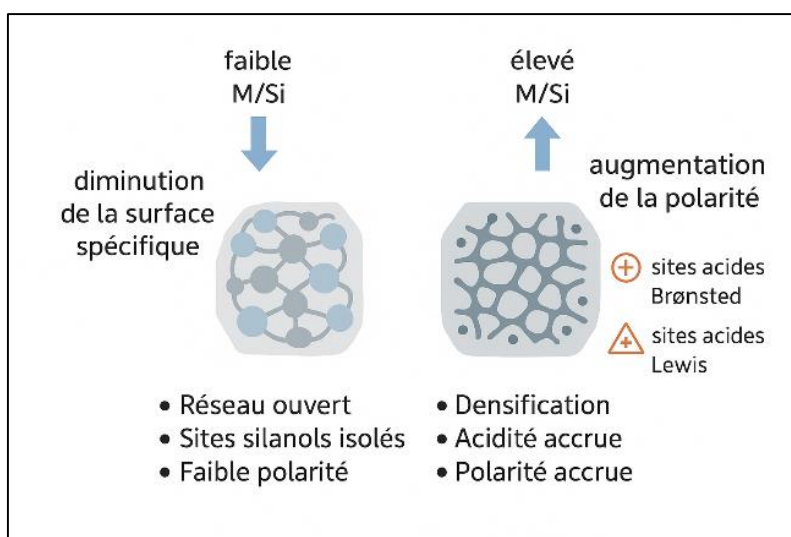


Figure I.9. Schéma illustrant l'évolution des propriétés structurales, acido-basiques et de polarité des matériaux hybrides M-Si en fonction du rapport M/Si.

2.3. Mécanismes d'adsorption spécifiques

Les interactions entre une molécule adsorbée et la surface d'un oxyde dépendent étroitement de la nature chimique du métal, de son état d'oxydation, et de la distribution des sites de surface (hydroxyles, ponts oxygène, cations sous-coordonnés). Ces paramètres conditionnent la force et le type de liaisons formées, physisorption, chimisorption, coordination ou interaction électrostatique, et déterminent ainsi la sélectivité de l'adsorption. Les oxydes de silicium, d'aluminium et de titane illustrent trois comportements caractéristiques, reflétant la diversité des mécanismes d'interaction adsorbat-adsorbant.

Dans la silice, les groupes silanols ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$), qui constituent des sites hydroxyles faiblement acides, interagissent par liaisons hydrogène avec les molécules polaires telles que l'eau, les alcools ou les cétones. L'adsorption sur ce matériau est ainsi majoritairement de nature physique, dominée par les forces de Van der Waals ainsi que par des interactions de type $\text{OH}\cdots\text{O}$ ou $\text{OH}\cdots\pi$, en fonction de la polarité de l'adsorbat. En raison de leur faible densité électronique et de la nature peu polaire du réseau $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, les silanols confèrent à la silice une affinité limitée pour les composés aromatiques apolaires, tels que le toluène, dont l'adsorption repose essentiellement sur de faibles interactions $\pi-\text{OH}$ ou $\pi-\text{O}$. [84, 85].

À l'inverse, la surface de l'alumine est principalement constituée de centres acides de Lewis, qui favorisent l'adsorption préférentielle des molécules polaires par coordination directe sur les cations Al^{3+} [51]. La forte polarité de ces sites explique la capacité de l'alumine à fixer l'eau de manière dissociative, conduisant à la formation de groupes $\text{Al}-\text{OH}$ et d'espèces $\text{Al}-\text{O}^-$. Ainsi, l'alumine privilégie des interactions de coordination avec les molécules polaires, qui y sont adsorbées de façon nettement plus marquée que sur des surfaces faiblement polaires.

Quant au dioxyde de titane, il combine à la fois une forte polarisation électronique et une acidité de Lewis marquée, ce qui lui permet d'établir des interactions $\pi-d$ sélectives avec les composés aromatiques. Cette réactivité est principalement liée à la présence de cations Ti^{4+} coordinativement insaturés ainsi qu'à des groupes hydroxyles terminaux en surface [86]. Les sites Ti^{4+} , agissant comme des acides de Lewis forts, peuvent accepter la densité électronique des molécules π -donneuses (aromatiques, alcènes, cétones). Le mécanisme d'interaction qui en résulte, généralement décrit comme une interaction $\pi-d$, favorise l'adsorption spécifique d'hydrocarbures aromatiques tels que le benzène ou le toluène, via un transfert de charge partiel entre le cycle aromatique et le centre métallique [87]. Par ailleurs, la coexistence des groupes

hydroxyles confère au TiO_2 une réactivité mixte, associant une hydrophilie due aux liaisons hydrogène avec les molécules polaires et une adsorption sélective des espèces organiques oxydables. [86]

Dans le cas des oxydes mixtes tels que SiAl et TiSi , ces mécanismes élémentaires coexistent et interagissent de manière synergique. L'association de sites acides de nature différente (Brønsted sur Si-OH-M et Lewis sur M^{n+} sous-coordonnés) induit une surface hétérogène où les interactions de type H-bond, π -cation ou π -d peuvent se produire simultanément. Cette mixité confère aux matériaux hybrides une sélectivité d'adsorption modulable selon la polarité et la structure électronique des molécules sondes. Par ailleurs, la présence de ponts M-O-Si favorise un transfert de charge localisé entre métal et silice, renforçant la polarisation de surface et la stabilisation des adsorbats polaires ou aromatiques. Ces effets coopératifs expliquent la plus grande réversibilité observée sur certains hybrides et leur réactivité ajustée selon le rapport M/Si [8, 87-89].

2.4. Importance des matériaux dans les réactions d'oxydation en phase liquide

Les oxydes métalliques et hybrides considérés dans cette étude ne présentent pas uniquement un intérêt fondamental en adsorption, mais jouent également un rôle déterminant dans les procédés d'oxydation en phase liquide, où la nature et la distribution des sites de surface gouvernent la réactivité et la sélectivité des substrats organiques.

La silice, par sa neutralité électronique acide, constitue un support catalytique inerte ou faiblement interactif, souvent employé pour diluer ou stabiliser des phases actives métalliques [90]. Son hydrophilie naturelle favorise la dispersion des espèces oxydantes aqueuses, mais limite la stabilisation des intermédiaires organiques peu polaires, ce qui en fait un matériau privilégié pour les réactions où la sélectivité dépend d'un contrôle fin de l'interaction substrat-surface [91-93].

L'alumine, au contraire, possède une surface réactive et amphotère, comportant à la fois des sites acides de Lewis et Brønsted. Ces derniers peuvent activer les molécules d'eau, d'oxygène ou de peroxydes, et orienter le mécanisme vers la formation d'espèces oxydantes de surface (Al-OOH , $\text{Al-O}\cdot$). L'ajustement de sa structure (transition $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta$) ou la désalumination partielle de phases mixtes permet de moduler l'acidité et, par conséquent, la sélectivité entre oxydation totale et partielle [94, 95].

Le dioxyde de titane occupe une position singulière : sa surface polarisable et sa capacité à échanger des électrons en font un matériau photoactif et redox-actif, capable de générer des radicaux hydroxyles en présence d'oxydants [96-98]. Dans les procédés d'oxydation liquide (benzylalcool, phénol, toluène), sa dualité hydrophile/hydrophobe permet à la fois l'activation des oxydants polaires (H_2O_2 , O_2) et l'adsorption sélective des substrats organiques aromatiques via des interactions π -d, conférant un équilibre optimal entre réactivité et sélectivité [56, 99-101].

Les oxydes mixtes, tels que les systèmes SiAl ou TiSi, constituent des exemples représentatifs de matériaux dont les performances catalytiques résultent d'une ingénierie fine de la surface. L'association de deux cations de nature distincte confère à ces solides une hétérogénéité acido-basique marquée, ainsi qu'une polarité modulable, générant des effets coopératifs directement liés à la distribution des sites actifs [94, 102].

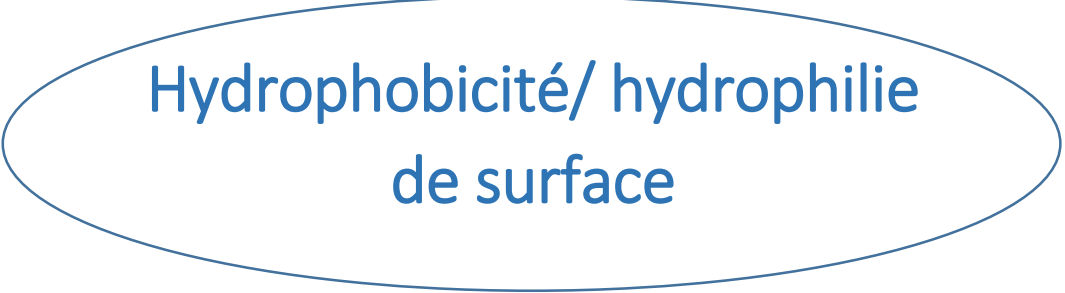
L'incorporation d'aluminium au sein du réseau silicaté se traduit généralement par une augmentation du nombre de sites acides de Brønsted, tout en préservant une stabilité hydrique satisfaisante, propriété particulièrement recherchée pour les réactions en milieu liquide [103]. À l'inverse, l'introduction de titane apporte une dimension redox au matériau, améliorant la sélectivité vis-à-vis des substrats aromatiques grâce à une activation électronique spécifique [104, 105].

De tels oxydes hybrides représentent aujourd'hui des supports catalytiques hautement modulaires, dont les caractéristiques structurales (porosité, hydrophobicité) et chimiques (acidité, redox) peuvent être ajustées dès la synthèse. Cette flexibilité permet d'optimiser la diffusion, la conversion et la sélectivité dans les procédés d'oxydation en phase liquide [106, 107].

Ces observations trouvent un écho dans la littérature récente, où de nombreuses études ont démontré que la modification ciblée de la surface (par dopage, désalumination, silanisation ou contrôle de texture) influe directement sur la voie réactionnelle, la nature des intermédiaires et la distribution des produits oxydés. Le **tableau I.1** en présente une synthèse comparative.

Tableau I.1. Tableau synthétique des travaux sur les réactions d'oxydation avec les oxydes

Matériau / Système	Réaction modèle en phase liquide	Résultats clés / Enseignements	Référence
Ti-Si (TS-1 / Ti-silicalite supportée sur SiO₂)	Époxidation du propylène avec H ₂ O ₂	Haute sélectivité vers l'oxyde ; activité fortement dépendante de la dispersion du Ti et de l'hydrophobicité du réseau. Bonne stabilité en milieu peroxydé.	[108]
Oxydes Ti-Si amorphes (Ti incorporé dans matrice silicatée)	Oxydation douce d'alcools (ex. 1-octanol → 1-octanal)	Espèces Ti isolées ⇒ meilleure activité ; Ti agrégé ⇒ sélectivité plus faible. Montre impact de l'environnement électronique Ti-O-Si sur l'oxydation liquide.	[109]
SO₄²⁻/TiO₂-CeO₂ (TiO₂ modifié, CeO₂ promu)	Oxydation sélective du toluène (milieu liquide)	Amélioration nette de l'activité et de la sélectivité grâce à la combinaison TiO ₂ -CeO ₂ ; rôle déterminant de l'acidité de surface induite par SO ₄ ²⁻ .	[110]
Pd-Zn/TiO₂	Oxydation liquide du benzyl alcohol → benzaldehyde	Forte sélectivité ; interactions métal-support (TiO ₂) déterminantes pour activer O ₂ en milieu liquide ; stabilité améliorée par formation d'alliage Pd-Zn.	[111]
revue générale sur les matériaux supportés sur les oxydes métalliques	Oxydation liquide d'alcools (revue de systèmes à base d'oxydes simples/mixte)	Synthèse des tendances : influence de la chimie de surface, hydrophobicité locale, interactions métal-support.	[112]



Hydrophobicité/ hydrophilie
de surface

3. Notion de l'hydrophobicité

Les propriétés de surface constituent un paramètre central dans la compréhension du comportement d'un matériau catalytique ou adsorbant [7]. En effet, la nature chimique, la distribution et l'accessibilité des sites de surface gouvernent non seulement la capacité d'un solide à interagir avec une molécule donnée, mais également la sélectivité des processus d'adsorption en conditions mono- ou multi-composants [113, 114]. Dans ce contexte, l'hydrophobicité s'impose comme un descripteur fondamental, car elle contrôle la manière dont un matériau répartit son affinité entre espèces polaires (typiquement l'eau) et apolaires (comme les hydrocarbures aromatiques) [115]. Son rôle devient encore plus déterminant lorsque l'adsorption compétitive implique des molécules présentant des contrastes marqués en termes de polarité et de capacité donneur/ accepteur de liaisons hydrogène [116].

3.1. Définitions et approches

3.1.1. Approche macroscopique vs définition moléculaire

Historiquement, l'hydrophobicité a été définie selon une approche macroscopique, dérivée principalement de la science des surfaces et de la mouillabilité. Dans cette vision, un matériau est dit hydrophile ou hydrophobe selon l'angle de contact de l'eau ou selon sa capacité à s'imbiber. Cependant, si cette approche reste pertinente pour des substrats massifs et non poreux, elle devient insuffisante pour décrire le comportement de matériaux mésoporeux ou microporeux, dont la chimie de surface repose sur la présence de groupes fonctionnels spécifiques (silanols isolés, silanols germaniques, sites de Lewis, sites Brønsted), souvent confinés dans des environnements fortement hétérogènes [48, 117].

La définition pertinente dans un cadre de chimie des matériaux et d'adsorption moléculaire adopte ainsi une perspective microscopique :

L'hydrophobicité traduit la faible affinité d'une surface pour l'eau et, plus largement, sa préférence relative pour les espèces apolaires par rapport aux espèces fortement polaires.

Elle dépend de paramètres intrinsèques tels que :

- la densité et la nature des groupes OH de surface,
- le degré de condensation du réseau,
- la polarité locale induite par l'incorporation d'éléments hétéroatomiques (Al, Ti...),
- l'accessibilité et la topologie poreuse [118-120].

Dans ce cadre, un matériau peut être simultanément hydrophobe du point de vue de ses interactions moléculaires locales tout en étant faiblement hydrophile à l'échelle macroscopique, et inversement. Cette dissymétrie de comportement est particulièrement marquée sur les matériaux hybrides où la distribution spatiale des sites et leur environnement électronique peuvent varier de manière significative [121, 122].

3.1.2. Vers une échelle d'hydrophobicité centrée sur les adsorbats

L'évaluation de l'hydrophobicité ne se limite pas à caractériser la surface : elle dépend également du référentiel choisi, c'est-à-dire de la molécule sonde utilisée pour interroger les propriétés du solide. Ainsi, l'eau constitue une molécule polaire de référence, dotée d'une forte capacité à établir des liaisons hydrogène et, de ce fait, particulièrement sensible à la densité, à la géométrie et à l'acidité des groupes OH de surface [114, 123]. En comparaison, des molécules faiblement polaires ou apolaires telles que le toluène sondent d'autres dimensions de la surface : les interactions de van der Waals (forces de dispersion), l'accessibilité des sites hydrophobes, ou encore les interactions OH- π dans le cas de surfaces présentant des silanols libres [91, 124].

On peut ainsi établir une échelle opératoire d'hydrophobicité, non pas définie de manière absolue, mais relative à l'adsorbat :

- **fortement hydrophile** vis-à-vis de H₂O : présence de nombreux silanols, groupes hydratables, ou sites acides capables de stabiliser les interactions H-bond [114, 123],
- **modérément hydrophile/hydrophobe** : surfaces où l'eau est adsorbée mais avec des interactions faibles ou limitées [125];
- **faiblement hydrophobe** vis-à-vis des hydrocarbures : faible densité de OH, réseau condensé, prédominance d'interactions dispersives et absence de polarité locale [91, 126].
- **fortement hydrophobe** : Surface quasi dépourvue de groupes hydroxyles accessibles, haut degré de condensation du réseau M-O-Si, faible énergie de surface polaire, adsorption quasi exclusive via les forces de dispersion [127].

3.2. Hydrophobicité des solides poreux

L'hydrophobicité des solides poreux résulte de l'équilibre entre la chimie de surface, la polarité locale et la structure poreuse. À l'échelle de matériaux mésoporeux ou microporeux, ce caractère hydrophobe ou hydrophile n'est plus déterminé par la seule mouillabilité macroscopique mais par l'organisation atomique des sites de surface et leur capacité à interagir

différemment avec des molécules polaires ou apolaires. Cette approche, désormais centrale en chimie des matériaux et en adsorption moléculaire, permet de relier directement la structure locale à la sélectivité vis-à-vis de l'eau et du toluène.

3.2.1. Rôle de la chimie de surface

La nature des groupes hydroxyles constitue le facteur principal déterminant l'hydrophobicité des silices et solides apparentés. La littérature distingue classiquement les silanols isolés, geminiques ou vicinaux, ainsi que les OH engagés en ponts hydrogène au sein de réseaux partiellement condensés. Leur densité et leur acidité contrôlent la force des interactions établies avec H₂O, via la formation de liaisons hydrogène plus ou moins stabilisées [128].

L'introduction d'hétéroatomes (Al, Ti, Zr...) dans le réseau modifie la polarité locale, la distribution électronique et la nature des sites acides (Lewis ou Brønsted). Selon leur concentration et leur environnement, ces hétéroatomes augmentent généralement l'hydrophilie en renforçant les sites polaires accessibles à l'eau, mais peuvent aussi favoriser la condensation du réseau, réduisant ainsi la densité de silanols disponibles. Ces effets structuraux ont une influence directe sur la sélectivité entre un adsorbat polaire et un adsorbat apolaire [129].

3.2.2. Polarité locale, OH isolés et ponts hydroxyles

La polarité locale d'un solide poreux dépend fortement de la manière dont ses groupes hydroxyles sont distribués et interconnectés :

- Les **OH isolés** (silanols simples) sont peu acides, peu polarisants, et favorisent des interactions dispersives avec des molécules comme le toluène [130].
- Les **silanols vicinaux ou geminaux** peuvent former des liaisons H entre eux (ponts internes), ce qui augmente la polarité locale et l'affinité pour l'eau [131].
- Les **ponts hydroxyles (Si–OH...OH–Si)**, présents dans des zones de défaut ou de condensation partielle, stabilisent des réseaux d'eau plus denses en formant des chaînes H-bond, ce qui renforce l'hydrophilie de ces zones.

De plus, la modification de surface par greffage organique (par exemple par des silanes) permet de diminuer la densité des silanols et donc de rendre la surface plus hydrophobe [132].

3.2.3. Lien avec la sélectivité eau/toluène

La sélectivité entre l'eau et le toluène découle directement des caractéristiques de ces sites de surface :

- Les sites fortement polaires (silanols acides, vicinaux, ponts) retiennent préférentiellement l'eau via des interactions H-bond, ce qui favorise son adsorption dans ces zones [114].
- Les zones à faible densité de silanols, ou celles où les OH ont été neutralisés ou remplacés, sont plus accessibles au toluène. Le toluène interagit via des forces de dispersion ou des interactions π avec les silanols restants, comme observé par spectroscopie IR sur silice mésoporeuse [133].
- L'équilibre entre ces deux types de sites dicte la hiérarchie d'occupation : selon la pression, la concentration et le contexte, l'eau peut occuper les sites polaires, mais le toluène peut dominer dans les régions hydrophobes ou moins polaires.

Cette compréhension fine des interactions permet de relier les observations expérimentales (isothermes, FTIR) aux propriétés microscopiques de surface et de prédire comment un solide réagira dans des conditions compétitives eau/toluène.

3.3. Méthodes de quantification de l'hydrophobicité

La caractérisation de l'hydrophobicité d'un matériau poreux repose sur un ensemble de méthodes complémentaires, chacune sondant une échelle spécifique, macroscopique, moléculaire ou énergétique. Aucune technique ne permet à elle seule de décrire de manière exhaustive la manière dont un solide interagit avec une molécule polaire ou apolaire ; c'est la combinaison de ces approches qui permet d'obtenir une compréhension robuste du caractère hydrophobe/hydrophile d'une surface [14, 23].

3.3.1. Méthodes macroscopiques : angle de contact et mouillabilité

L'angle de contact reste l'indicateur historique de l'hydrophobicité. Il permet d'évaluer l'aptitude d'une goutte d'eau à mouiller une surface solide. Pour des solides poreux, toutefois, cette mesure souffre de limites intrinsèques : l'imbibition capillaire, la rugosité et l'hétérogénéité chimique rendent l'interprétation complexe. Ainsi, si cette méthode demeure utile pour comparer des modifications de surface massives, elle ne reflète que très partiellement les interactions réellement en jeu dans des matériaux micro- ou mésoporeux [134].

3.3.2. Méthodes calorimétriques

La microcalorimétrie d'adsorption constitue une méthode particulièrement informative pour quantifier l'énergie d'interaction entre le solide et différentes molécules sondes. L'enthalpie différentielle associée à l'adsorption de l'eau, par exemple, permet de distinguer les sites fortement polaires (forte chaleur de sorption) des zones plus hydrophobes (enthalpies faibles ou proches des interactions dispersives) [23, 135]. Toutefois, la calorimétrie ne permet pas toujours de discriminer finement des environnements de surface très hétérogènes [136].

3.3.3. Méthodes spectroscopiques IR

La spectroscopie infrarouge, en particulier en conditions in situ, permet une identification directe des sites de surface engagés dans l'interaction avec une molécule sonde. Les bandes OH (isolés, ponts, geminiques), les déformations de liaison hydrogène, ou encore les modes aromatiques du toluène fournissent un accès moléculaire direct à la nature et à la force des interactions. Par exemple, des études sur des silices mésoporeuses ont utilisé la FT-IR pour montrer que la densité des silanols, ainsi que les propriétés texturales, contrôlent l'adsorption du toluène [133].

L'IR est ainsi l'outil privilégié pour relier hydrophobicité locale et structure électronique des sites à condition de disposer d'un protocole expérimental rigoureux permettant de distinguer adsorption physique, interactions spécifiques et effets de la porosité.

3.3.4. Méthodes basées sur l'adsorption : isothermes et indices structuraux

Les isothermes d'adsorption d'eau et de molécules organiques constituent un moyen opérationnel d'évaluer l'hydrophobicité. La quantité adsorbée à faible pression d'eau, la présence ou non d'hystérésis, l'évolution des paliers ou encore les modifications induites par un adsorbat organique sont autant d'indicateurs du rapport hydrophile/hydrophobe. De ces isothermes peuvent être extraits des indices synthétiques d'hydrophobicité (IH), permettant de comparer des matériaux de natures différentes selon un référentiel commun, à condition d'utiliser des adsorbats présentant un contraste marqué de polarité. Dans des systèmes zéolithiques, la compétition eau/toluène a été étudiée par adsorption, montrant que certaines zéolites restent sélectives au toluène même en présence d'eau [137]. De même, des résines carbonées hydrophobes ont montré des comportements préférentiels pour le toluène versus la vapeur d'eau, testés via des isothermes compétitifs [138].

3.4. Indice d'hydrophobicité

L'approche adoptée dans ce travail consiste à quantifier l'hydrophobicité à partir de l'adsorption compétitive de deux molécules sondes présentant un contraste maximal de polarité : l'eau et le toluène. Cette stratégie s'inscrit dans une perspective explicitement moléculaire, où la sélectivité du matériau entre deux espèces sert de mesure directe de la hiérarchie de ses sites [14, 23].

3.4.1. Pourquoi le système eau/toluène ?

Le choix du couple eau/toluène repose sur la complémentarité de leurs propriétés physico-chimiques :

- l'eau est fortement polaire, donneuse et accepteur de liaisons hydrogène, extrêmement sensible à la densité, la géométrie et l'acidité des groupes OH ;
- le toluène est apolaire, aromatique, peu sensible aux sites hydrophiles mais capable d'interagir via des forces dispersives ou des interactions π avec certains silanols isolés.

Ce contraste marqué entre les deux molécules a été confirmé par des études computationnelles : par exemple, des calculs DFT sur les zéolites Y montrent que le toluène privilégie des interactions π avec les cations d'échange, alors que l'eau présente un profil d'affinité distinct, parfois moins marqué selon la nature du cation [139].

En combinant ces deux molécules sondes, il devient ainsi possible d'explorer l'ensemble du spectre hydrophile–hydrophobe et de révéler la distribution effective des sites de surface, même dans les matériaux présentant une forte hétérogénéité.

Ainsi, l'hydrophobicité relative d'un matériau dépend du couple matériau–adsorbat. Il devient donc nécessaire de caractériser séparément la réponse des matériaux vis-à-vis de l'eau et du toluène avant d'évaluer leur comportement compétitif. Cette démarche permet ensuite de relier directement les caractéristiques de surface aux phénomènes observés, que ce soit dans les isothermes, les spectres FTIR ou les prédictions issues des modèles d'adsorption en mélange.

3.4.2. Définitions et calculs de l'indice d'hydrophobicité IH

L'indice d'hydrophobicité (IH) est défini comme le rapport de la quantité de molécules apolaires adsorbées sur le total des adsorbats présents [140]:

$$IH = \frac{Q_{tol}}{Q_{eau}}$$

où Q_{tol} et Q_{eau} représentent les quantités adsorbées de toluène et d'eau, respectivement, dans des conditions compétitives.

- $IH = 1 \rightarrow$ surface totalement hydrophobe (adsorption exclusive du toluène)
- $IH = 0 \rightarrow$ surface totalement hydrophile (adsorption exclusive de l'eau)
- IH intermédiaire $\rightarrow$ surface partagée selon la compétition réelle des adsorbats.

Cette définition permet de résumer en un indice unique le comportement compétitif d'un solide vis-à-vis de molécules polaires et apolaires, tout en restant directement interprétable en termes de chimie de surface [141].

3.4.3. Adsorption compétitive dynamique vs statique

Il convient de distinguer deux types de protocoles [19]:

- **Adsorption statique** : un flux unique de mélange connu est appliqué, et l' IH est calculé sur l'état d'équilibre obtenu. Cette approche fournit une estimation ponctuelle de l'affinité relative des sites pour chaque molécule, mais ne révèle pas la dynamique de compétition.
- **Adsorption dynamique** (flux séquentiel bidirectionnel, comme dans ce travail) : l'adsorption est suivie dans les deux sens — eau $\rightarrow$ toluène et toluène $\rightarrow$ eau. Cette stratégie présente plusieurs avantages :
 - observation de la dépendance du parcours (hystérésis compétitive),
 - révélation des sites préférentiels ou secondaires,
 - détection des effets cinétiques et de la réversibilité de l'adsorption,
 - accès direct à la redistribution des adsorbats dans les pores et sur les sites hétérogènes [142].

En combinant ces deux séquences, l' IH devient un indicateur plus robuste et physiquement fondé, reflétant non seulement l'équilibre thermodynamique, mais aussi la dynamique réelle de compétition.

Pour illustrer la pertinence de l' IH et situer notre approche dans le contexte de la littérature, le tableau ci-dessous synthétise plusieurs travaux ayant étudié l'adsorption compétitive de molécules sondes polaires et apolaires (principalement eau et toluène) sur des

solides poreux. Chaque étude met en évidence la manière dont la chimie de surface, les modifications post-synthèse et les conditions expérimentales (statique ou dynamique) influencent la sélectivité des adsorbats et, par conséquent, l'hydrophobicité effective des matériaux. Ce panorama permet de comparer qualitativement et quantitativement différentes stratégies et de mettre en avant les avantages d'une approche intégrant des cycles bidirectionnels et des indicateurs normalisés comme celui que nous proposons.

Tableau I.2. Synthèse des travaux rapportant l'adsorption compétitive de l'eau et de composés organiques (toluène ou similaires) sur des solides poreux, utilisés pour évaluer l'hydrophobicité ou un IH

Matériau / sondes compétitives	Protocole (statique / dynamique)	Highlights liés à l'IH / hydrophobicité	Référence
Zéolites haute-silice (MFI, FAU), toluène et vapeur d'eau	Adsorption dynamique (flux)	Permet de quantifier la perte de capacité de toluène due à l'eau ; montre que l'IH varie fortement selon la localisation et l'hétérogénéité des sites. Méthode robuste pour comparer matériaux.	[137]
ZSM-5 modifiée (Si-(CH₃)₃), toluène et humidité (80 % RH)	Adsorption dynamique	Évalue l'amélioration quantitative de la sélectivité pour toluène après modification hydrophobe. Fournit un IH opérationnel facile à comparer entre surfaces.	[143]
Composite ZIF-8 / Graphene Oxide, toluène et vapeur d'eau	Adsorption sous humidité (55 % RH, flux)	Mesure la fraction de toluène "supprimée" par la présence d'eau ; permet un suivi précis de la compétition et un IH relatif fiable.	[144]
Zéolites Y échangeuses (LiY, NaY, CuY, etc.), toluène + eau (calcul DFT)	Modélisation (pas expérimental)	Fournit un IH théorique basé sur les énergies d'interaction ; permet de prédire la sélectivité et de relier composition chimique à hydrophobicité.	[139]

3.5. Intérêt des courbes croisées et informations qu'elles apportent

La visualisation des quantités adsorbées en fonction de la pression partielle ou de la fraction molaire dans le flux compétitif permet de générer des courbes croisées eau/toluène [21]. Ces courbes fournissent des informations clés :

- la pression ou fraction critique où la surface change de prédominance d'adsorbat,
- l'identification des zones de surface les plus sélectives pour l'eau ou le toluène,
- la capacité à relier les observations à la structure et à l'accessibilité des sites (densité de silanols, sites hydrophobes, topologie poreuse),
- la quantification des effets de compétition et de réversibilité dans les pores.

Ainsi, l'IH, combiné à l'analyse des courbes croisées, constitue un indicateur opératoire de l'hydrophobicité, directement relié aux propriétés locales et globales du solide.

Caractérisations des
phénomènes d'adsorption par
spectroscopie IR

4. Spectroscopie IR dans le domaine de l'adsorption

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) constitue un outil central pour analyser les phénomènes d'adsorption à l'équilibre. Elle permet de suivre directement l'évolution des groupes fonctionnels de surface ainsi que les modes vibrationnels des adsorbats soumis à des pressions contrôlées [145-147]. Par rapport aux approches dynamiques, la mesure à l'équilibre offre une description précise des interactions adsorbat-surface dans les solides poreux [148-151]. Les bandes caractéristiques des silanols, des sites acides et des modes CH ou aromatiques permettent d'identifier la nature des interactions (liaisons hydrogène, interactions π -OH, coordination) et leur évolution avec la pression partielle [80, 102, 152, 153]. Cette approche est devenue incontournable pour caractériser l'hydrophilie, l'hydrophobicité et les phénomènes compétitifs impliquant l'eau et les composés organiques volatils [154-156].

4.1. Rôle de l'IR dans la compréhension des interactions adsorbat-surface

La spectroscopie infrarouge (IR), notamment sous sa forme FTIR, fournit une signature directe des interactions moléculaires entre les adsorbats et les groupes de surface [154]. Elle distingue notamment les hydroxyles libres de ceux engagés dans des liaisons hydrogène, révélant la réactivité et la sélectivité des sites [155]. L'évolution des bandes OH, CH ou aromatiques avec la pression ou la concentration de l'adsorbat permet d'évaluer l'intensité et le type d'interaction, qu'il s'agisse de liaisons hydrogène, d'interactions π -OH ou de coordination sur des sites acides [156].

La technique est également adaptée à l'étude des compétitions d'adsorption, par exemple entre l'eau et des composés organiques volatils, en suivant simultanément leurs signatures respectives [155, 156]. Elle constitue ainsi un outil déterminant pour relier les propriétés chimiques des matériaux à leur comportement adsorbant.

Ainsi, au-delà de la simple identification des espèces adsorbées, l'IR offre une véritable fenêtre sur la dynamique et la nature des interactions surface-adsorbat, fournissant des informations clés pour la conception et l'optimisation de matériaux aux propriétés hydrophobes ou hydrophiles ciblées.

4.2. Avantages de l'utilisation de IR par rapport aux techniques classiques

Comparée aux méthodes classiques, la spectroscopie IR se distingue par la richesse et la précision des informations qu'elle fournit. Les mesures d'angle de contact ne donnent qu'un indicateur macroscopique de mouillabilité, influencé par l'état de surface et incapable

d'identifier les groupes fonctionnels ou les mécanismes d'interaction [157-161]. La calorimétrie fournit des enthalpies globales mais ne résout pas la contribution spécifique de chaque site [162-164].

À l'inverse, l'IR offre une lecture directe et sélective des interactions adsorbat-surface, identifie les espèces adsorbées et permet de suivre leur évolution en fonction de la pression partielle [154]. Sa simplicité expérimentale, la rapidité des mesures et la résolution moléculaire en font un outil particulièrement efficace pour étudier l'adsorption de l'eau et des composés organiques volatils, y compris en conditions compétitives [156].

Un avantage majeur de l'IR est également son potentiel quantitatif : l'intégration des bandes caractéristiques, associée aux coefficients d'extinction molaire, permet de déterminer les quantités adsorbées tout en identifiant la nature chimique des sites impliqués, ce que ne permettent pas les méthodes macroscopiques.

4.3.Suivi des bandes caractéristiques : OH, CH, π -OH, etc.

L'un des atouts majeurs de la spectroscopie infrarouge réside dans sa capacité à suivre, de manière sélective, l'évolution des bandes caractéristiques associées aux fonctions chimiques impliquées dans l'adsorption. Les groupes hydroxyles de surface constituent un marqueur central : les silanols isolés apparaissent classiquement autour de $3740\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$, tandis que les silanols engagés dans des réseaux hydrogène ou situés en environnements plus acides présentent des déplacements vers des valeurs plus basses ($3500\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$) [165, 166]. Le suivi de ces bandes permet d'identifier directement les interactions par liaison hydrogène entre l'eau et les sites de surface, tout en distinguant les contributions de sites isolés, géminaux ou fortement couplés.

Les bandes associées aux interactions organiques, notamment celles du squelette aromatique, fournissent un diagnostic complémentaire essentiel. Les modes $\nu(\text{CH})$ aromatiques, typiquement situés entre 3000 et 3100 cm^{-1} , ainsi que les modes $\nu(\text{CC})$ du noyau benzénique ($1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$), se modifient en présence d'interactions $\pi\text{-OH}$ ou d'interactions du système π aromatique avec des sites acides de Lewis [167]. Ces déplacements spectraux ou variations d'intensité rendent possible l'identification directe des sites responsables de l'adsorption du toluène et autres aromatiques.

Un aspect particulièrement puissant de l'IR est la possibilité de caractériser les interactions $\pi\text{-OH}$, signatures spécifiques de l'adsorption aromatique sur des matériaux oxydes,

notamment les réseaux silicatés faiblement hydroxylés, via les déplacements des bandes O–H dans la région 3600–3700 cm^{-1} et les modifications des vibrations aromatiques (ν_{CH} 3000–3100 cm^{-1} , ν_{CC} 1500–1600 cm^{-1}) [168].

Enfin, l'analyse dynamique de ces bandes sous variations de pression partielle permet de suivre l'occupation des sites actifs et la compétition adsorbat–adsorbat, en particulier entre l'eau et les composés organiques volatils. L'évolution simultanée des bandes OH et CH constitue alors un outil discriminant pour séparer adsorption spécifique, co-adsorption, déplacement de molécules pré-adsorbées ou inhibition compétitive [169].

4.4. Etat de l'art : Apports de la spectroscopie IR dans l'étude de l'hydrophobicité et de la compétition eau/toluène

Afin d'illustrer la diversité des approches spectroscopiques disponibles pour caractériser l'hydrophobicité des solides et la compétition entre l'eau et les composés organiques volatils, le **Tableau I.3** synthétise plusieurs études représentatives ayant mis en œuvre la spectroscopie infrarouge in situ pour suivre de manière résolutive les interactions adsorbat–surface.

L'ensemble de ces travaux confirme que la spectroscopie IR constitue un outil particulièrement puissant pour discriminer les mécanismes d'adsorption compétitive et quantifier l'hydrophilie ou l'hydrophobicité de manière structurale, en fournissant des signatures spectrales directes des sites de surface et des états d'adsorbats.

Tableau I.3. Exemples représentatifs d'applications de la spectroscopie infrarouge pour l'étude de l'hydrophobicité des matériaux et de la compétition adsorption eau/toluène.

Matériau / Système	Application de la spectroscopie IR	Résultats clés / Observations pertinentes	référence
Silices mésoporeuses (SBA-15, films SiO₂)	Suivi ATR-FTIR des bandes OH de surface et de l'eau adsorbée sous humidité contrôlée	Mise en évidence d'une structuration différente de l'eau selon la taille des pores ; distinction entre silanols isolés et silanols vicinaux/ geminaux; quantification de l'hydrophilie locale.	[170]
Zéolithes H-ZSM-5, NaY, BEA	Analyse de l'adsorption compétitive eau/toluène	Mise en évidence de l'adsorption prioritaire de l'eau sur les sites polaires et de l'inhibition associée de l'adsorption du toluène ; rôle clé du rapport Si/Al dans l'hydrophobicité.	[171]
Zéolites silicatées hydrophobes (H-ZSM-5, silicalite-1)	Étude IR de l'effet de l'eau sur l'adsorption du toluène	L'eau bloque partiellement les canaux mais affecte moins les zéolithes à haut rapport Si/Al ; meilleure sélectivité toluène en présence d'humidité pour les matériaux plus hydrophobes.	[137]
Mordénites échangées Cs	FTIR in situ sur les modes aromatiques et les bandes OH	Identification d'interactions π -OH entre toluène et sites hydroxyles ; suivi direct des déplacements de bande indiquant la nature physisorptive ; rôle du cation Cs dans la polarisation de la molécule aromatique.	[172]
Silice & surfaces organiques modifiées (phase toluène)	ATR-FTIR du toluène et de traces d'eau résiduelle en adsorption	Quantification fine du toluène adsorbé, mise en évidence de l'influence de l'eau sur les modes CH aromatiques ; démonstration de la sensibilité de l'IR pour suivre hydrocarbures + eau simultanément.	[173]
Argiles modifiées (TMA-Montmorillonite,	FTIR de l'adsorption	Démonstration claire de la compétition eau-arène par suivi simultané des bandes OH et	[174]

TPMA-Montmorillonite)	compétitive eau / aromatiques	aromatiques ; sélectivité modulée par la fonctionnalisation organique des argiles.	
ZSM-5 hydrophobe modifiée – conditions humides	IR in situ + DFT pour adsorption du toluène à forte humidité	La modification hydrophobe (groupes $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) diminue fortement l'adsorption d'eau et améliore la sélectivité pour le toluène en milieu humide ; signatures spectrales OH/CH corrélées aux simulations.	[143]

4.4.1. Limites des approches IR classiques

Malgré son intérêt pour caractériser les interactions à l'échelle moléculaire, la spectroscopie infrarouge classique présente plusieurs limites lorsqu'il s'agit de décrire quantitativement des systèmes d'adsorption complexes. La première difficulté tient au recouvrement spectral, fréquent dans les matériaux poreux : les bandes OH de surface, l'eau adsorbée ou les modes CH aromatiques peuvent se superposer, compliquant l'assignation précise des signaux [146].

Les mesures sont également sensibles aux conditions expérimentales : variations d'épaisseur ou d'homogénéité des pastilles, profondeur de pénétration limitée en ATR, ou encore présence de vapeur d'eau et de CO_2 dans le faisceau, qui peut perturber la ligne de base ou masquer des bandes faibles [146, 175]. Ces effets nuisent à la reproductibilité et à la linéarité du signal, rendant difficile la comparaison entre matériaux ou entre études.

Enfin, dans les systèmes multicomposants, l'IR ne permet pas à elle seule de relier un spectre à des paramètres thermodynamiques tels que capacités d'adsorption, constantes d'affinité ou sélectivité. La technique décrit la nature des interactions mais reste insuffisante pour quantifier la compétition entre adsorbats sans un modèle qui relie l'intensité spectrale à l'équilibre d'adsorption [176].

4.4.2. Intérêt de combiner IR avec modélisation (quantitatif et mécanismes)

Lorsqu'elle est correctement calibrée, la spectroscopie IR peut cependant devenir un outil quantitatif. L'intégration des bandes caractéristiques associée aux coefficients d'extinction permet d'estimer des quantités adsorbées, comme l'ont montré plusieurs études en transmission ou en DRIFT, où la corrélation entre absorbance intégrée et couverture a été validée

expérimentalement [175, 177]. Cette approche a déjà permis d'obtenir des isothermes IR et de distinguer adsorption réversible et irréversible.

Toutefois, pour interpréter ces données dans des systèmes multi-composants, la modélisation thermodynamique est indispensable. Le couplage IR–IAST (ou IAST–Freundlich) relie directement l'évolution des bandes (OH, CH, π -OH...) aux grandeurs d'équilibre : répartition des espèces, occupation des sites et sélectivité au sein de matériaux poreux. L'IR fournit ainsi la quantité adsorbée sur chaque type de site, tandis que la modélisation permet de décrire les mécanismes compétitifs, par exemple l'effet de l'eau sur l'adsorption du toluène.

Plusieurs travaux récents confortent cette stratégie. Certains auteurs ont couplé IR et méthodes gravimétriques pour quantifier diffusion et adsorption dans les zéolithes. [178] d'autres ont quantifié les populations de silanols par décomposition de bandes OH [179], tandis que des études sur des MOF ont démontré la validité de la quantification IR via Beer–Lambert [180]. La démarche proposée dans ce travail s'inscrit dans cette dynamique : elle combine l'intégration des bandes IR et la modélisation IAST pour établir un indice d'hydrophobicité (IH) fondé sur les quantités adsorbées, offrant un outil comparatif robuste qui dépasse les limites des méthodes macroscopiques.

4.5. Conclusion

Dans ce chapitre, le cadre conceptuel nécessaire a été établi à la compréhension du rôle des interactions eau–organique dans le comportement des oxydes en milieux multiphasiques. L'étude des mécanismes élémentaires d'adsorption a permis d'identifier les paramètres structuraux déterminants, notamment la polarité des sites, la densité des groupes hydroxyles et l'acidité de surface.

Le suivi de l'adsorption de molécules sondes par spectroscopie infrarouge a fourni un accès direct aux interactions mises en jeu à la surface des oxydes. Les expériences menées sous vide secondaire ont permis de se focaliser sur les premières couches d'adsorption, en amont des phénomènes collectifs, offrant ainsi une caractérisation fine des interactions élémentaires.

L'intégration quantitative des bandes IR, couplée à un modèle IAST–Freundlich étendu, a permis de dépasser une analyse exclusivement descriptive. Cette approche a rendu possible la quantification de l'affinité relative des deux molécules sondes, le suivi des phénomènes de restructuration de surface en conditions de vapeur mixte et l'évaluation de la capacité des

matériaux à maintenir des interactions organiques en milieu humide. La combinaison méthodologique développée constitue ainsi un indicateur robuste de l'hydrophobicité effective des matériaux.

Au-delà de la caractérisation fondamentale, les résultats obtenus à partir des travaux antérieurs apportent un éclairage direct sur les processus catalytiques en phase liquide, où la présence d'eau influence l'accessibilité des sites, la stabilisation des intermédiaires réactionnels et la sélectivité des mécanismes. La capacité d'un matériau à limiter l'inhibition par l'eau, tout en préservant un micro-environnement favorable aux interactions organiques, apparaît comme un facteur majeur de performance. Les outils établis dans ce chapitre permettent d'anticiper ces comportements à partir des signatures spectroscopiques d'adsorption.

Ainsi, ce chapitre démontre que l'hydrophobicité peut être appréhendée comme un paramètre physico-chimique mesurable, prédictif et étroitement lié à la réactivité des oxydes en phase liquide.

C'est dans cette perspective que s'inscrit la suite de ce travail, consacrée au développement d'une méthode spectroscopique de suivi de l'hydrophobicité basée sur l'adsorption de molécules sondes (eau et toluène) observée par spectroscopie IR. Appliquée à des oxydes simples (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2) ainsi qu'à des systèmes hybrides (SiAl , TiSi), cette approche vise à établir un lien direct entre la chimie de surface et le comportement adsorptif réel, tout en fournissant un outil de comparaison pertinent dans des conditions proches des procédés industriels d'oxydation en phase liquide.

Le choix de ces systèmes répond à un double objectif : (i) comprendre comment le rapport M/Si module les propriétés de surface (enjeu fondamental), et (ii) évaluer la performance des matériaux face à la compétition eau–organique dans des environnements représentatifs des applications réelles (enjeu appliqué).

Les éléments présentés dans ce chapitre constituent ainsi la base nécessaire à l'analyse des propriétés de surface développée dans la suite de l'étude.

References

- [1] R. Yousef, H. Qiblawey, M.H. El-Naas, Adsorption as a Process for Produced Water Treatment: A Review, *Processes*, 8 (2020) 1657.
- [2] Q. Hu, L. Hao, Adsorption Technologies in Wastewater Treatment Processes, *Water*, 17 (2025) 2335.
- [3] S. Kato, Y. Kansha, Comprehensive review of industrial wastewater treatment techniques, *Environmental Science and Pollution Research*, 31 (2024) 51064-51097.
- [4] M. Zare, M.S. Saleheen, N. Singh, M.J. Uline, M. Faheem, A. Heyden, Liquid-Phase Effects on Adsorption Processes in Heterogeneous Catalysis, *JACS Au*, 2 (2022) 2119-2134.
- [5] K. W-ang, B. Vishal, M. Pera-Titus, Surface-Active Catalysts for Interfacial Gas-Liquid-Solid Reactions, *Accounts of materials research*, 6 (2025) 720-729.
- [6] Y. Zheng, Y. Yang, Y. Li, L. Cai, X. Zhao, B. Xue, Y. Li, J. An, J. Zhang, Preparation of Hydrophobic Au Catalyst and Application in One-Step Oxidative Esterification of Methacrolein to Methyl Methacrylate, *Molecules*, 29 (2024) 1854.
- [7] C.G. Okoye-Chine, M. Moyo, D. Hildebrandt, The influence of hydrophobicity on Fischer-Tropsch synthesis catalysts, *Reviews in Chemical Engineering*, 38 (2022) 477-502.
- [8] J. Liu, J. Shi, B. Zhang, Z. Cheng, Novel Magnetically-Recoverable Solid Acid Catalysts with a Hydrophobic Layer in Protecting the Active Sites from Water Poisoning, *Processes*, 10 (2022) 1738.
- [9] T.T. Chau, A review of techniques for measurement of contact angles and their applicability on mineral surfaces, *Minerals Engineering*, 22 (2009) 213-219.
- [10] M.C. Crowe, C.T. Campbell, Adsorption microcalorimetry: recent advances in instrumentation and application, *Annual review of analytical chemistry (Palo Alto, Calif.)*, 4 (2011) 41-58.
- [11] M.A. Elhaj, M. Enamul Hossain, S.A. Imtiaz, G.F. Naterer, Hysteresis of wettability in porous media: a review, *Journal of petroleum exploration and production technology*, 10 (2020) 1897-1905.
- [12] R. Ho, J.Y.Y. Heng, A Review of Inverse Gas Chromatography and its Development as a Tool to Characterize Anisotropic Surface Properties of Pharmaceutical Solids, *KONA Powder and Particle Journal*, 30 (2013) 164-180.
- [13] E. Groppo, S. Rojas-Buzo, S. Bordiga, The Role of In Situ/Operando IR Spectroscopy in Unraveling Adsorbate-Induced Structural Changes in Heterogeneous Catalysis, *Chem Rev*, 123 (2023) 12135-12169.
- [14] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, surface area and porosity, Academic press, 1982.
- [15] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K. Sing, Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications, Academic press, 2013.

- [16] A.W. Adamson, A.P. Gast, Physical chemistry of surfaces, Interscience publishers, New York 1967.
- [17] R.I. Masel, Principles of adsorption and reaction on solid surfaces, John Wiley & Sons, 1996.
- [18] D.D. Do, Adsorption analysis: Equilibria and kinetics (with cd containing computer MATLAB programs), World Scientific, 1998.
- [19] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), Pure and applied chemistry, 87 (2015) 1051-1069.
- [20] D. Cornet, Catalyse hétérogène, Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés, 1 (1992) 1250-1270.
- [21] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, Journal of the American chemical society, 60 (1938) 309-319.
- [22] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), Pure and Applied Chemistry, 57 (1985) 603-619.
- [23] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by powders and porous solids, Academic Press, 1999.
- [24] J.W. Gibbs, The Collected Works of J. Willard Gibbs: Thermodynamics, Longmans, Green and Company, 1928.
- [25] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, Journal of the American Chemical society, 40 (1918) 1361-1403.
- [26] H. Freundlich, Über die adsorption in lösungen, Zeitschrift für physikalische Chemie, 57 (1907) 385-470.
- [27] F. Haghseresht, G. Lu, Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents, Energy & Fuels, 12 (1998) 1100-1107.
- [28] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density, Springer Science & Business Media, 2012.
- [29] M. Dubinin, The equation of the characteristic curve of activated charcoal, Dokl. Akad. Nauk. SSSR., (1947), 327-329.
- [30] M. Dubinin, The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces, Chemistry. Revue., 60 (1960) 235-241.
- [31] M. Polanyi, Section III.—theories of the adsorption of gases. A general survey and some additional remarks, Trans. Faraday Soc., 28 (1932) 316.

- [32] M. Temkin, Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts, *Acta physiochim. URSS*, 12 (1940) 327-356.
- [33] D.M. Ruthven, Principles of adsorption and adsorption processes, John Wiley & sons, 1984.
- [34] S. Sircar, Applications of gas separation by adsorption for the future, *Adsorption Science & Technology*, 19 (2001) 347-366.
- [35] R.T. Yang, Gas separation by adsorption processes, World Scientific 1997.
- [36] D.D. Do, Adsorption analysis: equilibria and kinetics, 1998.
- [37] A.L. Myers, J.M. Prausnitz, Thermodynamics of mixed-gas adsorption, *AIChE journal*, 11 (1965) 121-127.
- [38] D. Pino, F. Plantier, D. Bessieres, Experimental determination of the adsorption isotherms in gas mixtures under extended pressure and temperature range: application to the CO₂-CH₄ binary mixture, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 117 (2014) 1469-1477.
- [39] J. Zhang, H. Wu, T.J. Emge, J. Li, A flexible MMOF exhibiting high selectivity for CO₂ over N₂, CH₄ and other small gases, *Chemical Communications*, 46 (2010) 9152-9154.
- [40] V. Goetz, O. Pupier, A. Guillot, Carbon dioxide-methane mixture adsorption on activated carbon, *Adsorption*, 12 (2006) 55-63.
- [41] H.R. Abid, G.H. Pham, H.-M. Ang, M.O. Tade, S. Wang, Adsorption of CH₄ and CO₂ on Zr-metal organic frameworks, *Journal of colloid and interface science*, 366 (2012) 120-124.
- [42] A. Myers, Thermodynamics of adsorption in porous materials, *AIChE journal*, 48 (2002) 145-160.
- [43] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, 2006.
- [44] J.H. de Boer, B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.C.P. Broekhoff, A. van der Heuvel, T.J. Osinga, *Journal of Colloid Interface Science.*, 21 (1966) 405.
- [45] B.P. Bering, M.M. Dubinin, V.V. Serpinsky, On thermodynamics of adsorption in micropores, *Journal of Colloid Interface Science.*, 38 (1972) 185.
- [46] J. Kärger, D.M. Ruthven, D.N. Theodorou, *Diffusion in nanoporous materials*, Wiley, 2012.
- [47] A.A. Christy, The Nature of Silanol Groups on the Surfaces of Silica, Modified Silica and Some Silica Based Materials, *Advanced Materials Research*, 998-999 (2014) 3-10.
- [48] A.M. Schrader, J.I. Monroe, R. Sheil, H.A. Dobbs, T.J. Keller, Y. Li, S. Jain, M.S. Shell, J.N. Israelachvili, S. Han, Surface chemical heterogeneity modulates silica surface hydration, *Proc Natl Acad Sci U S A*, 115 (2018) 2890-2895.

- [49] B. Buszewski, S. Bocian, G. Rychlicki, M. Matyska, J. Pesek, Determination of accessible silanols groups on silica gel surfaces using microcalorimetric measurements, *Journal of chromatography. A*, 1232 (2012) 43-46.
- [50] N. Merle, T. Tabassum, S.L. Scott, A. Motta, K. Szeto, M. Taoufik, R.M. Gauvin, L. Delevoye, High-Field NMR, Reactivity, and DFT Modeling Reveal the γ -Al₂O₃ Surface Hydroxyl Network, *Angewandte Chemie International Edition*, 61 (2022) e202207316.
- [51] M. Altarawneh, N.W. Assaf, H.M. Hussain, B.Z. Dlugogorski, Structural properties of alumina surfaces and their roles in the synthesis of environmentally persistent free radicals (EPFRs), *Nanotechnology Reviews*, 12 (2023).
- [52] A.M. Turek, I.E. Wachs, E. DeCanio, Acidic properties of alumina-supported metal oxide catalysts: an infrared spectroscopy study, *The Journal of Physical Chemistry*, 96 (1992) 5000-5007.
- [53] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhoat, Hydroxyl Groups on γ -Alumina Surfaces: A DFT Study, *Journal of Catalysis*, 211 (2002) 1-5.
- [54] O. Berger, Understanding the fundamentals of TiO₂ surfaces. Part I. The influence of defect states on the correlation between crystallographic structure, electronic structure and physical properties of single-crystal surfaces, *Surface Engineering*, 38 (2022) 91-149.
- [55] M. Zaki, M. Hasan, L. Pasupulety, Surface reactions of acetone on Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, and CeO₂: IR spectroscopic assessment of impacts of the surface acid-base properties, *Langmuir*, 17 (2001) 768-774.
- [56] M.A. Henderson, A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis, *Surface Science Reports*, 66 (2011) 185-297.
- [57] V. Lazić, J.M. Nedeljković, Photocatalytic Reactions over TiO₂-Based Interfacial Charge Transfer Complexes, *Catalysts*, 14 (2024) 810.
- [58] Y. Wang, J. Chai, Y. Li, Z. Ma, Influence of Aluminum Incorporation on the Adsorptive Performance of Silica-Based Supported Sulfonic Acid for the Chemical Recovery of Gaseous O-Xylene, *Molecules*, 30 (2025) 1073.
- [59] B. Li, J. Zang, F. Jin, W. Zhou, Z. Sun, Titanium-Doped Mesoporous Silica with High Hydrothermal Stability for Catalytic Cracking Performance of Heavy Oil, *Processes*, 10 (2022) 2074.
- [60] S. Sahoo, K.Y. Wickramathilaka, E. Njeri, D. Silva, S.L. Suib, A review on transition metal oxides in catalysis, *Frontiers in chemistry*, 12 (2024) 1374878.
- [61] Z. Zuo, Y. Sha, P. Wang, Z. Da, From bench to industry, the application of all-inorganic solid base materials in traditional heterogeneous catalysis: a mini review, *RSC advances*, 14 (2024) 7468-7489.
- [62] X.-P. Guo, X.-X. Wang, H.-Q. Lu, Z.-M. Liu, Mesoporous sol-gel silica supported vanadium oxide as effective catalysts in oxidative dehydrogenation of propane to propylene, *RSC Advances*, 13 (2023) 22815-22823.

- [63] E. Ruiz-Hitzky, M. Ounis, M.K. Younes, J. Pérez-Carvajal, Silica–Ti₃C₂T_x MXene Nanoarchitectures with Simultaneous Adsorption and Photothermal Properties, *Materials*, 17 (2024) 4273.
- [64] X. Yang, H. Zhong, W. Zhang, Y. Liu, N. Sun, R. Kuang, C. Wang, A. Zhan, J. Zhang, Q. Tang, Z. Li, Progress in Adsorptive Removal of Volatile Organic Compounds by Zeolites, *Aerosol and Air Quality Research*, 23 (2023) 220442.
- [65] B. Siu, A.R. Chowdhury, Z. Yan, S.M. Humphrey, T. Hutter, Selective adsorption of volatile organic compounds in metal-organic frameworks (MOFs), *Coordination Chemistry Reviews*, 485 (2023) 215119.
- [66] K. Qi, L. Gao, X. Li, F. He, Research Progress in Gas Separation and Purification Based on Zeolitic Materials, *Catalysts*, 13 (2023) 855.
- [67] F. Sheikholeslami, S. Fatemi, Efficient separation of CO₂ from methane at high pressures by modified microporous titanosilicates; design and breakthrough studies, *Fuel*, 334 (2023) 126673.
- [68] Y. Li, E. Kurniawan, F. Sato, T. Hara, Y. Yamada, S. Sato, Amorphous silica-alumina modified with silver as an efficient catalyst for vapor-phase dehydration of 1,3-butanediol to 1,3-butadiene, *Applied Catalysis A General*, 669 (2023).
- [69] H. Krishna, M.O. Haus, R. Palkovits, Basic silica catalysts for the efficient dehydration of biomass-derived compounds – Elucidating structure-activity relationships for Na₂O/SiO₂-type materials, *Applied Catalysis B: Environmental*, 286 (2021) 119933.
- [70] F. Tanos, A. Razzouk, G. Lesage, M. Cretin, M. Bechelany, A comprehensive review on modification of titanium dioxide-based catalysts in advanced oxidation processes for water treatment, *ChemSusChem*, 17 (2024) e202301139.
- [71] M. Alvear, C. Schmidt, O. Reinsdorf, E. Lebron-Rodriguez, A. Al Abdulghani, I. Hermans, M. Peurla, M. Lastusaari, K. Eränen, D.Y. Murzin, N. Kumar, T. Salmi, Ti-MWW Catalysts for Propylene Oxide Production: Influence of Si/Ti Ratio and Calcination Conditions, *Catalysis Letters*, 154 (2024) 834-845.
- [72] K.S. Belthle, T. Beyazay, C. Ochoa-Hernández, R. Miyazaki, L. Foppa, W.F. Martin, H. Tüysüz, Effects of Silica Modification (Mg, Al, Ca, Ti, and Zr) on Supported Cobalt Catalysts for H₂-Dependent CO₂ Reduction to Metabolic Intermediates, *Journal of the American Chemical Society*, 144 (2022) 21232-21243.
- [73] F. Coumans, B. Mezari, N. Zuidema, J.M.J.J. Heinrichs, E.J.M. Hensen, Isolating Al Surface Sites in Amorphous Silica–Alumina by Homogeneous Deposition of Al³⁺ on SiO₂ Nanoparticles, *ACS Applied Nano Materials*, 7 (2024) 25524-25534.
- [74] J.V.C. Carmo, J. Nogueira, G.M. Bertoldo, F.E. Clemente, A.C. Oliveira, A.F. Campos, G.C.S. Duarte, S. Tehuacanero-Cuapa, J. Jiménez-Jiménez, E. Rodríguez-Castellón, Porous Nanostructured Catalysts Based on Silicates and Their Surface Functionality: Effects of Silica Source and Metal Added in Glycerol Valorization, *Catalysts*, 14 (2024) 526.

- [75] M. Occelli, S. Biz, A. Auroux, Effects of isomorphous substitution of Si with Ti and Zr in mesoporous silicates with the MCM-41 structure, *Applied Catalysis A: General*, 183 (1999) 231-239.
- [76] J. Li, M. Gao, W. Yan, J. Yu, Regulation of the Si/Al ratios and Al distributions of zeolites and their impact on properties, *Chemical Science*, 14 (2023) 1935-1959.
- [77] C. Chircov, A. Spoială, C. Păun, L. Crăciun, D. Ficaï, A. Ficaï, E. Andronescu, C. Turculeț Ș, Mesoporous Silica Platforms with Potential Applications in Release and Adsorption of Active Agents, *Molecules*, 25 (2020).
- [78] F.A. Perras, Z. Wang, T. Kobayashi, A. Baiker, J. Huang, M. Pruski, Shedding light on the atomic-scale structure of amorphous silica–alumina and its Brønsted acid sites, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21 (2019) 19529-19537.
- [79] A. Ramanathan, B. Subramaniam, Metal-Incorporated Mesoporous Silicates: Tunable Catalytic Properties and Applications, *Molecules*, 23 (2018) 263.
- [80] S. Kumar, A. Sharma, D. Gautam, S. Hooda, Characterization of mesoporous materials, *Advanced Functional Porous Materials: From Macro to Nano Scale Lengths*, Springer 2021, pp. 175-204.
- [81] A. Corma, P. Esteve, A. Martínez, S. Valencia, *J. Catal.*, 152 (1995) 18.
- [82] E. Pérez-Botella, S. Valencia, F. Rey, Zeolites in adsorption processes: State of the art and future prospects, *Chemical reviews*, 122 (2022) 17647-17695.
- [83] Y. Wang, K. Wang, F. Wang, Y. Zhai, C. Bing, X. Fan, Q. Shen, X. Zhang, A review on the active sites for titanium species in zeolites: coordination structure, synthetic strategies and activity, *Materials Chemistry Frontiers*, 9 (2025) 8-29.
- [84] R.K. Iler, *The chemistry of silica, Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, 866 (1979).
- [85] A. Farzaneh, M. Zhou, E. Potapova, Z. Bacsik, L. Ohlin, A. Holmgren, J. Hedlund, M. Grahn, Adsorption of Water and Butanol in Silicalite-1 Film Studied with in Situ Attenuated Total Reflectance–Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *Langmuir*, 31 (2015) 4887-4894.
- [86] B. Wang, X. Li, S. Liang, R. Chu, D. Zhang, H. Chen, M. Wang, S. Zhou, W. Chen, X. Cao, W. Feng, Adsorption and oxidation of SO₂ on the surface of TiO₂ nanoparticles: the role of terminal hydroxyl and oxygen vacancy–Ti³⁺ states, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22 (2020) 9943-9953.
- [87] A. Yin, X. Guo, W.-L. Dai, K. Fan, Effect of Si/Al Ratio of mesoporous support on the structure evolution and catalytic performance of the Cu/Al-HMS catalyst, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 8523-8532.
- [88] Y. Wang, T. Yokoi, S. Namba, T. Tatsumi, Effects of dealumination and desilication of beta zeolite on catalytic performance in n-hexane cracking, *Catalysts*, 6 (2016) 8.

- [89] G. Monrós, C. Delgado, M. Llusar, J. Badenes, Effect of silica addition on the photocatalytic activity of MO₂@SiO₂ (M=Ti, Zr, Sn, Ce) nanocomposites prepared by sol-gel, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 115 (2025) 368-386.
- [90] M. Opanasenko, P. Štěpnička, J. Čejka, Heterogeneous Pd catalysts supported on silica matrices, *RSC Advances*, 4 (2014) 65137-65162.
- [91] S. Liu, Y. Peng, T. Yan, Y. Zhang, J. Crittenden, J. Li, Modified silica adsorbents for toluene adsorption under dry and humid conditions: impacts of pore size and surface chemistry, *Langmuir*, 35 (2019) 8927-8934.
- [92] B. Wang, B. Dai, M. Zhu, Application of Fumed Silica as a Support during Oxidative Desulfurization, *ACS Omega*, 5 (2020) 378-385.
- [93] R. Meyer, K. Mueller, S. Naumov, F. Bauer, D. Enke, Characterization of polar surface groups on siliceous materials by inverse gas chromatography and the enthalpy-entropy compensation effect, *Front Chem*, 11 (2023) 1084046.
- [94] A. Corma, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 614.
- [95] G. Busca, Structural, surface, and catalytic properties of aluminas, *Advances in catalysis*, Elsevier 2014, pp. 319-404.
- [96] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, *Surface Science Reports*, 48 (2003) 53-229.
- [97] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates Jr, Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results, *Chemical reviews*, 95 (1995) 735-758.
- [98] Y. Nosaka, A.Y. Nosaka, Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis, *Chemical reviews*, 117 (2017) 11302-11336.
- [99] S. Banerjee, D.D. Dionysiou, S.C. Pillai, Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 176 (2015) 396-428.
- [100] J. Zhang, Y. Nosaka, Mechanism of the OH radical generation in photocatalysis with TiO₂ of different crystalline types, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (2014) 10824-10832.
- [101] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann, Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials, *Chemical reviews*, 114 (2014) 9919-9986.
- [102] G. Busca, The surface acidity of solid oxides and its characterization by IR spectroscopic methods. An attempt at systematization, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1 (1999) 723-736.
- [103] J. Gajardo, J. Colmenares-Zerpa, A.F. Peixoto, D.S.A. Silva, J. Silva, F. Gispert-Guirado, J. Llorca, E.A. Urquieta-Gonzalez, J.B.O. Santos, J. Szanyi, Revealing the effects of high Al loading incorporation in the SBA-15 silica mesoporous material, *Journal of Porous Materials*, 30 (2023) 1687-1707.

- [104] J. Mo, Y. Zhang, Q. Xu, R. Yang, Effect of TiO₂/adsorbent hybrid photocatalysts for toluene decomposition in gas phase, *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2009) 276-281.
- [105] B. Szyja, K. Brodzik, Modeling the adsorption of aromatic compounds on the TiO₂/SiO₂ catalyst, *J Mol Model*, 13 (2007) 731-737.
- [106] A. Taguchi, F. Schüth, Ordered mesoporous materials in catalysis, *Microporous and mesoporous materials*, 77 (2005) 1-45.
- [107] A.T. Bell, The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis, *Science*, 299 (2003) 1688-1691.
- [108] W. Feng, Y. Wang, G. Wu, Y. Lin, J. Xu, H. Shi, T. Zhang, S. Wang, X. Wu, P. Yao, Liquid phase propylene epoxidation with H₂O₂ on TS-1/SiO₂ catalyst in a fixed-bed reactor: experiments and deactivation kinetics, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 90 (2015) 1489-1496.
- [109] H. Yamashita, S. Kawasaki, Y. Ichihashi, M. Harada, M. Takeuchi, M. Anpo, G. Stewart, M.A. Fox, C. Louis, M. Che, Characterization of Titanium–Silicon Binary Oxide Catalysts Prepared by the Sol–Gel Method and Their Photocatalytic Reactivity for the Liquid-Phase Oxidation of 1-Octanol, *The Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 5870-5875.
- [110] B. Wang, W. Mao, H. Ma, A Mild Simple Method for Liquid-Phase Selective Catalytic Oxidation of Toluene with Ozone over CeO₂ Promoted Sulfated TiO₂, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (2009) 440-445.
- [111] E. Nowicka, S. Althahban, T.D. Leah, G. Shaw, D. Morgan, C.J. Kiely, A. Roldan, G.J. Hutchings, Benzyl alcohol oxidation with Pd-Zn/TiO₂: computational and experimental studies, *Science and Technology of Advanced Materials*, 20 (2019) 367-378.
- [112] S. Najafshirtari, K. Friedel Ortega, M. Douthwaite, S. Pattison, G.J. Hutchings, C.J. Bondue, K. Tschulik, D. Waffel, B. Peng, M. Deitermann, G.W. Busser, M. Muhler, M. Behrens, A Perspective on Heterogeneous Catalysts for the Selective Oxidation of Alcohols, *Chemistry*, 27 (2021) 16809-16833.
- [113] D. Cavuoto, F. Zaccheria, N. Ravasio, Some Critical Insights into the Synthesis and Applications of Hydrophobic Solid Catalysts, *Catalysts*, 10 (2020) 1337.
- [114] D. Wu, M. Yang, J. Yu, M. Dyballa, P. Yang, M. Li, G. Hou, M. Hunger, W. Dai, The role of adsorption and diffusion in improving the selectivity and reactivity of zeolite catalysts, *Chemical Society Reviews*, 54 (2025) 9192-9244.
- [115] C. Atalay-Oral, M. Tatlier, Tailoring hydrophobicity vs. water capacity of adsorbents for adsorption applications: role of composites, *Adsorption*, 30 (2024) 673-684.
- [116] E.A. Baghdady, D.K. Schwartz, J.W. Medlin, Effects of Surface Hydrophobicity on Catalytic Transfer Hydrogenation of Styrene with Formic Acid in a Biphasic Mixture, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14 (2022) 33457-33462.
- [117] F. Coumans, B. Mezari, N. Zuidema, J. Heinrichs, E.J.M. Hensen, Isolating Al Surface Sites in Amorphous Silica-Alumina by Homogeneous Deposition of Al(3+) on SiO(2) Nanoparticles, *ACS Appl Nano Mater*, 7 (2024) 25524-25534.

- [118] E. Pafong, J. Geske, B. Drossel, On the influence of the intermolecular potential on the wetting properties of water on silica surfaces, *The Journal of Chemical Physics*, 145 (2016).
- [119] Y. Xie, H. Fan, M. Che, Y. Liu, C. Liu, X. Hu, B. Teng, Hydrophobicity and Pore Structure: Unraveling the Critical Factors of Alcohol and Acid Adsorption in Zeolites, *Molecules*, 29 (2024) 5251.
- [120] J. Jiang, J. Cao, W. Wang, J. Xue, How silanization influences aggregation and moisture sorption behaviours of silanized silica: analysis of porosity and multilayer moisture adsorption, *Royal Society open science*, 5 (2018) 180206.
- [121] R. Li, S. Chong, N. Altaf, Y. Gao, B. Louis, Q. Wang, Synthesis of ZSM-5/siliceous zeolite composites for improvement of hydrophobic adsorption of volatile organic compounds, *Frontiers in chemistry*, 7 (2019) 505.
- [122] H. Moon, R.P. Collanton, J.I. Monroe, T.M. Casey, M.S. Shell, S. Han, S.L. Scott, Evidence for entropically controlled interfacial hydration in mesoporous organosilicas, *Journal of the American Chemical Society*, 144 (2022) 1766-1777.
- [123] J.D. Cyran, M.A. Donovan, D. Vollmer, F. Siro Brigiano, S. Pezzotti, D.R. Galimberti, M.P. Gaigeot, M. Bonn, E.H.G. Backus, Molecular hydrophobicity at a macroscopically hydrophilic surface, *Proc Natl Acad Sci U S A*, 116 (2019) 1520-1525.
- [124] S.K. Parida, S. Dash, S. Patel, B.K. Mishra, Adsorption of organic molecules on silica surface, *Adv Colloid Interface Sci*, 121 (2006) 77-110.
- [125] A. Kawamura, S. Ueno, C. Takai, T. Takei, H. Razavi-Khosroshahi, M. Fuji, Effect of steric hindrance on surface wettability of fine silica powder modified by n-or t-butyl alcohol, *Advanced Powder Technology*, 28 (2017) 2488-2495.
- [126] W.F. Jaynes, S.A. Boyd, Hydrophobicity of Siloxane Surfaces in Smectites as Revealed by Aromatic Hydrocarbon Adsorption from Water, *Clays and Clay Minerals*, 39 (2024) 428-436.
- [127] S. Sert Çok, F. Koç, N. Gizli, Lightweight and highly hydrophobic silica aerogels dried in ambient pressure for an efficient oil/organic solvent adsorption, *Journal of Hazardous Materials*, 408 (2021) 124858.
- [128] K. Leung, I.M. Nielsen, L.J. Criscenti, Elucidating the bimodal acid– base behavior of the water– silica interface from first principles, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 18358-18365.
- [129] J. Zhan, C. Zhang, Y. Zhang, M. Jia, Optimizing the Hydrophobic Environment of Zeolite-Based Catalysts for Promoted Application in Heterogeneous Catalysis, *Molecules*, 30 (2025).
- [130] S.R. Darmakkolla, H. Tran, A. Gupta, S.B. Rananavare, A method to derivatize surface silanol groups to Si-alkyl groups in carbon-doped silicon oxides, *RSC Advances*, 6 (2016) 93219-93230.
- [131] A.A. Christy, The nature of silanol groups on the surfaces of silica, modified silica and some silica based materials, *Advanced Materials Research*, 998 (2014) 3-10.

- [132] Y. Itzhaik Alkotzer, F. Grzegorzewski, E. Belausov, E. Zelinger, G. Mechrez, In situ interfacial surface modification of hydrophilic silica nanoparticles by two organosilanes leading to stable Pickering emulsions, *RSC Adv*, 9 (2019) 39611-39621.
- [133] C. Vittoni, G. Gatti, I. Braschi, E. Buscaroli, G. Golemme, L. Marchese, C. Bisio, Toluene Adsorption by Mesoporous Silicas with Different Textural Properties: A Model Study for VOCs Retention and Water Remediation, *Materials*, 13 (2020) 2690.
- [134] U. Hanifah, A. Shofiyani, G. Gusrizal, Synthesis of Hydrophobic Silica Xerogel from Fly Ash for Oil-in-Water Adsorption, *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 28 235-243.
- [135] J. Silvestre-Albero, C.G. De Salazar, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, Characterization of microporous solids by immersion calorimetry, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 187 (2001) 151-165.
- [136] P.C. Gravelle, Calorimetry in adsorption and heterogeneous catalysis studies, *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 16 (1977) 37-110.
- [137] B.S. Bal'zhinimaev, E.A. Paukshtis, A.V. Toktarev, E.V. Kovalyov, M.A. Yaranova, A.E. Smirnov, S. Stoppel, Effect of water on toluene adsorption over high silica zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials*, 277 (2019) 70-77.
- [138] J. Li, T. Cheng, X. Ma, H. Wu, L. Yang, Toluene and water vapor adsorption characteristics and selectivity on hydrophobic resin-based activated carbon, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 642 (2022) 128604.
- [139] E. Hessou, L. Bédé, H. Jabraoui, A. Semmeq, M. Badawi, V. Valtchev, Adsorption of Toluene and Water over Cationic-Exchanged Y Zeolites: A DFT Exploration, *Molecules*, 26 (2021) 5486.
- [140] A.H. Yonli, I. Gener, S. Mignard, Influence of post-synthesis treatment on BEA zeolites hydrophobicity assessed under static and dynamic conditions, *Microporous and Mesoporous Materials*, 122 (2009) 135-142.
- [141] M.F. De Lange, L.-C. Lin, J. Gascon, T.J. Vlugt, F. Kapteijn, Assessing the surface area of porous solids: limitations, probe molecules, and methods, *Langmuir*, 32 (2016) 12664-12675.
- [142] J. ROUQUEROL, THERMODYNAMIQUE DES INTERFACES, *Chemical Thermodynamics: Plenary Lectures Presented at the Fourth International Conference on Chemical Thermodynamics Université des Sciences et Techniques de Languedoc, Montpellier, France 26–30 August 1975*, Elsevier, 2013, pp. 315.
- [143] Q. Yin, K. Yin, S. Weng, F. Ye, H. Huang, L. Yang, M. Fu, Preparation of green hydrophobic ZSM-5 zeolite and its toluene adsorption performance under high humidity conditions, *New Journal of Chemistry*, 49 (2025) 9806-9815.
- [144] F. Chu, Y. Zheng, B. Wen, L. Zhou, J. Yan, Y. Chen, Adsorption of toluene with water on zeolitic imidazolate framework-8/graphene oxide hybrid nanocomposites in a humid atmosphere, *RSC advances*, 8 (2018) 2426-2432.

- [145] K. Vikulov, D. Scarano, A. Zecchina, S. Coluccia, Fourier-transform infrared spectroscopic study of adsorption of ketene on zinc oxide, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 89 (1993) 1127-1129.
- [146] K. Al-Amin, M. Kawsar, M.T.R.B. Mamun, M.S. Hossain, Fourier transform infrared spectroscopic technique for analysis of inorganic materials: a review, *Nanoscale Advances*, 7 (2025) 6677-6702.
- [147] S. Damyanova, M.A. Centeno, L. Petrov, P. Grange, Fourier transform infrared spectroscopic study of surface acidity by pyridine adsorption on Mo/ZrO₂-SiO₂(Al₂O₃) catalysts, *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 57 (2001) 2495-2501.
- [148] M.R. Basila, T.R. Kantner, K.H. Rhee, The nature of the acidic sites on a silica-alumina. characterization by infrared spectroscopic studies of trimethylamine and pyridine chemisorption¹, *The Journal of Physical Chemistry*, 68 (1964) 3197-3207.
- [149] E. Parry, An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity, *Journal of Catalysis*, 2 (1963) 371-379.
- [150] H. Knözinger, P. Ratnasamy, Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites, *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 17 (1978) 31-70.
- [151] G. Busca, Acid catalysts in industrial hydrocarbon chemistry, *Chemical Reviews*, 107 (2007) 5366-5410.
- [152] R. Eischens, W. Pliskin, The infrared spectra of adsorbed molecules, *Advances in Catalysis*, Elsevier 1958, pp. 1-56.
- [153] A. Zecchina, C.O. Aréan, Structure and reactivity of surface species obtained by interaction of organometallic compounds with oxidic surfaces: IR studies, *Catalysis Reviews—Science and Engineering*, 35 (1993) 261-317.
- [154] Š. Matějková, T. Šimon, Application of FTIR spectroscopy for evaluation of hydrophobic/hydrophilic organic components in arable soil, *Plant, Soil and Environment*, 58 (2012) 192-195.
- [155] L. Chen, X. He, H. Liu, L. Qian, S.H. Kim, Water Adsorption on Hydrophilic and Hydrophobic Surfaces of Silicon, *J. Phys. Chem. C*, 122 (2018) 11385.
- [156] T. Cheng, J. Li, X. Ma, L. Zhou, H. Wu, L. Yang, Behavior of VOCs competitive adsorption with water vapor in a slit-shaped phosphoric acid mesoporous activated carbon model, *Separation and Purification Technology*, 326 (2023) 124776.
- [157] M. Vuckovac, M. Latikka, K. Liu, T. Huhtamäki, R.H.A. Ras, Uncertainties in contact angle goniometry, *Soft Matter*, 15 (2019) 7089-7096.
- [158] M.F. Brochard, Mécanismes d'imprégnation: Surfaces texturées, Bigouttes, Poreux, Université de Paris, 2000.
- [159] A. Marmur, Soft contact: measurement and interpretation of contact angles, *Soft Matter*, 2 (2006) 12-17.

- [160] H. Zeng, W. Sun, H. Tang, F. Jiang, L. Wang, Surface Roughness and Its Role in Flotation Behavior, Wettability, and Bubble–Particle Interactions: A Systematic Review, *Applied Sciences*, 15 (2025) 4557.
- [161] X. Deng, X. Zhou, M.S. Kamal, S.M.S. Hussain, M. Mahmoud, S. Patil, A Modified Contact Angle Measurement Process to Suppress Oil Drop Spreading and Improve Precision, *Molecules*, 27 (2022) 1195.
- [162] H. Hu, J. Wu, M. Zhang, Microcalorimetry Techniques for Studying Interactions at Solid–Liquid Interface: A Review, *Surfaces*, 7 (2024) 265-282.
- [163] S. Wrabetz, Adsorption Microcalorimetry in Heterogeneous Catalysis, 20. Ulm-Freiberger Kalorimetrietage.
- [164] C.T. O'Connor, J. Taguta, B. McFadzean, A review of the use of microcalorimetry to determine the enthalpies of immersion and adsorption on various minerals and their relationship to flotation performance, *Minerals Engineering*, 207 (2024) 108552.
- [165] L. Kustov, V.Y. Borovkov, V. Kazansky, Spectra of hydroxyl groups in zeolites in the near-infrared region, *Journal of Catalysis*, 72 (1981) 149-159.
- [166] K. Hadjiivanov, Identification and characterization of surface hydroxyl groups by infrared spectroscopy, *Advances in Catalysis*, Elsevier 2014, pp. 99-318.
- [167] S. Bordiga, L. Regli, C. Lamberti, A. Zecchina, M. Bjørgen, K.P. Lillerud, FTIR adsorption studies of H₂O and CH₃OH in the isostructural H-SSZ-13 and H-SAPO-34: formation of H-bonded adducts and protonated clusters, *J Phys Chem B*, 109 (2005) 7724-7732.
- [168] H. Noei, H. Qiu, Y. Wang, E. Löffler, C. Wöll, M. Muhler, The identification of hydroxyl groups on ZnO nanoparticles by infrared spectroscopy, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10 (2008) 7092-7097.
- [169] B. Onida, Z. Gabelica, J.P. Lourenço, M.F. Ribeiro, E. Garrone, Spectroscopic Characterization of the Hydroxyl Groups in SAPO-40. 2. Interaction with CO and N₂, *The Journal of Physical Chemistry B*, 101 (1997) 9244-9249.
- [170] B. Baumgartner, J. Hayden, J. Loizillon, S. Steinbacher, D. Grosso, B. Lendl, Pore Size-Dependent Structure of Confined Water in Mesoporous Silica Films from Water Adsorption/Desorption Using ATR-FTIR Spectroscopy, *Langmuir*, 35 (2019) 11986-11994.
- [171] M. Kraus, U. Trommler, F. Holzer, F.-D. Kopinke, U. Roland, Competing adsorption of toluene and water on various zeolites, *Chemical Engineering Journal*, 351 (2018) 356-363.
- [172] R.M. Serra, E.E. Miró, A.V. Boix, FTIR study of toluene adsorption on Cs-exchanged mordenites, *Microporous and Mesoporous Materials*, 127 (2010) 182-189.
- [173] R.F. Tabor, J. Eastoe, P. Dowding, Adsorption and desorption of nonionic surfactants on silica from toluene studied by ATR-FTIR, *Langmuir*, 25 (2009) 9785-9791.
- [174] J.J. Stevens, S.J. Anderson, S.A. Boyd, FTIR study of competitive water-arene sorption on tetramethylammonium-and trimethylphenylammonium-montmorillonites, *Clays and Clay Minerals*, 44 (1996) 88-95.

- [175] H. Zaitan, T. Chafik, FTIR determination of adsorption characteristics for volatile organic compounds removal on diatomite mineral compared to commercial silica, *Comptes Rendus. Chimie*, 8 (2005) 1701-1708.
- [176] E. Garrone, M.R. Delgado, B. Bonelli, C.O. Arean, Probing Gas Adsorption in Zeolites by Variable-Temperature IR Spectroscopy: An Overview of Current Research, *Molecules*, 22 (2017) 1557.
- [177] M. Glorius, T. Reich, C. Bretkopf, Determination of Extinction Coefficients for Describing Gas Adsorption on Heterogeneous Catalysts Using In-Situ DRIFT Spectroscopy, *Catalysts*, 10 (2020) 735.
- [178] A. Ait Blal, D. Stosic, P. Bazin, A. Vimont, A. Travert, Study of the diffusion properties of zeolite mixtures by combined gravimetric analysis, IR spectroscopy and inversion methods (IRIS), *Physical Chemistry Chemical Physics*, 25 (2023) 27170-27180.
- [179] F. Dalena, E. Dib, B. Onida, G. Ferrarelli, M. Daturi, G. Giordano, M. Migliori, S. Mintova, Evaluation of Zeolite Composites by IR and NMR Spectroscopy, *Molecules*, 29 (2024).
- [180] N.L. Au - Drenchev, K.K. Au - Chakarova, O.V. Au - Lagunov, M.Y. Au - Mihaylov, E.Z. Au - Ivanova, I. Au - Strauss, K.I. Au - Hadjiivanov, *JoVE*, (2020) e60285.

Partie expérimentale

1. Introduction

Dans ce travail les matériaux sont des oxydes simples tels que SiO_2 , TiO_2 et Al_2O_3 et mixtes. Les oxydes mixtes sont à base de silice, de type $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ et $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$. Ces matériaux ont été retenus car les oxydes mixtes amorphes, élaborés par sol-gel à base de silice et incorporant des oxydes de métaux de transition, suscitent un intérêt croissant [1-4]. Les oxydes mixtes amorphes présentent l'avantage d'une meilleure flexibilité en termes de (i) composition, (ii) métaux de transition possibles à inclure, (iii) surface et porosité, et (iv) possibilité de moduler leur hydrophilicité de surface [5]. Le rapport entre la silice et l'alumine/titane a été varié afin de modifier les propriétés acido-basique et hydrophile/hydrophobe de nos oxydes.

2. Synthèse des oxydes

Le tableau ci-dessous synthétise l'ensemble des produits employés au cours de cette étude, ainsi que leurs spécifications respectives.

Tableau II.1. Caractéristiques des produits utilisés.

Produit	structure	Pureté	Fournisseur
tetraethylorthosilicate	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	>99 %	Aldrich
Tri-sec-butanolate d'aluminium	$\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3$	>99%	Aldrich
Propoxyde de Titane	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	98%	Sigma- Aldrich
Acide nitrique	HNO_3	>99 %	Aldrich
Acide chloridrique	HCl	37 %	Sigma- Aldrich
Acide acétique	CH_3COOH	>99 %	Aldrich
Ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	>99,99 %	Sigma -Aldrich
Propanol	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	>99 %	Aldrich

2.1. Synthèse des oxydes simples

Les oxydes simples SiO_2 , Al_2O_3 et TiO_2 ont été synthétisés par voie sol-gel.

Description du procédé

Le procédé sol-gel, également appelé "solution-gélation", a été initialement exploré par Ebelmen, le premier à découvrir la synthèse de la silice à partir d'un silicium-alkoxyde [6], il y a plus de 150 ans. Au fil des 40 dernières années, cette méthode a considérablement évolué,

permettant la production d'une grande variété d'oxydes sous différentes formes telles que des monolithes, des couches minces, des fibres et des poudres. Ce processus de synthèse liquide, souvent qualifié de chimie douce, offre l'avantage de produire des matériaux tels que des verres ou des céramiques à des températures bien plus basses que celles requises par les méthodes conventionnelles.

Dans le processus sol-gel, une solution contenant des précurseurs réactifs tels que des alkoxydes ou des sels métalliques est transformée en un réseau pseudo-solide par hydrocondensation à température ambiante. Les précurseurs hydrolysés subissent des processus de polycondensation similaires à ceux observés lors de la synthèse de polymères organiques.

Un sol : désigne une dispersion uniforme de particules colloïdales dans un liquide. Cette particule solide, suffisamment petite et possédante un nombre d'atomes adéquat, demeurent en suspension grâce au mouvement brownien qui les agite continuellement. Leurs principales forces de résistance incluent les interactions Van der Waals et électrostatiques. Lorsque ces particules dans le sol ont une tendance à s'associer, leur rencontre peut engendrer la formation d'agrégats ramifiés. Progressivement, le sol évolue vers un gel si cette procédure est menée jusqu'à ce que tout le liquide soit immobilisé.

Un gel : se forme comme un réseau tridimensionnel solide qui se stabilise dans un milieu liquide. Si la composante solide (occupant une petite fraction de l'espace) est composée de particules colloïdales, on parle de gel colloïdal ; s'il s'agit de macromolécules, on parle alors de gel polymérique.

En ajustant des paramètres expérimentaux tels que la concentration du sol, son pH et la température, les interactions entre les particules deviennent suffisamment robustes pour entraîner une solidification globale des particules solides dispersées dans le solvant. Cela conduit à l'émergence d'une nouvelle phase, un corps solide, malgré la présence encore notable de liquide. Ce type de matériau est appelé gel, et le stade de transition entre le sol (liquide visqueux) et le gel (solide élastique) est dénommé point de gélification.

Comme on peut voir sur la **figure II.1.**, dans ce procédé, deux réactions sont mises en jeu: l'hydrolyse et la condensation.

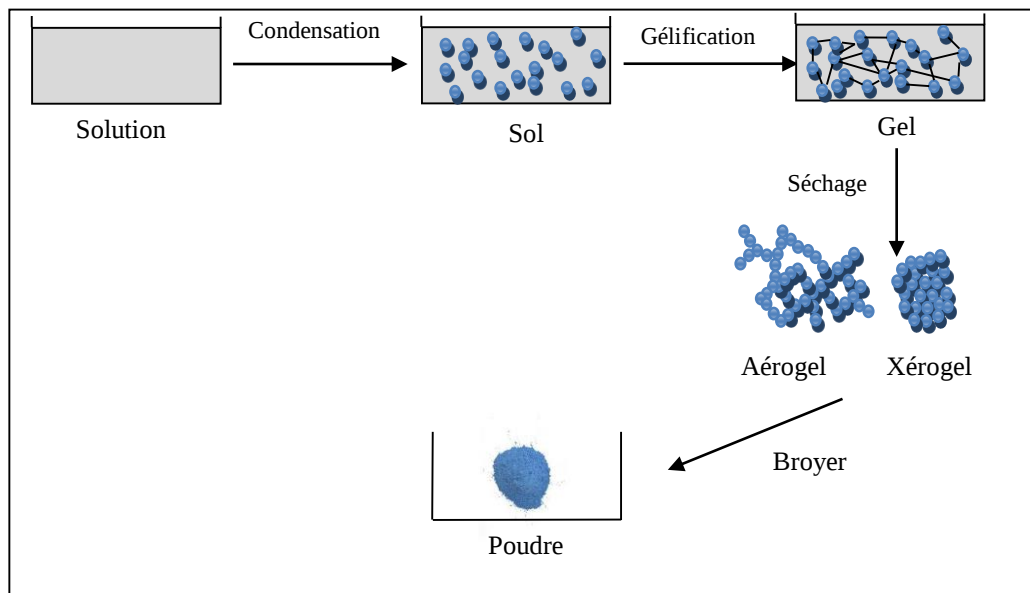
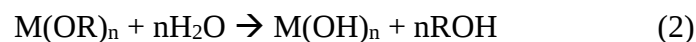
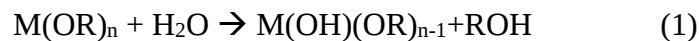


Figure II.1. Schéma général de la préparation des échantillons

- *L'hydrolyse* : est un processus réactionnel où l'eau agit comme un substituant nucléophile sur les précurseurs métalliques, générant ainsi des groupes hydroxyles (-OH).

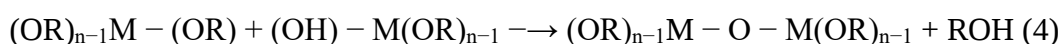
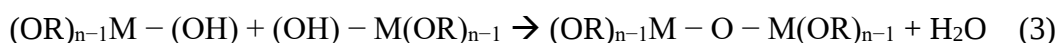
Si le précurseur est un alcoxyde $M(OR)_n$, la réaction s'écrit :



Où M est le cation métallique et R est un groupement alkyl. L'équation (1) représente la réaction d'oxolation et la (2) montre la réaction d'alcoxolation.

Il y a alors formation de groupements hydroxyles sur le métal.

- La condensation est une réaction qui lie deux molécules partiellement hydrolysées comme décrit ci-dessous :



Les réactions de condensation impliquent la libération d'une petite molécule, comme de l'eau ou de l'alcool, par exemple. Ces réactions jouent un rôle clé dans la polymérisation inorganique en formant des liaisons métal-oxygène-métal. Elles se déroulent tant que des

groupes condensables sont présents, conduisant ainsi à ce qu'on appelle la polycondensation inorganique.

À partir de ce gel et en fonction du mode de séchage, le matériau prend des formes très différentes.

Un xerogel : dans ce cas, le gel est laissé à l'air libre et le séchage se fait dans des conditions douces (étuve entre 60 et 120 °C).

Un aérogel : dont le retrait du solvant se fait par séchage supercritique. Ce dernier consiste à porter le gel à la température et à la pression critiques du solvant qu'il contient.

Dans notre travail tous les échantillons ont été séchés dans des conditions douces, conduisant uniquement à des xerogels [7].

2.1.1. Synthèse de l'oxyde simple SiO₂

L'oxyde SiO₂ est synthétisé en suivant la méthode sol-gel détaillée par C. B. Wang [8]. Dans un bécher, un mélange de 10,7 ml de tétraéthoxysilane (TEOS), 7,85 ml d'éthanol et 4 ml d'acide nitrique (HNO₃) à 2,5 mol L⁻¹ est agité pendant 20 minutes. L'agitation est continuée pendant 15 minutes tout en ajoutant 4,25 ml d'acide nitrique (HNO₃) à 2,5 mol L⁻¹, puis l'agitation est poursuivie pendant 2 heures. Le gel formé est soumis à un processus de séchage dans un bain de sable à 60 °C pendant 6 heures, suivi d'une étape dans une étuve à 120 °C pendant toute une nuit. Le matériau résultant est ensuite broyé, pesé et soumis à un processus de calcination.

2.1.2. Synthèse de l'oxyde simple Al₂O₃

La préparation de l'oxyde simple Al₂O₃ suit le protocole élaboré par B. E. Yoldas [9, 10]. Pour préparer 1 g de boehmite, 4,24 g d'aluminium-tri-sec-butoxyde (Al(O-C₄H₉)₃) (0,0167 mol) sont versés dans un bécher, suivi de l'ajout de 60,1 g (3,34 mol) d'eau ultra pure. Le mélange est agité pendant une heure à 60 °C, puis 1,65 mmol d'acide chlorhydrique sont introduits. La température est ensuite portée à 80 °C et maintenue pendant deux heures. Pendant la phase de chauffage, le bécher est recouvert d'une montre en verre pour minimiser l'évaporation de l'eau. Après deux heures de chauffage, le mélange est placé dans une étuve à 120 °C pour une nuit. Le gel formé est ensuite broyé et soumis à un processus de calcination.

2.2.Synthèse de l'oxyde simple TiO_2

Pour préparer l'oxyde de titane (TiO_2), nous avons suivi la méthode décrite par K. R. Zhu [11] : dans un bécher, un mélange de 12 ml de Propoxyde de Titane avec 36 ml d'éthanol absolu est mis sous agitation pendant 30 minutes. Ensuite, une solution d'environ 8 ml d'éthanol absolu et 4 ml d'acide nitrique ($\text{pH} = 1-2$) est ajoutée progressivement jusqu'à l'obtention d'un gel blanc. Ce gel est soumis à un séchage dans un bain de sable à $60\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 6 heures, puis dans une étuve à $120\text{ }^\circ\text{C}$ pendant une nuit. Le matériau résultant est broyé, pesé, puis de nouveau broyé avant d'être soumis à une étape de calcination.

2.3. Synthèse des oxydes mixtes

Les oxydes mixtes étudiés dans ce travail sont notés X-AlSi et X-TiSi, où X correspond au pourcentage molaire du substituant (Al ou Ti) dans le réseau silicaté. Ainsi, les matériaux AlSi ont été préparés avec 20 % et 50 % de Al (soit respectivement 0,2 et 0,5 mole d'Al pour 1 mole d'oxyde), tandis que le matériau TiSi contient 10 % de Ti (0,1 mole de Ti pour 1 mole d'oxyde).

Les oxydes mixtes sont synthétisés par la méthode sol-gel en utilisant les mêmes précurseurs mentionnés auparavant pour la synthèse des oxydes simples.

A titre d'exemple, le protocole opératoire de 1g de 50 % AlSi est : 5,06g de TEOS est agité dans un bécher, puis un mélange de 4,56 g d'aluminium-tri-sec butoxyde et d'éthanol ont ajoutés ainsi que 2 mL d'acide nitrique. Le mélange est hydrolysé par 32 mL d'eau ultra-pure. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 24 heures à $T=80\text{ }^\circ\text{C}$ dans un bain de sable pour assurer un bon vieillissement. Le gel ainsi formé est séché dans une étuve à $120\text{ }^\circ\text{C}$ pendant une nuit.

Pour 10 %TiSi on procède selon le même protocole en changeant les précurseurs des métaux.

Séchage et calcination

Une fois les échantillons séchés dans une étuve à $120\text{ }^\circ\text{C}$ pendant une nuit, nous avons procédé à la calcination en utilisant un four standard sous atmosphère d'air CARBOLITE (**figure II.2**). Les échantillons ont été chauffés à $400\text{ }^\circ\text{C}$ pendant quatre heures, conformément au protocole indiqué dans la **Figure II.3**.



Figure II.2. Four de calcination sous air

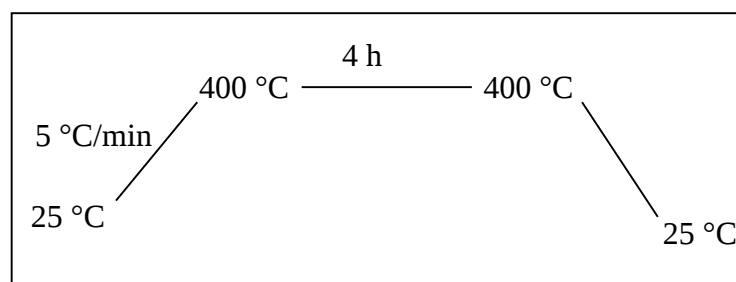


Figure II.3. Schéma général de la calcination des échantillons

3. Techniques de caractérisations

Les méthodes d'analyse physico-chimique utilisées pour caractériser les matériaux préparés sont les suivantes :

- Analyse thermogravimétrique (ATG-HDSC)
- Diffraction des rayons X (DRX)
- Caractérisation texturale par adsorption d'azote
- Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)
- Mesure de l'acidité par adsorption de la pyridine suivie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Il faut signaler que

➤ La mesure de l'acidité par IR a été réalisée au laboratoire de Catalyse et Spectrochimie LCS de l'université de Caen- France.

➤ Les autres analyses (adsorption de N₂, DRX, ATG-ATD et IRTF) ont été réalisées au laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique LCSCO de l'université de Tlemcen- Algérie.

3.1. Analyse Thermique (ATG-HDSC)

3.1.1. Principe

Grâce à cette analyse, il est possible de suivre l'évolution thermique d'un composé et de comprendre les différentes transformations liées aux processus chimiques durant son traitement. Cette technique offre un aperçu de la stabilité thermique des échantillons en déterminant les quantités de masse perdues en fonction de la température, ainsi que la température maximale atteinte pendant le chauffage.

L'ATG permet de suivre la masse de l'échantillon en fonction de la température au cours d'un programme de chauffage. Les pertes de masse observées reflètent les transformations physico-chimiques du matériau.

L'ATG est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation de masse peut être une perte de masse (émission de vapeurs) ou gain de masse (fixation de gaz).

Cette technique est utilisée pour la détermination des caractéristiques des matériaux tels que la stabilité thermique, la cinétique des réactions chimiques, les températures de dégradation ou encore la volatilité.

Analyse Thermique différentielle ATD :

L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) est une méthode d'analyse thermique basée sur la mesure de la **différence de température** entre un échantillon et une **référence inerte**, soumis simultanément au même programme de chauffage ou de refroidissement. L'échantillon et la référence, placés dans des creusets identiques, sont chauffés à une vitesse contrôlée dans un four commun.

Au cours de la montée en température, toute transformation physique ou chimique affectant l'échantillon — telle qu'une transition de phase, une fusion, une cristallisation ou une réaction endo- ou exothermique — se traduit par une **variation différentielle de température** par rapport à la référence. Cette différence, notée ΔT , est enregistrée en continu en fonction de la température ou du temps.

Les **pics endothermiques** ($\Delta T < 0$) indiquent des phénomènes absorbant de la chaleur, tandis que les **pics exothermiques** ($\Delta T > 0$) traduisent des processus libérant de l'énergie. L'ATD permet ainsi d'identifier les températures caractéristiques des transitions thermiques et d'obtenir des informations qualitatives sur la nature de ces transformations.

D'autre part, HDSC signifie Calorimétrie Différentielle à Balayage à Haute Pression (High Pressure Differential Scanning Calorimetry en anglais). C'est une technique similaire à l'ATD, mais qui fonctionne à des pressions plus élevées. HDSC permet d'étudier les transitions de phase et les réactions chimiques dans des conditions de pression élevée, ce qui peut être important pour certains matériaux ou processus industriels [12].

3.1.2. Appareillage et mode opératoire

L'analyse a été effectuée dans un appareil de type LINSEIS STA PT1600. Pour chaque échantillon, une masse de 38 mg est introduite dans un creusé en alumine, lequel est supporté sur une balance située dans le four. L'analyse se fait sous air dans l'intervalle de 25 - 800 °C avec une rampe de 10 °C/min.

3.2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse fournissant des données physiques précieuses sur les cristaux, révélant leurs dimensions et orientations dans le plan. Elle permet également d'identifier les diverses phases cristallines présentes dans un matériau solide. Les rayons X représentent des ondes électromagnétiques interagissant avec le nuage électronique des atomes. Parmi les interactions envisageables, on retrouve la "diffusion élastique" ou "diffusion de Rayleigh".

3.2.1. Principe

Lorsque les rayons X traversent un matériau, ils sont diffusés par chaque atome de la cible, donnant lieu à des interférences entre ces rayons diffusés. Si les atomes sont disposés de manière ordonnée à des distances régulières, caractéristique des cristaux, ces interférences sont constructives dans certaines directions (où les ondes se renforcent) et destructives dans d'autres (où les ondes s'annulent). Ces interférences d'ondes diffusées forment ce que l'on nomme la diffraction.

La diffraction des rayons X permet de caractériser les phases cristallines présentes dans un échantillon en les comparant aux données de référence des fiches de diffraction JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard).

Dans la méthode de diffraction des rayons X (DRX), un rayonnement X est généré en bombardant une cible de cuivre, appelée anticathode, par un flux électronique. Après divers traitements, ce faisceau de rayons X converge vers l'échantillon plat, où il est diffracté par les

plans cristallographiques formant un angle 2θ avec le faisceau incident. Un compteur enregistre alors un signal proportionnel à l'intensité du rayonnement diffracté. L'analyse du signal permet de déduire les paramètres de la maille cristalline et de caractériser les phases cristallines de l'échantillon.

Ainsi, la DRX repose sur la mesure des angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins de l'échantillon à étudier. Ces angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin (notamment la distance interréticulaire d'une famille de plans d_{hkl}) et du rayonnement incident (longueur d'onde λ) par la loi de Bragg [13]:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Où d (Å) est la distance interréticulaire, θ (°) est l'angle de Bragg, λ (Å) est la longueur d'onde du rayonnement incident, et n représente l'ordre de diffraction de Bragg (**figure II.4**).

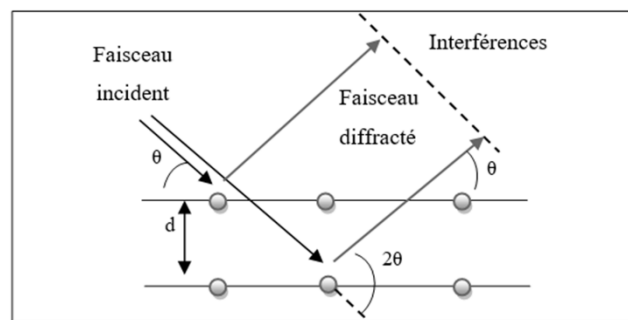


Figure II.4. schéma explicatif de la loi de Bragg

Loi de Scherrer et largeur à mi-hauteur (FWHM)

En diffraction des rayons X, l'analyse des pics ne se limite pas à la simple identification des phases cristallines par comparaison avec les bases de données. La largeur des pics fournit également des informations précieuses sur la taille cristallite des matériaux.

La loi de Scherrer relie la taille moyenne des cristallites à l'élargissement des pics de diffraction selon l'équation suivante :

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

où :

D est la taille moyenne des cristallites (nm),

K est la constante de forme (généralement $0,89 \leq K \leq 1$, dépendant de la morphologie cristalline),

λ est la longueur d'onde du rayonnement incident (ex. 1,5406 Å pour le Cu $K\alpha$),

β est la largeur à mi-hauteur du pic (FWHM) exprimée en radians,

θ est l'angle de Bragg correspondant.

La largeur à mi-hauteur (FWHM, Full Width at Half Maximum) correspond à la largeur du pic de diffraction mesurée à la moitié de son intensité maximale. Elle traduit principalement deux effets :

- la taille réduite des cristallites (élargissement des pics pour des tailles nanométriques),
- la présence éventuelle de défauts ou contraintes internes (microdéformations de réseau).

Ainsi, la loi de Bragg est utilisée pour identifier les phases cristallines présentes, la loi de Scherrer permet d'estimer la taille moyenne des cristallites à partir de l'élargissement des pics de diffraction tandis que la largeur à mi-hauteur (FWHM) permet d'évaluer l'élargissement des pics lié à la finesse cristalline et aux microdéformations.

3.2.2. Appareillage et mode opératoire

Le diffractomètre utilisé pour enregistrer les diffractogrammes est un Rigaku MiniFlex 600, équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha1} = 1,54187$ Å). Il est équipé d'un monochromateur arrière en graphite, éliminant ainsi le rayonnement $K\beta$ et toute fluorescence éventuelle (voir **Figure II.5**).



Figure II.5. Appareil DRX « Rigaku MiniFlex 600 »

La préparation de l'échantillon implique son broyage pour obtenir une poudre fine, déposée ensuite sur un porte-échantillon. Ce dernier est maintenu au centre de la chambre du diffractomètre à l'aide d'un aimant. Le porte-échantillon effectue une rotation autour d'un axe vertical pour maximiser les possibilités de diffraction. Il est possible de modifier les conditions d'analyse, telles que le domaine de l'angle d'incidence des rayons X, le pas et la durée d'acquisition, pour affiner les diffractogrammes obtenus.

Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante dans une plage de 2θ allant de 10° à 80° , avec un intervalle de $0,01^\circ$ entre chaque mesure, et une durée d'acquisition de 2 secondes.

3.3.Caractérisation des propriétés texturales par adsorption d'azote

3.3.1. Principe

La surface d'un matériau ou d'une structure poreuse comprend une partie "extérieure" et une autre "intérieure", constituée par les surfaces des capillaires, pores ou fissures du solide. La surface spécifique, généralement mesurée en m^2/g , représente la surface totale par unité de poids du matériau, et revêt une grande importance en catalyse hétérogène, étant donné que les réactions chimiques se produisent à l'interface entre le solide et les réactifs gazeux ou liquides. Une surface spécifique plus élevée est souvent recherchée.

Généralement, les équilibres d'adsorption sont représentés par des courbes isothermes qui représentent la quantité adsorbée (isotherme d'adsorption) ou désorbée (isotherme de désorption) en fonction de la pression « P » d'équilibre du gaz au-dessus du solide. En pratique, on utilise la pression relative P/P_0 où P_0 est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de mesure ($\approx 77\text{K}$ dans le cas d'azote)

Les isothermes peuvent être classées en 6 catégories d'après la classification de l'IUPAC [14]. La **Figure II.6** représente les différentes courbes d'isothermes d'adsorption pouvant être rencontrées :

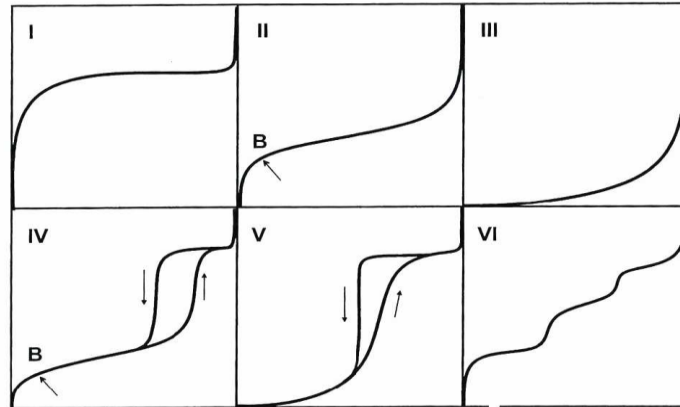


Figure II.6. Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC [15].

- Le type I est obtenu sur des solides microporeux ($\varnothing$ poreux < 2 nm).
- Le type II est obtenu sur des solides non poreux ou macroporeux, pour lesquels le diamètre de pores est supérieur à 50 nm. Avant le point B (faibles valeurs de pressions relatives P/P_0), une monocouche de molécule d'azote se constitue sur le solide. Au-delà de ce point, à des pressions plus élevées, on observe une adsorption multicouche. La section quasi-linéaire du graphe correspond à l'augmentation progressive de l'épaisseur de la couche d'azote adsorbée qui continue jusqu'à ce que la pression de condensation soit atteinte. L'adsorption sur ce substrat est totalement réversible.
- Le type III est également caractéristique des solides non poreux mais est très rare et est lié à une chaleur d'adsorption quasiment nulle.
- Les types IV et V sont obtenus en présence de solides mésoporeux ($2 < \varnothing$ poreux < 50 nm). Le saut apparaissant aux hautes valeurs de pressions relatives est lié au phénomène de condensation capillaire (remplissage de la mésoporosité). Une fois les pores remplis, l'adsorption continue à la surface du solide. Le phénomène inverse a lieu à une pression différente lors de la désorption générant le cycle d'hystérèse. Le type V est très rare et est associé à des solides dont la chaleur d'adsorption est quasiment nulle.

- Les isothermes à marche du type VI sont rares également. Elles sont obtenues avec des surfaces assez bien définies comme des noirs de carbone graphite [16].

De même, quatre types de boucles d'hystérésis distincts ont été identifiés (voir figure II.7.), chacun étant lié à des structures de pores spécifiques.

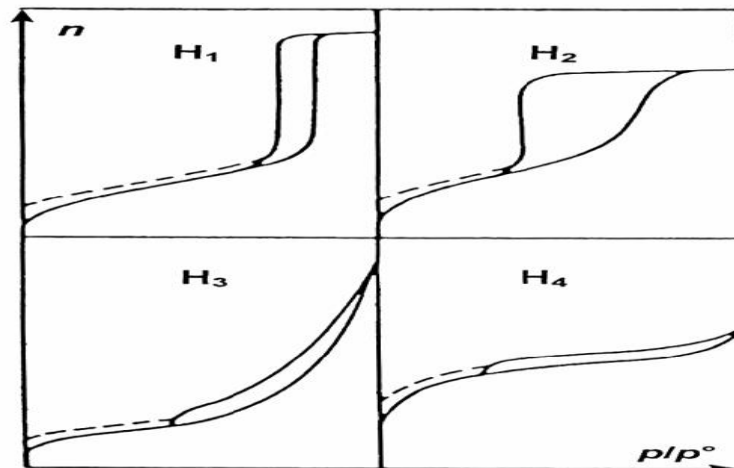


Figure II.7. Les quatre boucles d'hystérésis selon la classification de l'IUPAC.

- Type H1 est souvent associé à des solides constitués d'agglomérats (particules fortement liées les unes aux autres) conduisant à des distributions étroites de tailles des pores.
- Type H2 correspond à des solides poreux dont la distribution en tailles et dont les formes des pores ne sont pas uniformes et pour lesquels les effets de réseaux (blocage des pores) jouent un rôle important (cas des agrégats où les particules sont peu liées entre elles)
- Type H3 et H4 sont observés pour les agrégats générant des pores en fentes de tailles non uniformes (H3) et uniformes (H4).

3.3.2. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET

La méthode BET (Brunauer, Emmett, Teller) est largement utilisée pour mesurer la surface spécifique des matériaux, en particulier ceux avec une surface poreuse, comme les catalyseurs, les adsorbants, les matériaux nanocomposites, etc. Voici les étapes clés de la méthode BET pour déterminer la surface spécifique :

- **Adsorption d'une molécule de référence :** La méthode BET repose sur l'adsorption d'une molécule de référence (généralement de l'azote) sur la surface du matériau à différentes pressions relatives.

- **Isotherme d'adsorption** : Des mesures sont effectuées pour obtenir l'isotherme d'adsorption, qui représente la quantité d'azote adsorbée en fonction de la pression relative à une température constante.
- **Calcul de la surface spécifique** : La méthode BET utilise l'isotherme d'adsorption pour déterminer la surface spécifique du matériau. Elle se base sur l'idée que les molécules d'azote adsorbées forment une monocouche sur la surface du matériau.
- **Application de l'équation de BET** : L'équation de BET est une relation mathématique qui relie l'épaisseur de la couche adsorbée à la pression relative. Elle est représentée par l'équation :

$$\frac{P}{V(P - P_0)} = \left[\frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \right] \frac{P}{P_0}$$

- P : pression de la vapeur d'azote
 - P₀ : pression de saturation de la vapeur d'azote
 - V : volume du gaz adsorbé à la pression P
 - V_m : volume de gaz adsorbé à la monocouche
 - C : constante d'adsorption
- **Calcul des paramètres BET** : En ajustant cette équation à l'isotherme expérimentale, il est possible de calculer les paramètres BET, tels que V_m (le volume de la monocouche) et C (constante de BET). À partir de ces paramètres, la surface spécifique peut être déterminée.
 - **Calcul de la surface spécifique** : La surface spécifique est calculée en utilisant la formule :

$$S_{BET} = \frac{6,023 \times 10^{23} \times V_m}{S_m}$$

- S_{BET} : surface spécifique en m²/g
- V_m : Volume de gaz adsorbé à la monocouche en cm³/g
- S_m : Surface molaire d'une couche d'azote (0,162 nm² pour l'azote)

La méthode BET est efficace pour estimer la surface spécifique des matériaux poreux en se basant sur l'adsorption d'une molécule de référence et l'ajustement des données expérimentales à l'équation de BET.

3.3.3. Détermination de la répartition poreuse par la méthode BJH

La méthode BJH (Barrett, Joyner, Halenda) est une technique couramment utilisée pour déterminer la distribution de taille des pores dans les matériaux poreux à partir des données d'adsorption de gaz. Voici les étapes principales de la méthode BJH :

- **Collecte des données d'adsorption** : Comme dans la méthode BET, les mesures d'adsorption de gaz (généralement d'azote) à différentes pressions relatives sont effectuées sur le matériau poreux.
- **Transformation des données d'adsorption** : Les données expérimentales obtenues sont généralement converties en volume adsorbé en fonction de la pression relative.
- **Calcul de la distribution des tailles de pores à partir de la désorption** : En utilisant la relation entre la pression de désorption et le diamètre des pores, la méthode BJH permet de calculer la distribution des tailles de pores en fonction du volume de pores à des diamètres spécifiques.
- **Interprétation des résultats** : Une fois les calculs effectués, les résultats sont généralement présentés sous forme de distribution de taille de pores, montrant le volume de pores à différents diamètres.

La méthode BJH est particulièrement utile pour caractériser la distribution de taille des pores dans les matériaux poreux, tels que les zeolites, les charbons actifs, les matériaux à base de silice ou d'alumine, etc. Elle fournit des informations précieuses sur la gamme de tailles de pores présents dans un matériau donné, ce qui est crucial pour comprendre et optimiser les performances des matériaux dans diverses applications, telles que l'adsorption, la catalyse, ou la séparation de gaz.

3.3.4. Appareillage et mode opératoire

Les essais ont été conduits au sein de notre laboratoire, le « LCSCO », en utilisant l'appareil Micrometrics 3 flex version 5.00. L'échantillon est placé dans la cellule de mesure et est soumis à un processus de dégazage sous vide à 250 °C pendant une nuit. Ensuite, la cellule est à nouveau pesée pour connaître la masse réelle qui va subir l'adsorption. Après avoir créé le vide dans le système, le dewar, rempli d'azote liquide, se positionne automatiquement pour recouvrir entièrement la cellule contenant l'échantillon, et l'analyse démarre. La durée de l'analyse varie selon la nature spécifique de chaque matériau et la quantité utilisée dans la cellule.

3.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF, Fourier Transform Infrared Spectroscopy) est l'une des méthodes les plus fréquemment utilisées pour identifier les liaisons existant dans les molécules organiques et inorganiques en se basant sur leurs propriétés vibratoires. Le choix de la technique d'échantillonnage dépend de la nature de l'échantillon, et plusieurs méthodes ont été développées pour caractériser différents états physiques des échantillons en utilisant des accessoires spécifiques avec la spectroscopie infrarouge.

3.4.1. Principe

La spectroscopie infrarouge repose sur l'absorption d'un rayonnement électromagnétique par le matériau analysé. À température et pression normales, les molécules présentent des mouvements vibratoires à des fréquences spécifiques, déterminées par la nature de la liaison et son environnement électronique. Lorsque le rayonnement électromagnétique se rapproche de la fréquence de vibration des molécules, ces dernières entrent en résonance, absorbant de l'énergie, ce qui se traduit par une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise.

Chaque groupement fonctionnel est caractérisé par des fréquences d'élongation et de déformation spécifiques. Les modes de vibrations principaux incluent vibration d'élongation symétrique ou antisymétrique et les vibration de déformation angulaire dans le plan et hors du plan: le cisaillement, la rotation, le balancement, et la torsion. Le domaine infrarouge correspond à l'énergie vibratoire des molécules et est divisé en trois régions distinctes :

- le proche IR de 14000 à 4000 cm^{-1} ;
- le moyen IR de 4000 à 400 cm^{-1} ;
- le lointain IR de 400 à 200 cm^{-1}

3.4.2. Accessoire de Réflexion Totale Atténuée (ATR)

Cette méthode est de plus en plus utilisée en milieu industriel pour des raisons principales (elle permet d'analyser aussi bien des matériaux transparents et opaques). Si l'angle d'incidence dépasse l'angle critique, la lumière ne pénètre que faiblement dans l'échantillon, atteignant une profondeur de quelques dizaines de micromètres, dépendant de la longueur d'onde, des indices de réfraction du cristal et de l'échantillon, ainsi que de l'angle d'incidence. Ceci induit la formation d'une onde évanescente. Cette succession de réflexions totales atténuées crée un trajet optique comparable à celui d'une transmission, nécessitant toutefois une correction spectrale tenant compte de la profondeur de pénétration, augmentant avec la

longueur d'onde. Ce procédé s'est avéré indispensable en raison de sa polyvalence, adapté aussi bien aux échantillons solides, aux poudres, aux liquides aqueux qu'aux gaz. Dans certains dispositifs, le cristal est immergé dans le composé à analyser.

Pour l'analyse de solutions ou de poudres en ATR, une petite quantité est déposée sur le cristal, et le bras de pression assure le contact avec la surface. Après un fond enregistré en air, le spectre est obtenu.

3.4.3. Appareillage et conditions de mesures

Les spectres infrarouge des différents matériaux ont été effectués sur un appareil Agilent Technologies Cary 600 series en utilisant la méthode ATR (Attenuated Total Reflectance), dans un domaine de fréquences allant de 400 à 4000 cm^{-1} correspondant à des nombres d'onde ($\nu = 1/\lambda$).

3.5. Mesure de l'acidité par Infrarouge à Transformée de Fourier

3.5.1. Principe

L'acidité des oxydes métalliques est souvent un élément clé de leur activité catalytique. Dès ses débuts, la spectroscopie infrarouge a été employée pour caractériser cette acidité, car les sites acides de Brønsted sont directement identifiables dans le spectre infrarouge où les vibrations des liaisons OH génèrent des bandes très spécifiques. En revanche, les sites de Lewis ne sont généralement pas détectables directement, mais peuvent l'être par l'utilisation de molécules sondes. Contrairement à la plupart des méthodes de titrage des acides, la spectroscopie infrarouge permet une caractérisation précise de l'acidité de surface, offrant des informations sur la nature (Lewis ou Brønsted), la force et la densité des sites. La simplicité de cette technique et les améliorations qui lui ont été apportées suscitent un intérêt croissant pour l'étude des oxydes [17]

La caractérisation de l'acidité exige des détails qualitatifs sur la nature des sites ainsi que des données quantitatives concernant la puissance et la concentration de ces sites. Des facteurs tels que la force intrinsèque de la base, la taille moléculaire (qui détermine sa capacité à pénétrer dans le réseau de pores), sa réponse spectrale aux perturbations (l'intensité des bandes et la variation de fréquence des vibrations) sont des paramètres cruciaux. La molécule sonde doit maintenir sa stabilité à la surface du catalyseur, évitant l'hydrolyse ou l'oxydation, et doit pouvoir être adsorbée facilement sur le solide (avec seule l'introduction des vibrations dans la

cellule contenant l'échantillon). Souvent, différentes sondes sont utilisées simultanément ou, plus couramment, successivement.

Les molécules sondes les plus employées pour caractériser l'acidité des oxydes sont les amines (pyridines, NH_3), le monoxyde carbone, les nitriles, l'azote et l'oxygène. Toute molécule nucléophile est une base, et cette liste n'est pas limitative. De nombreuses molécules satisfont les critères déjà présentés, et le benzène, l'ozone, les cétones, les alcools, les halogénés, le dioxanne, le THF, le DMSO ont entre autres été autrefois utilisés [17].

La pyridine est largement employée comme sonde pour évaluer l'acidité des matériaux solides. Cette molécule offre une facilité d'utilisation et permet de déterminer le type et la concentration des sites acides en surface. Étant une base très puissante, elle se protonne sur les sites de Brønsted et se coordonne aux sites de Lewis. En présence d'OH peu acides, comme ceux de la silice, elle peut établir des liaisons -H. L'adsorption de la pyridine peut former trois types de complexes : l'ion PyH^+ (pyridinium), PyL (pyridine coordonnée) (voir **figure II.8.** et **II.9.**), et $\text{Py} \cdots \text{HO}$, en plus de la pyridine physisorbée de manière pseudo-liquide, qui doit être éliminée avant la mesure. Du fait de sa taille relativement importante, la pyridine peut rencontrer des limitations stériques lors de l'adsorption, ce qui l'empêche d'accéder à certains sites zéolithiques [18].

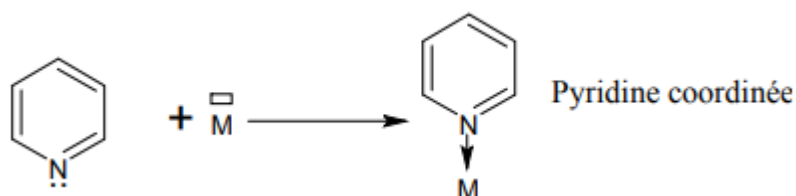


Figure II.8. Schéma de formation de pyridine coordonnée.

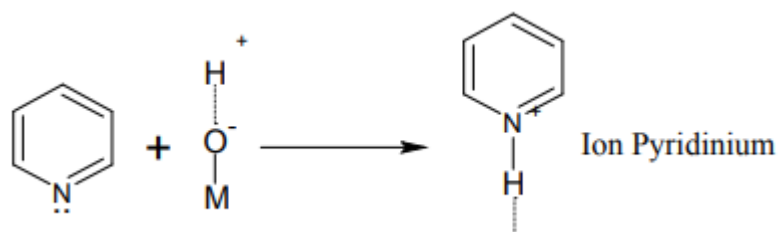


Figure II.9. Schéma de formation de l'ion pyridinium

Les vibrations du cycle de la pyridine se manifestent par quatre bandes entre 1400 et 1700 cm^{-1} [19-21]. Parmi celles-ci, les modes 19a et 19b correspondent à des vibrations de déformation du cycle pyridinique, tandis que les modes 8a et 8b correspondent à des vibrations de tension du cycle aromatique.

Les bandes associées aux modes 19b et 8a (voir **tableau II.2**) sont particulièrement sensibles à la coordination via la paire libre de l'azote et permettent d'identifier et quantifier les sites acides. Le déplacement de la bande du mode 8a est spécifiquement utilisé pour évaluer la force des sites de Lewis.

Tableau II.2. Fréquences d'adsorption obtenues lors de l'adsorption de la pyridine sur un solide acide

	ν_{8a} (cm^{-1})	ν_{8b} (cm^{-1})	ν_{19a} (cm^{-1})	ν_{19b} (cm^{-1})
Gaz	1584	1580	1483	1440
Liaison H	1595	1580	1490 tf	1445
Lewis	1630-1600	1580 tf	1490 tf	1450
Bronsted	1640	1610	1490	1545

Le gaz est donné comme repère des déplacements infrarouge. tf : bande très faible

➤ Aspect quantitatif

En se basant sur la loi de Beer-Lambert ($A = \epsilon \cdot l \cdot c$), dans le cas des solides (pastilles très fines), le produit $c \cdot l$ est la quantité d'espèces absorbantes interagissant avec le faisceau lumineux : $c \cdot l = n/S$, d'où l'intensité de l'absorbance intégrée peut être mesurée et donc le nombre des sites acides calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$A = \frac{\epsilon \times n}{S}$$

ϵ : coefficient d'extinction molaire ($\text{cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$)

n : quantité de pyridine adsorbée (μmol)

S : surface de la pastille (cm^2)

A : surface intégrée ou absorbance intégrée (cm^{-1})

Étant donné que le spectre infrarouge est constitué de bandes plutôt que de raies, on recourt habituellement à l'intégrale de la zone sous la bande plutôt qu'à son intensité maximale pour calculer l'absorbance (voir **figure II.10.**).

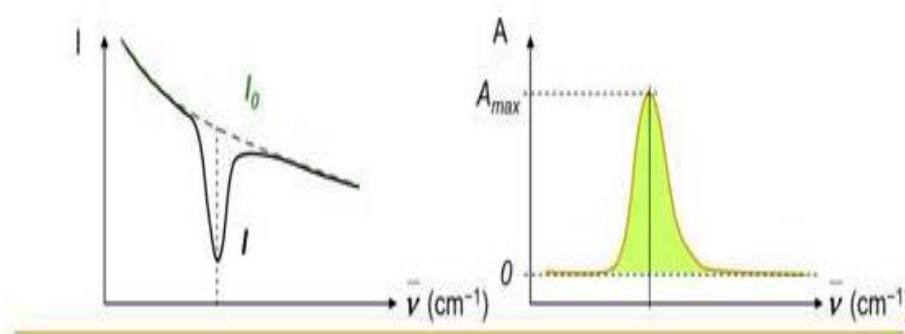
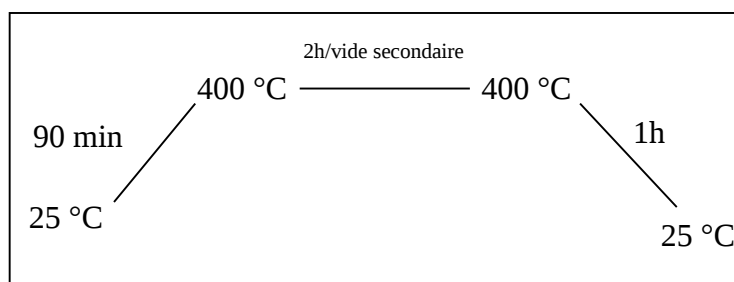


Figure II.10. Spectre IR montrant l'aire maximale et l'intensité d'une bande.

La valeur de ϵ varie d'un matériau à un autre. Dans le cas des matériaux à base de silice alumine, le coefficient $\epsilon = 1,67$ pour les sites de Brønsted et $\epsilon = 2,22$ pour les sites de Lewis [22].

3.5.2. Appareillage et mode opératoire

Les catalyseurs étudiés sont initialement broyés dans un mortier, puis comprimés à environ $1,5 \text{ tonne/cm}^2$ pour obtenir une pastille de 2 cm^2 et pesant entre 10 et 20 mg. Cette pastille est ensuite positionnée sur un support spécifique et insérée dans la cellule. Elle subit ensuite une activation selon la procédure suivante :



Après l'activation, l'échantillon revient à la température ambiante pour l'enregistrement du spectre de référence. Le système est mis sous vide, puis la pyridine est introduite à température ambiante (1 Torr). L'élimination complète de la pyridine faiblement adsorbée se

fait pendant 10 minutes sous un vide secondaire à température ambiante. Ensuite, le catalyseur subit une désorption progressive, démarrant à 50 °C et atteignant 300 °C avec un intervalle de 50 °C toutes les 10 minutes. Pour évaluer le nombre total de sites acides de Brönsted et de Lewis, une soustraction de spectres est réalisée entre les enregistrements à différentes températures et le spectre de référence. Les forces des sites acides sont déterminées par la capacité d'un site fort à retenir la base à haute température, tandis qu'un site faible ne la retient qu'à basse température. La concentration des sites de Lewis et de Brönsted capables de retenir la pyridine à la température de désorption est calculée à partir de l'aire normalisée des bandes à 1620 cm^{-1} et 1545 cm^{-1} , respectivement, en utilisant des coefficients d'extinction préalablement déterminés.

Les spectres sont capturés à température ambiante sur une plage spectrale de 4000 à 400 cm^{-1} à l'aide d'un spectrophotomètre Nicolet Magna 550 FTIR (résolution de 4 cm^{-1} , nombre de scans : 128). Les données spectrales sont ensuite traitées à l'aide du logiciel OMNIC.

4. Analyse quantitative du caractère hydrophobe/ hydrophile des catalyseurs

4.1. Dispositif expérimental

Le protocole opératoire consiste à exposer une pastille de 2 cm^2 de matériaux solides, compressée mécaniquement à une force inférieure à 500 kg/cm^2 , à des flux gazeux contrôlés d'eau et/ou de toluène. Cette pastille est placée dans une cellule IR en quartz pour subir un traitement thermique et une pression sous vide secondaire, idéalement inférieure à 10^{-5} torr. L'activation des matériaux est réalisée en suivant un programme précis : une montée de température régulière jusqu'à 450 °C, maintenue stable pendant 4 heures, suivie d'une descente programmée jusqu'à 25 °C, température d'adsorption.

Le montage expérimental se compose de deux compartiments distincts. Le premier concerne l'appareil IR et son accessoire spécifique, tandis que le deuxième est dédié au contrôle des flux gazeux adsorbés. Ce dernier est également fabriqué en quartz sur mesure. Au début du circuit, un ou deux ballons contenant les molécules sondes à adsorber sont équipées de vannes et immergées dans un dewar rempli d'azote pour éliminer toute impureté. Le circuit est ensuite relié à une pompe de vide primaire et secondaire pour le traitement de la pastille dans la cellule IR, une vanne d'évacuation, ainsi qu'à un lecteur de pression et de température.

Le processus expérimental débute par l'activation du matériau selon le programme établi. Une fois revenu à température ambiante, un spectre de référence est enregistré (résolution : 4 cm^{-1} , 128 scans). En remontant la cellule du trajet IR, une quantité maîtrisée de la molécule sonde est adsorbée, puis la pastille est redescendue et l'équilibre est attendu (15 minutes dans notre cas). Des spectres de la phase gazeuse et de la phase adsorbée sont ensuite acquis. Ce processus est répété avec une augmentation progressive de la quantité adsorbée jusqu'à atteindre près de 15 torr.

Pour l'eau comme pour le toluène, la pression de vapeur saturante est calculée par la loi d'Antoine à 25°C :

$$\log P = A - \frac{B}{T + C}$$

Où :

- P est la pression de vapeur saturante exprimée en Pascal (Pa)
- T est la température exprimée en Kelvin (K)
- A, B et C sont des constantes empiriques spécifiques à chaque composé chimique.

Les pressions saturantes de l'eau et du toluène étant de 22,5 torr, nous nous arrêtons à 15 torr pour l'adsorption de ces deux molécules. Nous varions donc la pression à température constante (25°C) de ~ 0 torr à 15 torr correspondant à un taux de saturation de 0% à 67%

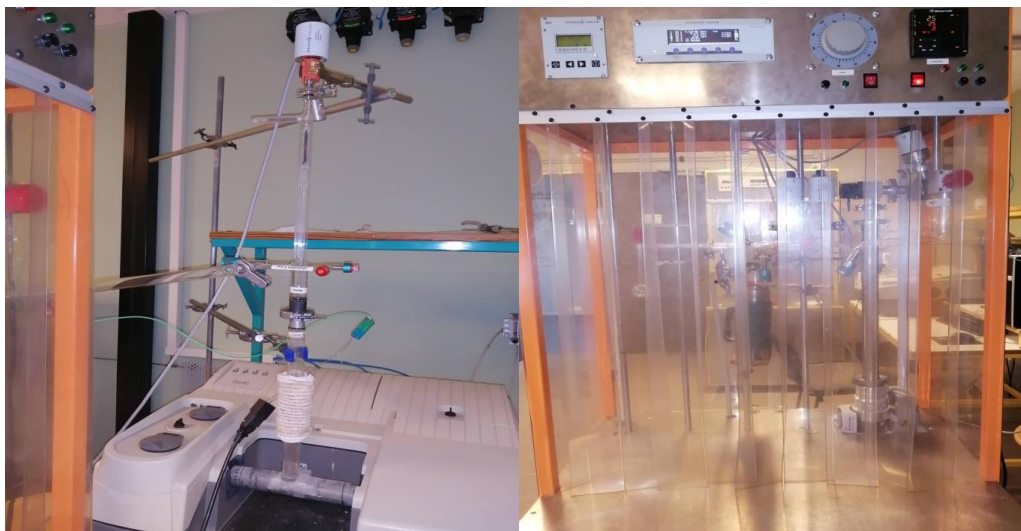


Figure. II.9. dispositif expérimental de l'adsorption de molécule sonde sous vide suivie par IR

4.2. Traitement des données

Une fois les spectres collectés, le traitement des données est effectué à l'aide du logiciel "Omnic". Tout d'abord, une correction de la ligne de base est appliquée à chaque spectre, suivie de la soustraction du spectre de référence afin d'isoler l'entité adsorbée. Ensuite, les pics caractéristiques à étudier sont identifiés et intégrés, permettant ainsi de calculer l'aire de chaque pic. Cette aire est ensuite traduite en quantité adsorbée à l'aide de la loi de Beer-Lambert (décrite dans le paragraphe 3.5.1). Les spectres de la phase gazeuse sont utilisés pour la calibration du système.

Une surface préalablement séchée, soumise à une pression de vapeur d'eau, subit, comme l'indique la théorie cinétique des gaz, les chocs incessants de très nombreuses molécules d'eau en mouvement dans la phase gaz. Lorsque l'eau de la phase vapeur se condense sur une surface inerte, les modes d'élongation symétriques et asymétriques s'effondrent en une large bande de forme irrégulière avec un maximum proche de 3400 cm^{-1} . Cette bande est principalement associée aux modes d'élongation symétriques et asymétriques O-H avec une contribution du mode de vibration H_2O . En effet, les groupes hydroxyles isolés et associés contribuent également à cette région du spectre et leurs intensités et leurs fréquences changent considérablement, lorsque l'eau de phase s'adsorbe sur la surface. Bien que cette région du spectre de l'eau liquide soit largement étudiée, l'imbrication des bandes O-H symétriques et asymétriques, la présence de bandes d'ordre supérieur et la contribution des groupes hydroxyles de surface des oxydes compliquent l'analyse, limitant ainsi la quantification précise de l'eau adsorbée.. Par contre, la région spectrale du mode de vibration H-O-H ne contient qu'une seule

vibration. Lorsque la vapeur d'eau se condense à la surface, la bande de vibration de H₂O observée à 1595 cm⁻¹ dans la phase gazeuse se transforme en une bande plus nette et bien définie, centrée autour de 1645 cm⁻¹ [23-25]. Comme le montre les spectres d'adsorption, la forme de la bande de vibration H₂O est uniforme sur une variété de surfaces, tandis que la forme de la bande d'élongation O-H de surface dépend beaucoup plus de la nature détaillée des propriétés chimiques et physiques de la surface. Par conséquent, l'utilisation de l'absorbance intégrée de la bande d'absorption de vibration H₂O pour quantifier l'adsorption de l'eau sur les particules d'oxyde devrait introduire beaucoup moins d'incertitude et de complexité par rapport à la région d'élongation O-H.

Pour cela, le spectre de l'adsorption de H₂O sur les oxydes montre trois bandes importantes, celle entre 2600 et 3700 cm⁻¹ correspondant à la liaison d'élongation des O-H symétrique et asymétrique, la bande négative centrée à ~3750 cm⁻¹ indique une interaction entre les molécules H₂O adsorbées à la surface et les groupes O-H isolés. La bande de vibration H-O-H est centrée à 1635 cm⁻¹. Le déplacement de la bande d'élongation O-H de la molécule d'eau vers les nombres d'ondes inférieurs est dû à l'augmentation de la quantité d'H₂O dans les cavités, ce qui entraîne une augmentation des molécules d'H₂O liées à l'hydrogène par rapport à celles isolées [26].

Après adsorption du toluène sur les oxydes, les spectres révèlent clairement les bandes d'élongation de l'anneau aromatique à 3086, 3060 et 3030 cm⁻¹, accompagnées des vibrations d'élongation asymétriques et symétriques des groupes CH du substituant à 2918 et 2876 cm⁻¹, mettant en évidence l'interaction du toluène avec la surface des oxydes [27]. Les bandes à 1605 et 1495 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations des liaisons C-C de l'anneau aromatique, se traduisant dans le plan du cycle, et celles à 1458 et 1377 cm⁻¹ aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique du CH, respectivement [28]. Une diminution de l'intensité des bandes d'étirement des groupes hydroxyles a été observée, accompagnée de l'apparition de nouvelles bandes larges à 3600 et 3290 cm⁻¹. Ces bandes sont attribuées aux vibrations des groupes OH impliqués dans des liaisons hydrogène avec le toluène. L'intensité de ces bandes augmente avec l'augmentation de la pression de vapeur de toluène, confirmant l'interaction progressive du toluène avec les groupes hydroxyles de surface. Modélisation des isothermes

Afin d'identifier le modèle d'adsorption le plus pertinent pour décrire l'interaction de la vapeur d'eau et du toluène avec les différents matériaux étudiés, une évaluation quantitative de la qualité des ajustements est indispensable. Cette évaluation repose sur plusieurs critères

statistiques complémentaires : le coefficient de détermination R^2 , l'erreur quadratique moyenne (RMSE) et le critère d'information d'Akaike (AIC). Chacun de ces paramètres apporte un éclairage spécifique sur la fidélité du modèle aux données expérimentales, tout en prenant en compte la complexité du modèle pour éviter les sur-ajustements.

Présentation succincte des critères :

- **Coefficient de détermination (R^2):**

Mesure la proportion de la variance expérimentale expliquée par le modèle. Plus R^2 est proche de 1, meilleur est l'ajustement. Toutefois, un R^2 élevé seul ne suffit pas à garantir la pertinence d'un modèle, en particulier pour des systèmes complexes.

- **Erreur quadratique moyenne (RMSE):**

Quantifie l'écart moyen entre les valeurs expérimentales et théoriques. Un RMSE faible indique une bonne précision de l'ajustement sur l'ensemble des données.

- **Critère d'information d'Akaike (AIC):**

Intègre à la fois la qualité de l'ajustement et la parcimonie du modèle (c'est-à-dire le nombre de paramètres utilisés). Un AIC faible signale un modèle performant, capable de concilier précision et simplicité, et permet une comparaison robuste entre modèles non emboîtés.

4.3. Quantification de l'adsorption par spectroscopie infrarouge

La quantification de l'adsorption de l'eau et du toluène a été réalisée par spectroscopie infrarouge en appliquant la loi de Beer–Lambert adaptée aux solides :

$$A = \frac{\varepsilon \times n}{S}$$

où A représente l'aire intégrée de la bande caractéristique, ε le coefficient d'extinction molaire exprimé en $\mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-1}$, n la quantité adsorbée (μmol) et s la surface de la pastille (cm^2). Les valeurs de ε utilisées pour l'eau et le toluène ont été extraites de la littérature. Cette approche permet de relier directement l'intensité des bandes infrarouges à la quantité de molécules adsorbées, tout en tenant compte de la normalisation par la surface de la pastille.

La quantification de l'adsorption est réalisée à partir des bandes intégrées caractéristiques des molécules adsorbées. Pour l'eau, la bande centrée à $\approx 1635 \text{ cm}^{-1}$ est utilisée, avec un coefficient d'extinction molaire ε d'environ $1,53 \text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ [29]. Pour le toluène, l'intégration de la bande située autour de 1495 cm^{-1} permet d'estimer la quantité adsorbée, en

utilisant une valeur de ϵ proche de $2,0 \text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ [30]. Il convient de rappeler que le coefficient d'extinction molaire intégré n'est pas universel, mais dépend à la fois de la molécule étudiée et de la vibration considérée. Ainsi, bien que les valeurs rapportées pour différentes espèces aromatiques se situent dans le même ordre de grandeur ($\approx 1,5\text{--}2,5 \text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$), la valeur adoptée ici correspond spécifiquement à la bande caractéristique du toluène centrée à 1495 cm^{-1} . Une incertitude de $\pm 20 \%$ sur ϵ a été considérée dans l'estimation des quantités adsorbées afin d'évaluer la sensibilité des résultats [31].

4.4. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption des deux adsorbats étudiés sont collectées à partir de l'adsorption progressive de ces derniers sur la même pastille et dans les conditions déjà citées :

- Masse de l'adsorbant : $15 < m < 25 \text{ mg}$
- Température : $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- Temps d'équilibre : 15 minutes

4.5. L'adsorption compétitive

L'adsorption compétitive de l'eau et du toluène a été menée en utilisant le même dispositif expérimental et dans des conditions de température et de temps d'équilibre identiques à celles de l'adsorption de composants purs. L'adsorbant activé a été exposé à une pression d'environ 15 torr du mélange avec différentes pressions partielles, permettant d'observer l'influence de chaque adsorbat sur l'adsorption de l'autre. Donc pour chaque matériau deux processus sont appliqués, le premier consiste à adsorber une pression de près de 15 torr d'eau pure puis d'y ajouter le toluène progressivement tout en diminuant la quantité de l'eau de façon à garder la pression totale constante ($\sim 15 \text{ torr}$), le deuxième consiste à faire le contraire en commençant par l'adsorption du toluène suivi de l'eau. Après avoir atteint l'équilibre, des spectres ont été collectés et chaque composant a été identifié et quantifié en intégrant les pics caractéristiques.

4.6. Dispositif expérimental au LCSCO

Le montage réalisé au LCSCO- Tlemcen est le même que celui du LCS- Caen avec comme le montre la **figure II.11** quelques différences :

- Matière : Quartz au LCS et métal au LCSCO
- Porte pastille : amovible dans la verticale au LCS, rotatoire au LCSCO



Figure II.11. Dispositif expérimental de l'adsorption de molécules sondes suivie par IR au LCSCO

Références

- [1] J. Klein, C. Lettmann, W.F. Maier, Thermally stable, silica-based amorphous porous mixed oxides prepared by sol–gel procedures, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 282 (2001) 203-220.
- [2] G. Monrós, C. Delgado, M. Llusar, J. Badenes, Effect of silica addition on the photocatalytic activity of MO_2/SiO_2 (M=Ti, Zr, Sn, Ce) nanocomposites prepared by sol-gel, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 115 (2025) 368-386.
- [3] V.G. Kessler, G.A. Seisenbaeva, Molecular mechanisms of the metal oxide sol-gel process and their application in approaches to thermodynamically challenging complex oxide materials, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 107 (2023) 190-200.
- [4] V. Sydoruk, S. Levytska, N. Shcherban, S. Khalameida, Transition metal oxides supported onto silica gel as visible light-driven photocatalysts, *Research on Chemical Intermediates*, 46 (2020) 3997-4015.
- [5] M. Morandin, R. Gavagnin, F. Pinna, G. Strukul, Oxidation of Cyclohexene with Hydrogen Peroxide Using Zirconia–Silica Mixed Oxides: Control of the Surface Hydrophilicity and Influence on the Activity of the Catalyst and Hydrogen Peroxide Efficiency, *Journal of Catalysis*, 212 (2002) 193-200.
- [6] L. Klein, Sol-gel processing of silicates, *Annual Review of Materials Science*, 15 (1985) 227-248.
- [7] A.C. Pierre, Introduction to sol-gel processing, Springer Nature 2020.
- [8] C.-B. Wang, R.G. Herman, C. Shi, Q. Sun, J.E. Roberts, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ xerogels for methane oxidation to oxygenates: preparation, characterization, and catalytic properties, *Applied Catalysis A: General*, 247 (2003) 321-333.
- [9] B.E. Yoldas, Y. BE, Alumina sol preparation from alkoxides, (1975).
- [10] B.E. Yoldas, A transparent porous alumina, (1975).
- [11] K.-R. Zhu, M.-S. Zhang, J.-M. Hong, Z. Yin, Size effect on phase transition sequence of TiO_2 nanocrystal, *Materials Science and Engineering: A*, 403 (2005) 87-93.
- [12] J. Lynch, Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation, Editions technip 2001.
- [13] M. Siegbahn, La réflexion et la réfraction des rayons X, *J. phys. Radium*, 6 (1925) 228-231.
- [14] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American chemical society*, 60 (1938) 309-319.
- [15] R. Pierotti, J. Rouquerol, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl Chem*, 57 (1985) 603-619.
- [16] A. Legrand, H. Hommel, A. Tuel, A. Vidal, H. Balard, E. Papirer, P. Levitz, M. Czernichowski, R. Erre, H. Van Damme, Hydroxyls of silica powders, *Advances in Colloid and Interface Science*, 33 (1990) 91-330.
- [17] J.L.F.J. Faria, M.M. Pereira, J. Faria, Catalysis from Theory to Application: An Integrated Course: An Integrated Course, Imprensa da Universidade de Coimbra/Coimbra University Press 2008.
- [18] O. Marie, P. Massiani, F. Thibault-Starzyk, Infrared evidence of a third brønsted site in mordenites, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 5073-5081.
- [19] A. Vimont, F. Thibault-Starzyk, M. Daturi, Analysing and understanding the active site by IR spectroscopy, *Chemical Society Reviews*, 39 (2010) 4928-4950.
- [20] M. Caillot, A. Chaumonnot, M. Digne, J.A. Van Bokhoven, Creation of Brønsted Acidity by Grafting Aluminum Isopropoxide on Silica under Controlled Conditions: Determination of the Number of Brønsted Sites and their Turnover Frequency for m-Xylene Isomerization, *ChemCatChem*, 6 (2014) 832-841.

- [21] S. El-Korso, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, Investigation of the effect of VO_x/ZrO₂ structure on the catalytic activity in cyclohexene epoxidation, *RSC advances*, 6 (2016) 110375-110382.
- [22] C. Emeis, Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts, *Journal of Catalysis*, 141 (1993) 347-354.
- [23] D. Eisenberg, W. Kauzmann, The structure and properties of water, OUP Oxford 2005.
- [24] G. Pimentel, A. McClellan, The Hydrogen Bond WH Freeman and Co, San Francisco and London, 6 (1960).
- [25] A. Goodman, E. Bernard, V. Grassian, Spectroscopic study of nitric acid and water adsorption on oxide particles: Enhanced nitric acid uptake kinetics in the presence of adsorbed water, *The Journal of Physical Chemistry A*, 105 (2001) 6443-6457.
- [26] K. Hadjiivanov, Identification and characterization of surface hydroxyl groups by infrared spectroscopy, *Advances in Catalysis*, Elsevier 2014, pp. 99-318.
- [27] W. Xu, N. Wang, Y. Chen, J. Chen, X. Xu, L. Yu, L. Chen, J. Wu, M. Fu, A. Zhu, In situ FT-IR study and evaluation of toluene abatement in different plasma catalytic systems over metal oxides loaded γ -Al₂O₃, *Catalysis Communications*, 84 (2016) 61-66.
- [28] M. Nagao, Y. Suda, Adsorption of benzene, toluene, and chlorobenzene on titanium dioxide, *Langmuir*, 5 (1989) 42-47.
- [29] J.-P. Gallas, J.-M. Goupil, A. Vimont, J.-C. Lavalley, B. Gil, J.-P. Gilson, O. Miserque, Quantification of water and silanol species on various silicas by coupling IR spectroscopy and in-situ thermogravimetry, *Langmuir*, 25 (2009) 5825-5834.
- [30] O. Veselý, H. Pang, S.M. Vornholt, M. Mazur, J. Yu, M. Opanasenko, P. Eliášová, Hierarchical MTW zeolites in tetrahydropyranylation of alcohols: Comparison of bottom-up and top-down methods, *Catalysis Today*, 324 (2019) 123-134.
- [31] A. Gil, Classical and new insights into the methodology for characterizing adsorbents and metal catalysts by chemical adsorption, *Catalysis Today*, 423 (2023) 114016.

Caractérisations des matériaux

Introduction

La performance des matériaux dans les procédés catalytiques et d'adsorption dépend fortement de leurs propriétés physico-chimiques, notamment de leur structure cristalline, de leur texture poreuse, de la nature de leurs groupements de surface et de leur acidité. Une caractérisation approfondie de ces propriétés est donc indispensable pour établir un lien clair entre la composition des solides, leur structuration multi-échelle et leurs interactions avec les molécules adsorbées.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des différentes techniques de caractérisation appliquées aux oxydes simples (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2) ainsi qu'aux matériaux hybrides issus de leur combinaison (AlSi et TiSi). L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a permis d'évaluer l'état d'ordre cristallin et la dispersion des éléments dans la matrice. Les propriétés texturales ont été étudiées par adsorption-désorption d'azote, fournissant des informations sur la surface spécifique, le volume poreux et la distribution de la taille des pores. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été utilisée pour identifier les fonctions de surface et les interactions structurales induites par la mixité des oxydes. Enfin, l'acidité de surface a été évaluée par adsorption de pyridine suivie par spectroscopie IR, mettant en évidence la nature et la stabilité thermique des sites acides (Lewis et Brønsted).

Ces caractérisations sont essentielles pour comprendre les interactions futures avec les molécules d'eau et d'hydrocarbures étudiées dans les chapitres suivants. Elles constituent également une base structurale solide pour interpréter les comportements d'adsorption compétitive, en lien avec la composition chimique et la fonctionnalisation de surface des matériaux.

1. Caractérisations des oxydes

1.1. Analyse thermique ATG-HDSC

Les courbes d'analyse thermogravimétrique ATG et de la Calorimétrie Différentielle à Balayage à Haute Pression HDSC des différents oxydes sont représentées dans la (**figure III.1.**)

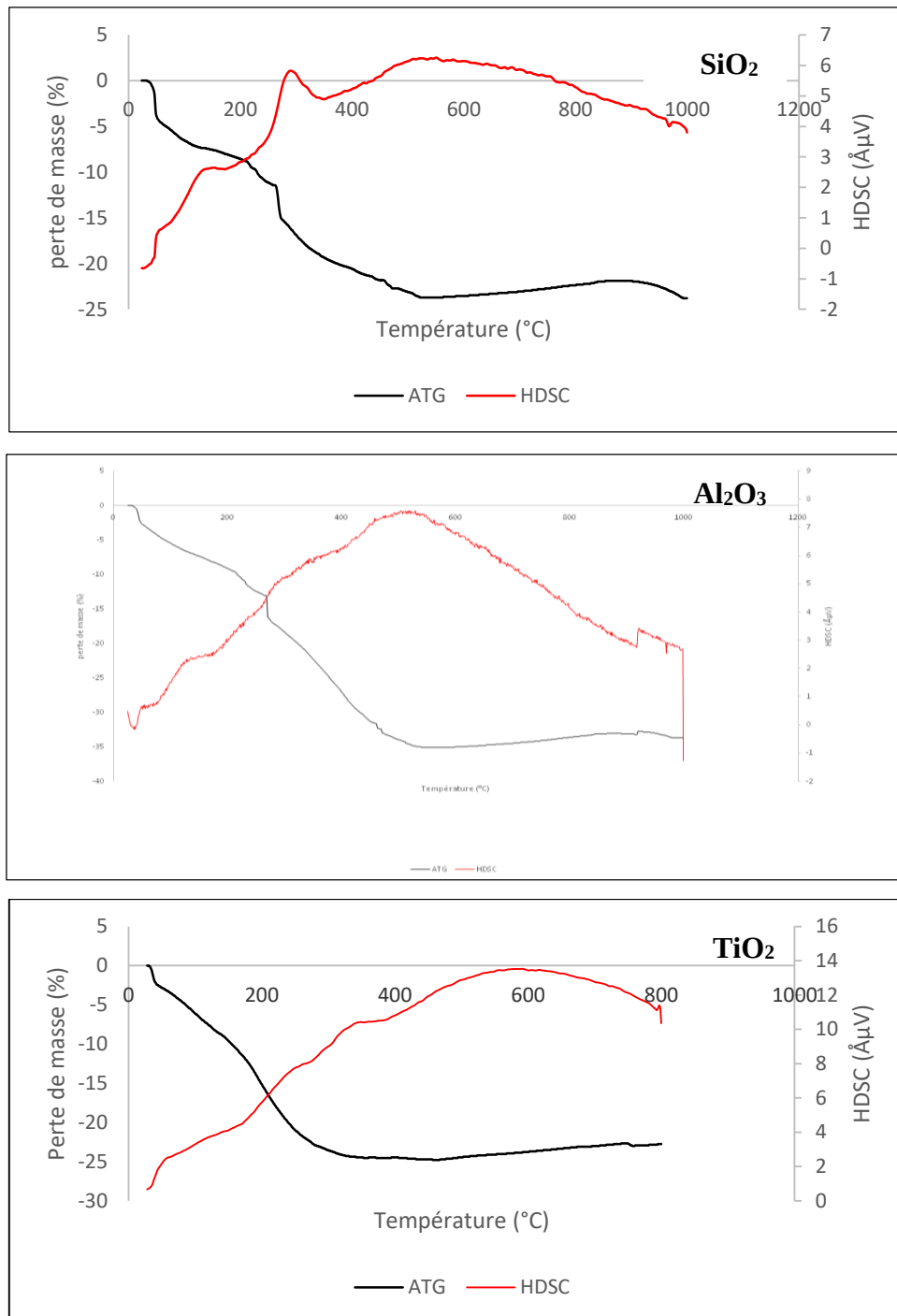


Figure III.1. Analyse ATG-HDSC des oxydes simples

❖ SiO_2

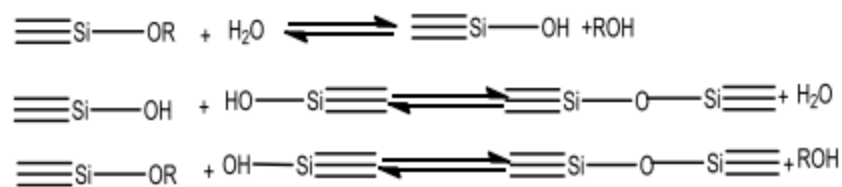
Le profil ATG–HDSC du SiO_2 amorphe révèle une perte de masse totale d'environ 23 %, répartie en trois grandes étapes. La première, entre 25 et 200 $^{\circ}\text{C}$, correspond à une perte de masse de 9 %, attribuée à l'élimination de l'eau physisorbée et des solvants organiques résiduels (principalement l'éthanol), présents dans les pores du xérogel [1].

Une seconde étape nette, autour de 300 $^{\circ}\text{C}$, entraîne une perte supplémentaire de 4 %. Elle est associée à un pic endothermique sur le signal HDSC et correspond à la condensation des

groupes silanols ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) en liaisons siloxanes ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$), entraînant une désorption d'eau structurale [2, 3].

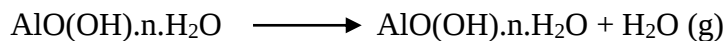
Enfin, une troisième perte plus progressive, entre 400 °C et 900 °C, d'environ 10 %, reflète la poursuite de la déshydroxylation et une possible élimination résiduelle d'eau ou de groupements organiques faiblement intégrés [3, 4].

Ces résultats soulignent la complexité des processus thermiques affectant la silice amorphe, avec une transition progressive vers une structure plus densifiée, sans apparition de phase cristalline jusqu'à 1000 °C [1, 5]; Vrube *et al.* [6] Ont d'ailleurs proposé un schéma de réactions suivant :

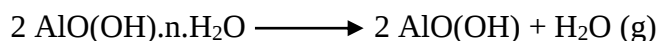


❖ Al_2O_3

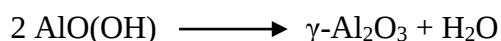
Le profil ATG–HDSC de l'alumine amorphe montre une perte de masse globale de 36 %, structurée en plusieurs étapes distinctes. La première perte, d'environ 6 %, se situe entre 50 °C et 200 °C et correspond à l'élimination de l'eau physiquement adsorbée ainsi que des molécules d'eau plus fortement retenues par chimisorption à la surface [7].



Une seconde étape de déshydratation, marquée par un palier autour de 250–350 °C, traduit une transformation structurale en phase boehmite ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$) [8]. Ce phénomène s'explique par la condensation partielle des groupements hydroxyles en phase amorphe hydratée selon la réaction [8]:



Entre 400 et 500 °C, un pic endothermique est observé sur la courbe HDSC, en lien avec une perte de masse de 10 %, correspondant à la décomposition des hydroxyles résiduels et à la formation de la phase transitionnelle $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [9]:



Au-delà de 500 °C, la courbe ATG devient stable, sans perte de masse significative, confirmant l'élimination complète de l'eau. Toutefois, une transition exothermique à environ 790 °C est détectée sur le signal HDSC, attribuée à la réorganisation structurale de l'alumine amorphe en une forme cristalline, conversion de l'alumine en $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [10, 11].



Ces résultats traduisent une déshydroxylation progressive de la surface de l'alumine, accompagnée d'évolutions structurales typiques des gels d'alumine précipités, en lien avec leur état d'hydratation initial [12, 13].

❖ TiO_2

L'analyse thermique du dioxyde de titane (TiO_2) met en évidence une perte de masse globale d'environ 25 %, répartie en deux principales étapes (**Figure III.1**). La première, très marquée, s'étend de 25 °C à environ 350 °C, avec une perte de masse atteignant 25 %, sans inflexion nette visible sur la courbe ATG. Cette perte est attribuée à l'élimination progressive de molécules d'eau et d'alcools physisorbés et piégés dans la porosité du matériau, mais également de groupes hydroxyles de surface, comme en témoignent les faibles enthalpies observées dans cette région sur la courbe HDSC [1, 14]. L'absence de pics exothermiques marqués dans cette zone confirme qu'aucune transition de phase significative ne s'y produit.

La seconde étape thermique est marquée par deux pics exothermiques bien distincts sur la courbe HDSC, sans perte de masse notable. Le premier, centré à environ 390 °C, correspond à la nucléation et à la croissance de la phase anatase, à partir de domaines amorphes ou mal cristallisés [15, 16]. Ce processus de cristallisation est classiquement exothermique et traduit une réorganisation structurale interne du matériau. Le second pic, beaucoup plus intense, est observé à 600 °C, caractéristique de la transition de phase anatase → rutile, sans perte de masse associée, confirmant qu'il s'agit d'une transformation solide-solide [17, 18].

Ces résultats confirment que le matériau initial est majoritairement amorphe ou faiblement cristallin, évoluant progressivement vers une phase anatase bien définie, avant de se transformer en rutile à haute température. Ces transitions de phases sont cohérentes avec les données de la littérature rapportant des températures de cristallisation de l'anatase entre 300 et 450 °C [19], et la transformation en rutile au-delà de 600 °C, selon la morphologie, la taille des particules et les conditions de synthèse [18, 20].

La **figure III.2** montre les courbes ATG-HDSC des matériaux 20% AlSi, 50% AlSi et 10% TiSi révèlent des étapes distinctes de perte de masse, liées à l'élimination d'eau, à la déshydroxylation et aux transformations physiques comme expliqué ci-après :

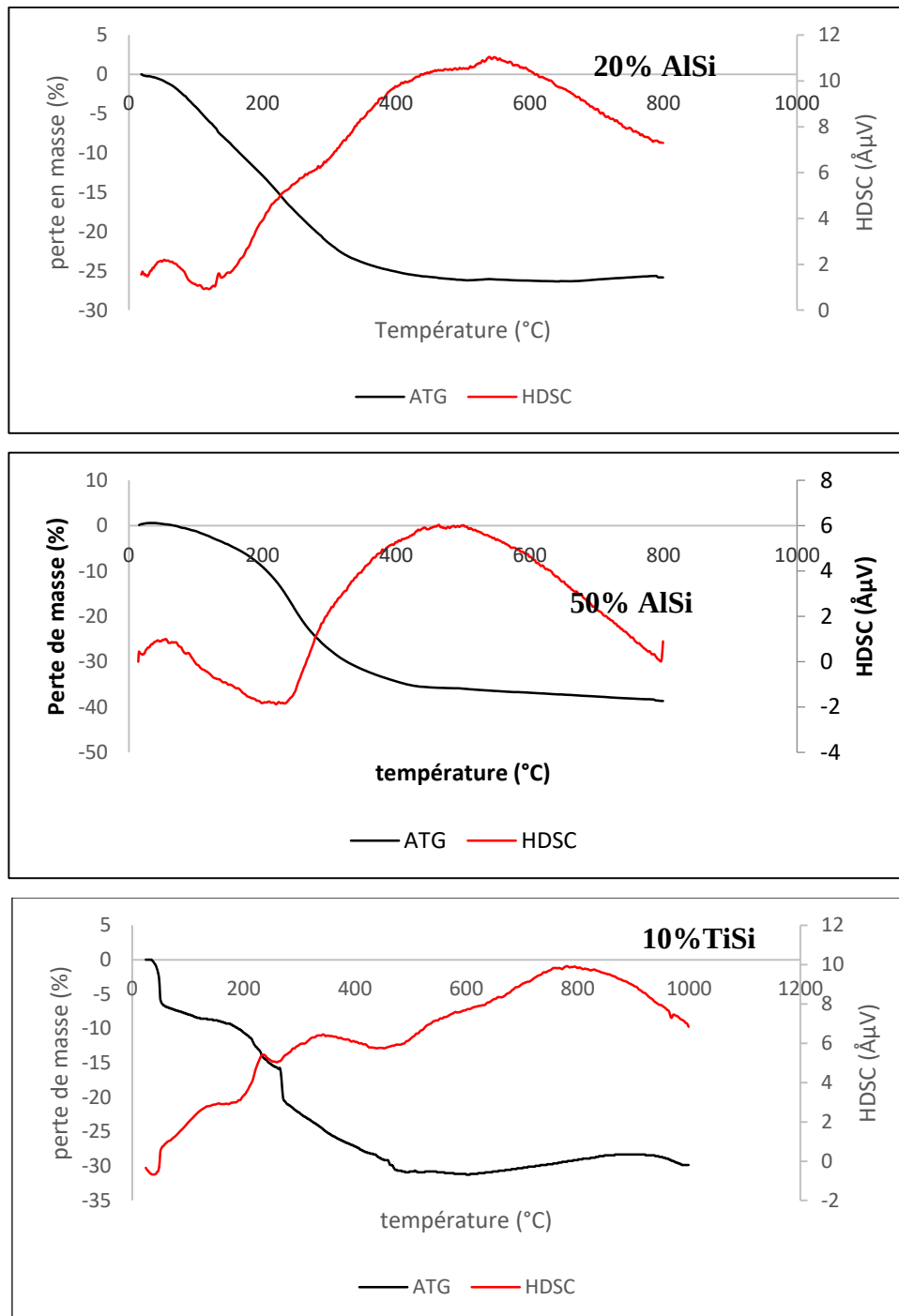


Figure III.2. Analyse ATG-HDSC des oxydes mixtes

❖ AlSi

Les courbes ATG–HDSC révèlent une perte de masse initiale plus importante pour le matériau à 50 % AlSi (~35 %) comparée à celui à 20 % (~25 %), suggérant une teneur accrue en espèces volatiles telles que l'eau physisorbée et les hydroxydes de surface, probablement favorisée par un réseau hautement hydroxylé ou une porosité plus développée [21, 22]. Entre 350 °C et 650 °C, l'apparition d'un large pic exothermique, plus marqué dans le cas du matériau à 50 % AlSi, sans perte de masse associée, traduit des réarrangements structuraux liés à la

condensation des groupements $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ et $\equiv\text{Al}-\text{OH}$ en liaisons $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ et $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$, typiques de la formation de réseaux aluminosilicatés densifiés [22]. Au-delà de 650 °C, l'absence de pertes massiques supplémentaires et la progressive atténuation du signal HDSC témoignent d'une stabilisation thermique sans cristallisation détectable jusqu'à 900 °C, confirmant le caractère amorphe de ces matériaux [23].

Malgré les légères variations dans la dynamique de perte de masse entre les deux échantillons, les comportements observés restent cohérents, reflétant des transformations thermiques similaires dans des plages de températures comparables. Ces résultats illustrent des processus thermiques typiques des matériaux à base d'oxydes d'aluminium et de silice, avec des implications potentielles pour leurs applications structurales et chimiques.

❖ TiSi

Le matériau mésoporeux 10 % TiSi présente trois étapes thermiques principales. Jusqu'à 350 °C, une perte de masse d'environ 18 % correspond à l'élimination de l'eau physisorbée, des solvants et à la déshydroxylation partielle [1, 21]. Entre 350 et 700 °C, une perte supplémentaire (~12 %) reflète la condensation des groupes hydroxyles ($\text{Si}-\text{OH}$, $\text{Ti}-\text{OH}$) et la réticulation du réseau, confirmée par des effets exothermiques modérés [12, 14]. Au-delà de 700 °C, la masse se stabilise, mais un large pic exothermique vers 800 °C indique une réorganisation structurale importante, suggérant le début d'une amorce de cristallisation sans transition nette jusqu'à 1000 °C [17, 18, 24]. Globalement, le matériau conserve un caractère majoritairement amorphe et présente une bonne stabilité thermique après 700 °C.

L'analyse thermique a permis de préciser les différentes étapes de déshydratation et de déshydroxylation, ainsi que les transformations structurales susceptibles de survenir à l'élévation de la température. Toutefois, elle ne fournit pas d'informations directes sur la nature cristalline ou amorphe des phases formées après ces transitions. Pour compléter cette approche et confirmer l'évolution structurale des matériaux, une analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée.

1.2. Caractérisations par DRX

La **figure III.3** présente les diffractogrammes des rayons X des différents oxydes simples étudiés.

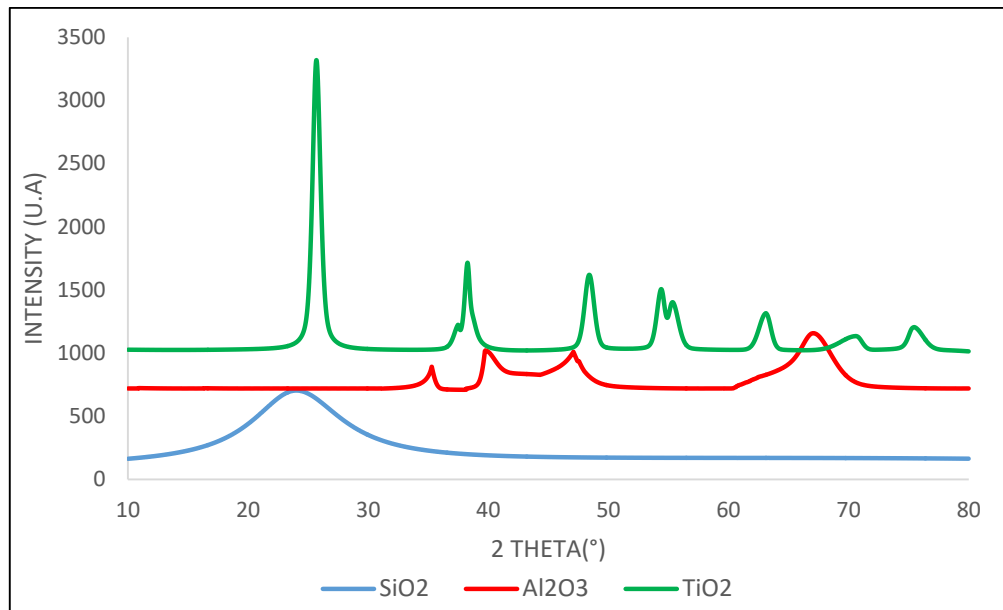


Figure III.3. Diffractogrammes des oxydes simples

Le diffractogramme de la silice pure (SiO₂) présente un large halo diffus centré autour de $2\theta \approx 22-24^\circ$, caractéristique d'une structure amorphe [2]. Ce profil traduit l'absence d'ordre cristallin à longue distance, typique des silices mésoporeuses ou xérogels synthétisées par voie sol-gel [25]. En revanche, l'alumine (Al₂O₃) affiche des pics intenses et bien définis autour de $2\theta = 14^\circ, 28^\circ, 38^\circ, 45^\circ$ et 67° , correspondant aux plans (020), (120), (031), (051) et (200) de la phase boehmite γ -AlO(OH) [26]. L'identification de cette phase a été réalisée par comparaison avec les fiches de référence de la base ICDD PDF n° 21-1307 intégrée au logiciel PDXL.

Enfin, le TiO₂, qui est bien cristallisé, exhibe les pics distinctifs de la phase anatase à $2\theta = 25^\circ - 37^\circ - 48,08^\circ - 53,81^\circ - 54,61^\circ - 62,57^\circ - 70,21^\circ$ et 72° , correspondant respectivement aux plans (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116) et (220) [27], conformément à la fiche ICDD PDF n° 21-1272. Les **figures III.4** et **III.5** ainsi que le **tableau III.1** regroupent les diffractogrammes et valeurs des tailles des cristallites, respectivement des oxydes mixtes afin de voir l'effet de l'insertion de l'alumine et du titane dans la matrice de la silice.

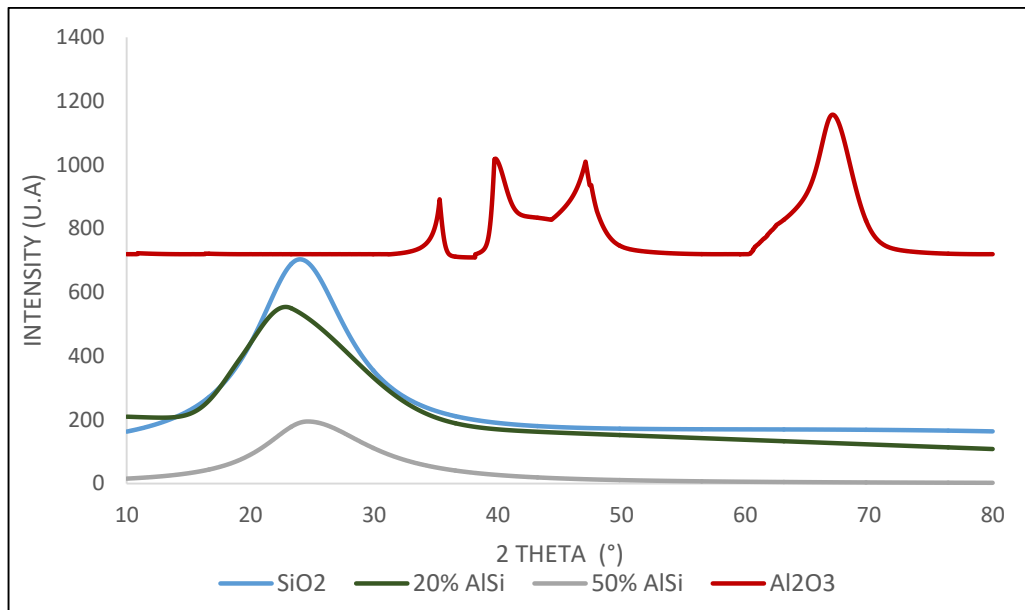


Figure III.4. Diffractogrammes des oxydes à base de Si et/ ou Al

L'analyse DRX des matériaux AlSi (20 % et 50 %) révèle une structure globalement amorphe, attestée par l'absence de tout pic caractéristique de l'alumine cristalline. Toutefois, l'augmentation de la teneur en Al induit deux évolutions majeures du halo principal : une diminution progressive de son intensité et un léger décalage vers les faibles angles [28]. Ces changements traduisent un accroissement du désordre structural et une augmentation de l'espacement moyen d (loi de Bragg) [28], cohérents avec l'incorporation de liaisons Si–O–Al dans le réseau silicaté [29]. Ce mécanisme est bien documenté dans les systèmes aluminosilicates, où la substitution partielle de Si^{4+} par Al^{3+} provoque une redistribution des angles Si–O–Si et un affaiblissement des corrélations à moyenne distance [29, 30].

L'analyse quantitative de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du halo amorphe renforce cette interprétation : la valeur élevée obtenue pour 20 % AlSi ($\approx 9,4^\circ$) reflète un état fortement désordonné, tandis que le halo nettement plus étroit observé pour 50 % AlSi ($\approx 5,62^\circ$) suggère une organisation locale légèrement plus ordonnée, possiblement liée à la formation préférentielle de domaines alumineux limitant la dispersion angulaire à courte distance. Ainsi, l'augmentation de la teneur en aluminium semble induire un effet structurant, favorisant un réseau plus ouvert et amorphe, sans détection de phase séparée par DRX [29, 31]. Globalement, la mixité Si–Al stabilise une structure amorphe homogène, conforme aux observations rapportées dans les systèmes aluminosilicates et les matériaux SBA-15 enrichis en aluminium [32].

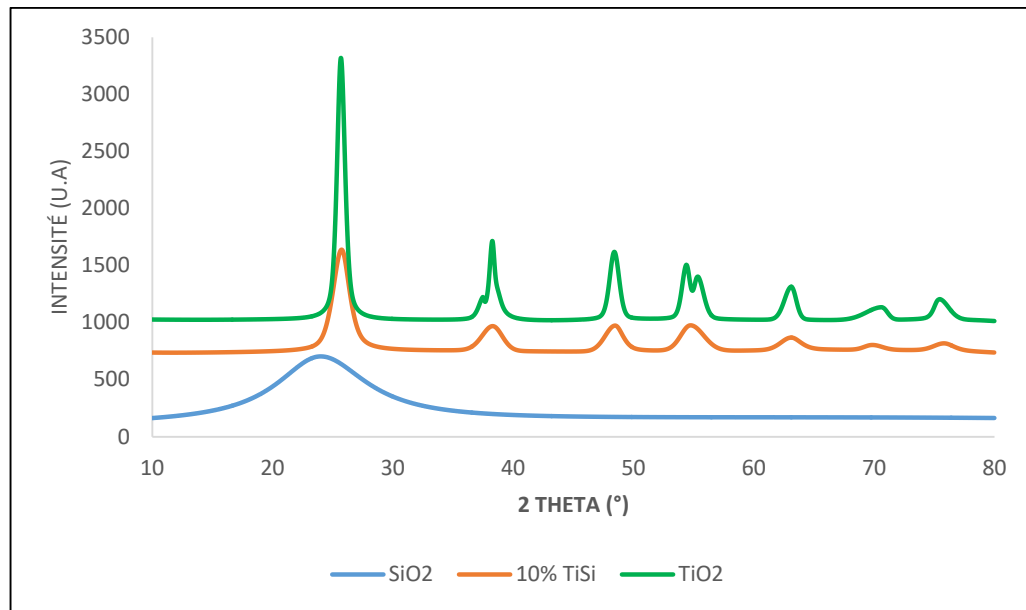


Figure III.5. Diffractogrammes des oxydes à base de Si et/ ou Ti.

En parallèle, le diffractogramme du matériau 10 % TiSi présente les mêmes pics caractéristiques du TiO_2 anatase que l'oxyde pur, mais avec une intensité réduite et un élargissement marqué, indiquant la présence de domaines de TiO_2 dispersés dans une matrice amorphe silicatée. Cette cristallisation partielle, malgré un environnement sol-gel, confirme que le titane n'est pas exclusivement incorporé sous forme de liaisons Si-O-Ti . Almeida & Christensen [33] ont montré que, dans les films $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ préparés par sol-gel, des domaines anatase apparaissent dès 300–400 °C et croissent avec la teneur en TiO_2 , bien qu'une fraction du titane demeure amorphe dans la matrice [33]. L'apparition de ces pics traduit donc une ségrégation partielle de TiO_2 au traitement thermique, observation confirmée par Kogure et al. [34] qui ont identifié des cristallites $\text{TiO}_2(\text{B})$ ($\approx 5\text{--}10$ nm) évoluant vers l'anatase lors du chauffage.

L'estimation des tailles cristallites par la loi de Scherrer, appliquée au reflet (101), indique des dimensions moyennes de $\approx 2,9$ nm pour le TiO_2 pur et $\approx 2,1$ nm pour le matériau 10 % TiSi. Cette réduction significative, associée à un léger décalage du pic vers les faibles angles, suggère que l'introduction de silice limite la croissance cristalline et favorise la formation de domaines anatase plus petits, potentiellement contraints par la matrice amorphe [35]. Le matériau 10 % TiSi présente ainsi une structure hybride où coexistent un réseau silicaté amorphe et des inclusions anatase.

Tableau III.1. Paramètres structuraux issus de la DRX : largeur à mi-hauteur (FWHM) pour 20 % et 50 % AlSi, et diamètre cristallite (loi de Scherrer) pour TiO₂ et 10% TiSi

Matériau	FWHM (°)	D (nm) (Scherrer)
20 % AlSi	9,4	—
50 % AlSi	5,62	—
TiO ₂	—	2,9
10 % TiSi	—	2,1

Après l'analyse structurale par diffraction des rayons X, qui a permis d'identifier la phase cristalline, il est essentiel de s'intéresser aux propriétés texturales des matériaux. En effet, la simple connaissance de la structure cristallographique ne suffit pas à décrire l'organisation mésoscopique, la taille et la connectivité des pores, paramètres déterminants pour leurs performances en adsorption et en catalyse. Dans cette optique, la technique d'adsorption–désorption d'azote constitue un outil complémentaire, offrant des informations quantitatives sur la surface spécifique, le volume poreux et la distribution en tailles de pores. Ces paramètres influencent directement des propriétés essentielles telles que la capacité d'adsorption, la rétention d'eau, et déterminent le caractère hydrophile ou hydrophobe des solides [36-39].

1.3. Analyse texturale par adsorption d'azote

Les isothermes d'adsorption/désorption ainsi que la distribution BJH des tailles de pores des matériaux sont illustrées dans les **figure III.6** et **figure III.7**. Cette analyse met en évidence les profils caractéristiques des isothermes des oxydes simples et mixtes, permettant de mieux comprendre leur comportement poreux et leur capacité d'adsorption.

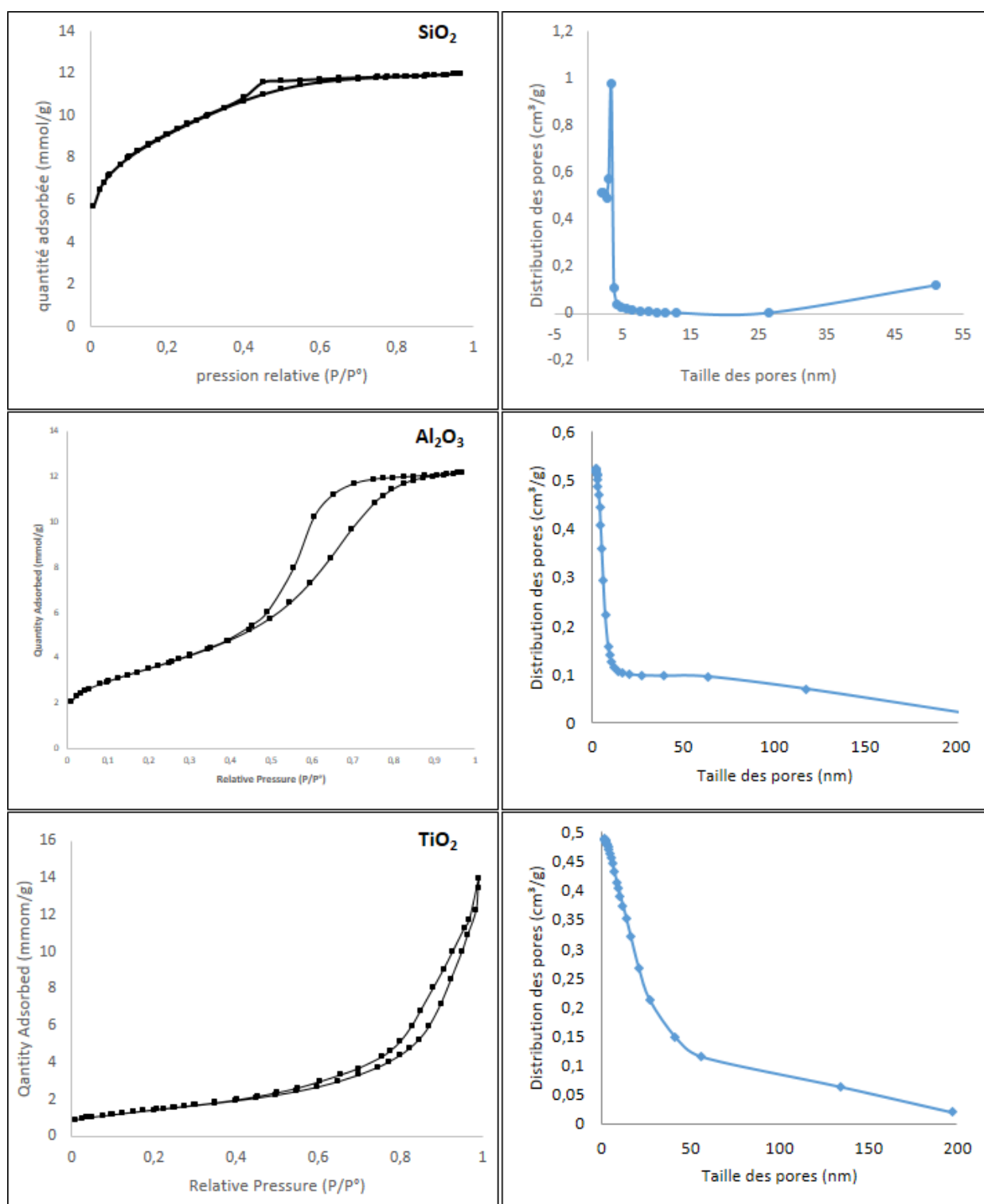


Figure III.6. Isothermes d'adsorption/ désorption de N_2 et distribution BJH des tailles des pores des oxydes simples

L'ensemble des matériaux étudiés présentent des isothermes d'adsorption caractéristiques des solides mésoporeux selon la classification IUPAC [40, 41]. Cette similitude traduit l'existence de pores ordonnés dans la gamme mésoporeuse. Toutefois, des différences notables apparaissent d'un matériau à l'autre.

❖ SiO_2

Les valeurs de surface spécifique BET (**Tableau III.2**) reflètent directement l'influence conjointe de la nature chimique et de l'organisation texturale des matériaux. La silice présente la surface spécifique la plus élevée ($596 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), en accord avec sa mésoporosité régulière, isotherme de type IV, caractérisée par une hystérèse de type H1 et une distribution étroite de tailles de pores, favorisant un développement optimal de la surface accessible et une connectivité efficace du réseau poreux [42-44].

❖ Al_2O_3

L'alumine avec son isotherme de type IV, bien que présentant un volume poreux élevé, affiche une surface spécifique plus modérée ($286 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), conséquence d'une porosité plus hétérogène associée à des effets de blocage de pores et à la présence de cavités de tailles variées, comme l'indique l'hystérèse de type H2 et la distribution BJH étalée [45-48].

❖ TiO_2

L'isotherme étant de type II_B se caractérise par une adsorption progressive à basse pression, suivie d'une forte augmentation pour $P/P_0 > 0,8$. La large boucle d'hystérèse de type H3, typiquement associée à des agrégats de particules ou à des pores en fentes [44, 46], reflète la présence conjointe de mésopores ouverts et de macropores interparticulaires [49]. L'analyse BJH révèle une distribution continue et étalée, s'étendant des mésopores de quelques nanomètres aux macropores ($>100 \text{ nm}$), confirmant une porosité hiérarchique dominée par de larges cavités [50]. Le dioxyde de titane montre la surface la plus faible (voir **tableau III.2**), en cohérence avec une porosité dominée par des agrégats de particules et des macropores interparticulaires, pour lesquels l'augmentation du volume poreux ne se traduit pas par un accroissement proportionnel de la surface développée.

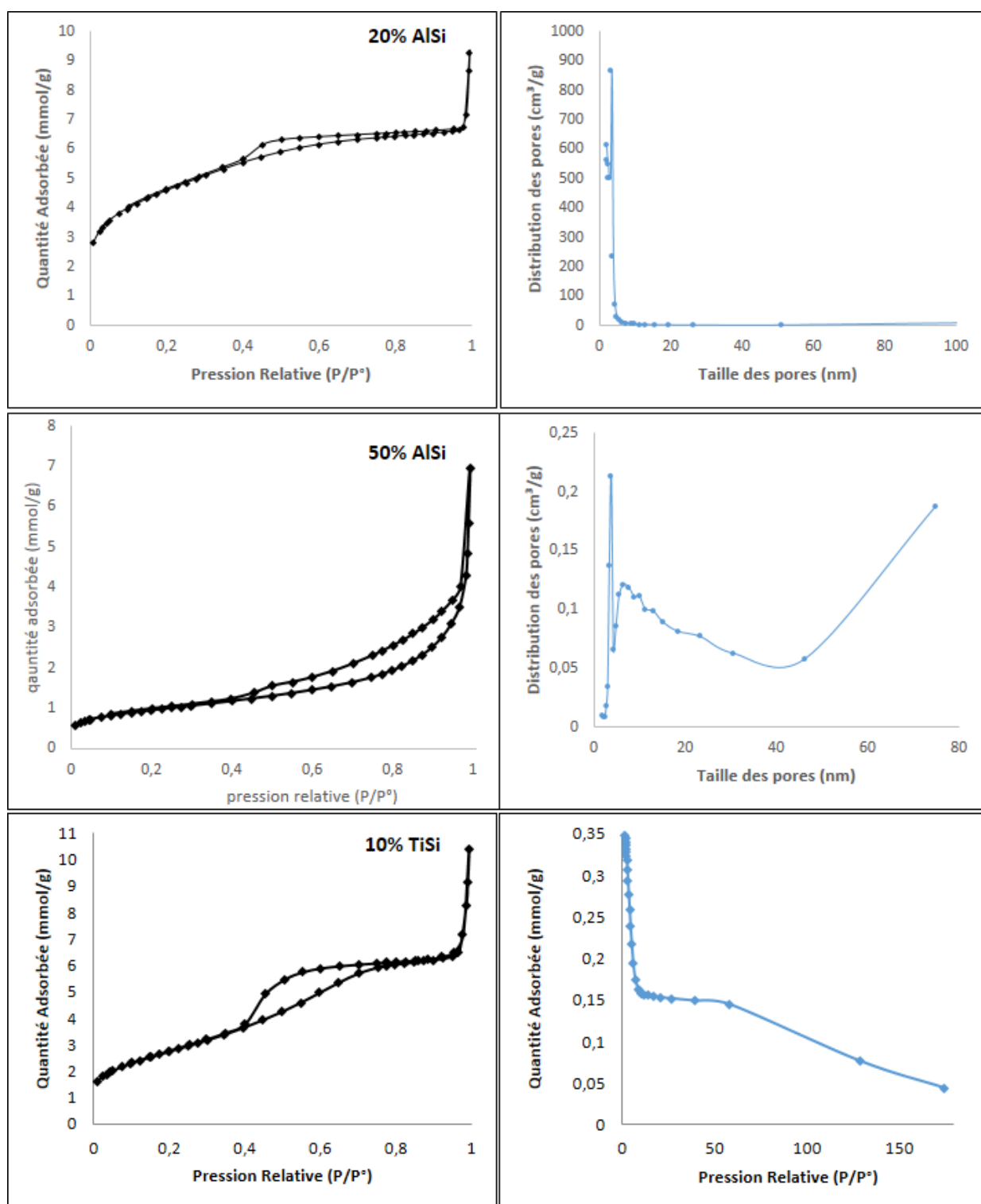


Figure III.7. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote et distribution BJH des tailles de pores des matériaux

Les matériaux mixtes (**figure III.7**) présentent une transition texturale révélatrice d'interactions structurantes entre les phases constitutives.

❖ 20 % AlSi

L'isotherme, de type IV, se caractérise par une montée régulière à basse pression, suivie d'un palier marqué à P/P_0 intermédiaires et d'une hystérèse étroite de type H1. La distribution BJH, centrée autour de 2–3 nm et particulièrement resserrée, confirme une mésoporosité uniforme constituée de pores proches de la géométrie cylindrique et bien interconnectés. Ce comportement rapproche fortement ce matériau de la silice pure (SiO_2), avec une surface spécifique élevée de l'ordre de $354 \text{ m}^2/\text{g}$ (**tableau III.2**) et une capillarité régulière. Cette observation suggère un effet de dilution du désordre structural induit par l'alumine, par stabilisation de la matrice silicatée [51].

❖ 50 % AlSi

À l'inverse, 50 % AlSi présente une adsorption plus progressive sur l'ensemble de la gamme de pressions avec une isotherme de type II_B et une boucle d'hystérésis nettement plus large, ouverte à hautes P/P_0 . La branche de désorption traduit des phénomènes de blocage des pores associés à des effets de pores à col étroit [45]. La distribution BJH, étalée et bimodale, montre un maximum fin vers 2–3 nm et une seconde contribution importante s'étendant jusqu'à 40–80 nm, traduisant la coexistence de mésopores et de cavités plus larges. Ce profil hybride, combinant caractéristiques H2 (blocage des pores, hétérogénéité des tailles) et H3 (pores en fente et interparticulaires), confère au matériau une porosité hiérarchique plus désordonnée que celle observée pour 20% AlSi. Ce comportement se rapproche ainsi davantage de l'alumine (hystérèse H2, hétérogénéité texturale) tout en s'écartant de l'ordre textural de la silice. Des études sur l'incorporation d'aluminium dans des matrices SBA-15 montrent en effet que des faibles teneurs en Al peuvent être intégrées tout en conservant l'ordre mésoporeux, alors que des chargements élevés entraînent une modification de la géométrie poreuse (passage de pores cylindriques vers des pores en fente ou plus irréguliers) et une réduction de la surface spécifique (**tableau III.2**) [52, 53].

❖ 10 % TiSi

Le matériau mixte 10 % TiSi, présentant une hystérésis de type H2 avec une désorption abrupte, traduit une porosité complexe issue de la co-condensation TiSi dans la matrice et présente une surface spécifique intermédiaire ($223 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), traduisant une perturbation modérée de la structure mésoporeuse de la silice. Ce comportement est comparable à celui rapporté dans des composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ à faible contenu en titane, où les structures mésoporeuses ordonnées de la silice sont altérées, menant à des réseaux poreux hétérogènes avec goulots de pores

typiques d'un comportement H2 [54]. La présence d'un seuil de capillarité retardé, couplée à un déséquilibre entre adsorption et désorption, peut indiquer des effets d'enchevêtrement ou de cloisonnement des pores, caractéristiques des structures désordonnées à connectivité variable [55].

Le **Tableau III.2** regroupe les propriétés texturales des matériaux obtenus par adsorption d'azote.

Tableau III.2. Propriétés texturales des matériaux

Matériaux	S _{BET} (m ² /g)	V (cm ³ /g)	D (nm)
SiO ₂	596	0,29	4
Al ₂ O ₃	286	0,52	6
TiO ₂	119	0,48	15
20 % AlSi	354	0,24	5
50 % AlSi	73	0,23	13
10 % TiSi	223	0,34	7

Dans l'ensemble, les matériaux mixtes ne se contentent pas d'exhiber des propriétés intermédiaires entre leurs constituants : ils traduisent aussi l'émergence de nouvelles porosités, gouvernées par des effets de synergie ou de compétition lors de la formation de la texture. Ces résultats confirment que la surface spécifique BET ne dépend pas uniquement du volume poreux, mais résulte principalement de la taille des pores, de leur régularité géométrique et de la connectivité du réseau poreux. La modulation de la composition chimique apparaît ainsi comme un levier efficace pour ajuster finement la texture et la surface accessible des matériaux, paramètres déterminants pour les applications en adsorption et en catalyse hétérogène [56].

Après la caractérisation texturale par adsorption–désorption d'azote, il est indispensable d'examiner la chimie de surface des matériaux. En effet, la porosité seule ne permet pas d'expliquer les interactions moléculaires, qui dépendent étroitement de la nature des groupements fonctionnels exposés. Dans cette optique, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) constitue une technique complémentaire, permettant d'identifier les hydroxyles et silanols de surface ainsi que leur réactivité. L'association des deux approches offre ainsi une vision intégrée, reliant architecture poreuse et composition chimique de surface.

1.4. Analyse spectroscopique IRTF

L'analyse IRTF des matériaux simples (**figure III.8**) SiO_2 , Al_2O_3 , et TiO_2 révèle plusieurs bandes caractéristiques correspondant aux différentes vibrations moléculaires associées à chaque composant.

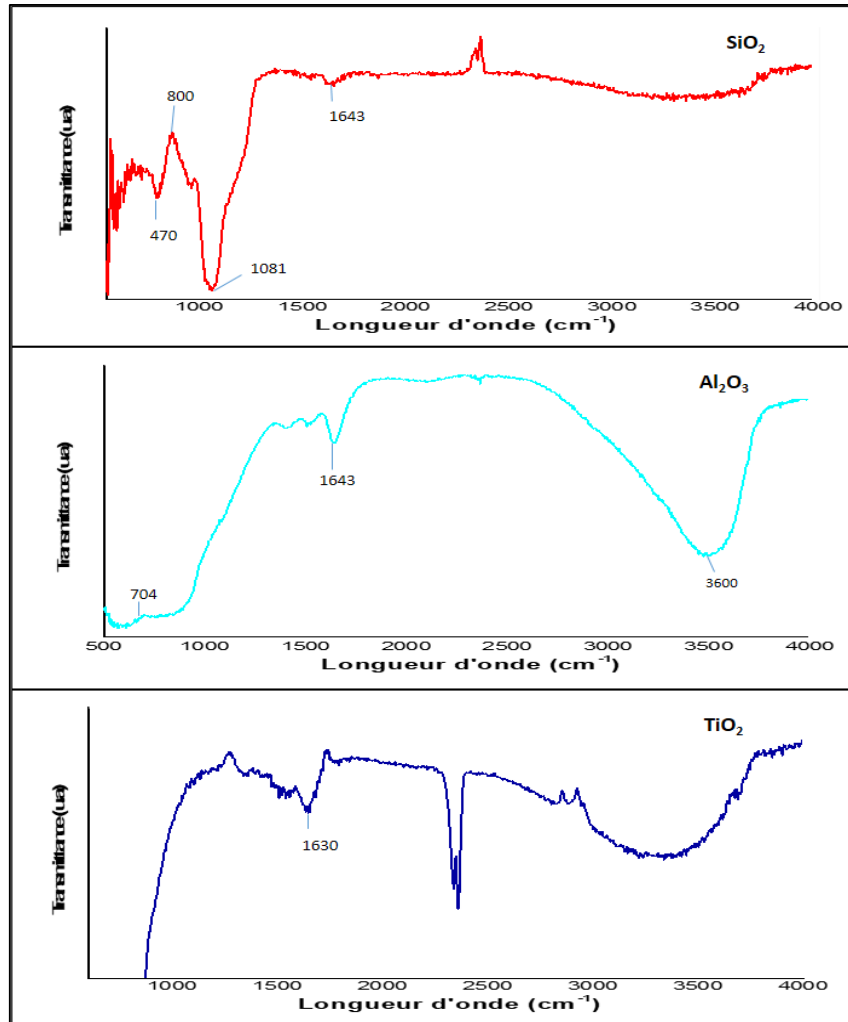


Figure III.8. Spectres IRTF des oxydes simples

❖ SiO_2

L'analyse IRTF du SiO_2 amorphe met en évidence les bandes caractéristiques de ce matériau : une large absorption entre 3000 et 3600 cm^{-1} , associée aux vibrations d'élongation des groupes silanols ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) et de l'eau adsorbée [2, 3], ainsi qu'une bande à 1643 cm^{-1} attribuée à la vibration de flexion δ ($\text{H}-\text{O}-\text{H}$) de l'eau [57]. Le signal intense à 1081 cm^{-1} correspond à l'élongation asymétrique $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, complété par la bande à 800 cm^{-1} (élongation symétrique) et à 470 cm^{-1} (déformation $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$), confirmant la structure amorphe révélée par

la DRX [1, 58]. Ces résultats concordent avec l'ATG–HDSC, qui a montré une forte teneur en eau physisorbée et structurale (pertes cumulées de près de 23 %), en grande partie éliminée par désorption réversible à basse température puis par condensation progressive des $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ [1]. La présence conjointe de groupes silanols de surface et de molécules d'eau piégées traduit une forte affinité de la silice amorphe pour les composés polaires [3, 59], suggérant un caractère nettement hydrophile. On peut ainsi prévoir une adsorption réversible des molécules polaires comme l'eau, mais une faible affinité pour les molécules apolaires (ex. hydrocarbures aromatiques), lesquelles interagiront très faiblement et seront facilement désorbées [59, 60].

❖ Al_2O_3

L'analyse IRTF de l'alumine met en évidence les bandes typiques des hydroxyles de surface et de l'eau physisorbée. La large absorption entre $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux vibrations d'élongation $\nu(\text{OH})$ des $\equiv\text{Al}-\text{OH}$ et des molécules d'eau adsorbées [7], tandis que la bande à $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ correspond à la flexion $\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$ de l'eau interstitielle [9]. Dans la région des basses fréquences, les signaux situés entre $600\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ sont liés aux vibrations $\text{Al}-\text{O}$ et aux modes de déformation $\text{Al}-\text{O}-\text{H}$ caractéristiques des phases transitionnelles de l'alumine ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, boehmite) [8]. Ces résultats confirment la forte densité de groupes hydroxyles de surface et de sites Lewis/Brønsted [12, 61], responsables de l'interaction préférentielle avec des molécules polaires comme l'eau, par opposition aux composés apolaires adsorbés plus faiblement [62].

❖ TiO_2

L'analyse du TiO_2 met en évidence une large absorption entre 3200 et 3600 cm^{-1} , attribuée aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyles de surface ($\equiv\text{Ti}-\text{OH}$) et de l'eau physisorbée [12, 63], ainsi qu'une bande à 1635 cm^{-1} correspondant à la flexion $\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$ des molécules d'eau [64]. La région basse fréquence est dominée par une bande élargie caractéristique des vibrations $\text{Ti}-\text{O}$ et $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$, confirmant la structure octaédrique du réseau [15]. L'ATG–HDSC a montré une perte de masse notable ($\approx 25\%$) entre 25 et $350\text{ }^\circ\text{C}$, liée à la désorption de l'eau et des hydroxyles de surface [1], tandis que la DRX a confirmé la présence de la phase anatase et sa transformation progressive en rutile au-delà de $600\text{ }^\circ\text{C}$ [18]. L'ensemble de ces résultats traduit le caractère nettement hydrophile du TiO_2 , marqué par une forte affinité vis-à-vis des composés polaires comme l'eau, mais une interaction faible et réversible avec les molécules apolaires [12, 59].

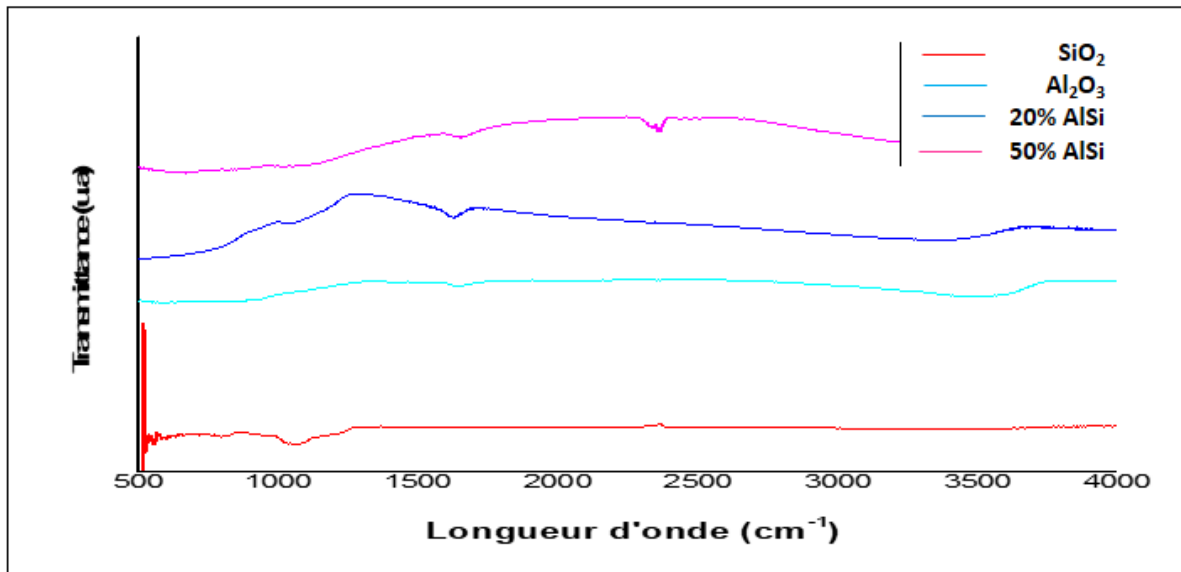


Figure III.9. Spectres IRTF des oxydes à bas de Si et de Al

❖ 20 % ; 50 % AlSi

Les spectres IR des matériaux AlSi (**figure III.9**) mettent en évidence la disparition des bandes caractéristiques de l'alumine et la modification des vibrations du réseau silicaté, traduisant la formation de liaisons Si–O–Al à 950 cm^{-1} [30]. Cette évolution confirme l'incorporation de l'aluminium dans la matrice silicatée, ce qui engendre un désordre structural accru, en accord avec les données DRX montrant un halo amorphe élargi et décalé vers les faibles angles [28, 29]. Sur le plan textural, l'effet de cette incorporation se traduit par une réduction marquée de la surface spécifique et une augmentation de la taille moyenne des pores, en cohérence avec une densification du réseau [65].

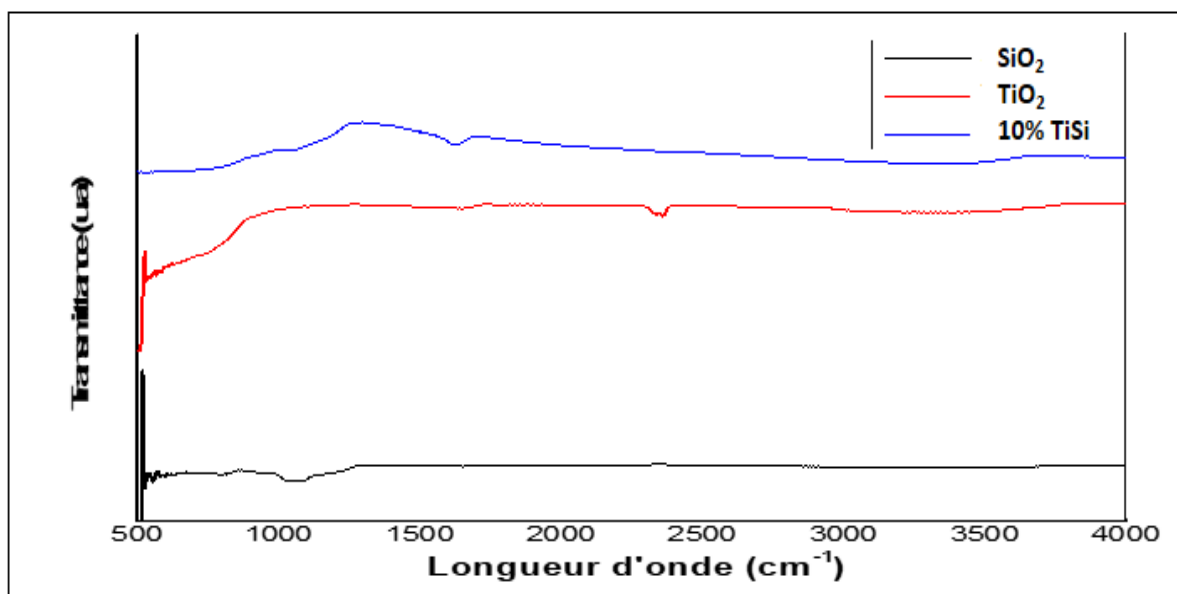


Figure III.10. Spectres IRTF des oxydes à base de Ti et de Si

❖ 10 % TiSi

Le spectre IR du matériau mixte 10 % TiSi (**figure III.10**) met en évidence une modification des vibrations du réseau par rapport aux oxydes simples. L'élargissement de la bande 1200–1000 cm^{-1} et l'apparition d'une épaulement vers 950–970 cm^{-1} traduisent la formation de liaisons Si–O–Ti, confirmant l'incorporation du titane dans la matrice silicatée [1, 12]. Par ailleurs, la persistance des contributions Ti–O et Ti–O–Ti à basse fréquence, ainsi que la large absorption OH entre 3200 et 3600 cm^{-1} , indiquent une surface mixte associant silanols résiduels et sites Ti^{4+} . Ces évolutions suggèrent une hydrophilie intermédiaire entre celle de la silice et du TiO_2 , en cohérence avec la nature hybride du matériau [3, 59].

Après l'identification des fonctions de surface par spectroscopie infrarouge, il est essentiel d'évaluer leur rôle dans les propriétés acides des matériaux. En effet, la simple mise en évidence des hydroxyles et des liaisons M–O–M ne suffit pas à caractériser leur capacité à interagir avec des molécules sondes. Dans cette optique, l'adsorption de la pyridine couplée à l'IRTF constitue une méthode particulièrement pertinente, permettant de distinguer les sites de Brønsted des sites de Lewis et de quantifier leur proportion relative. L'association de ces deux approches offre ainsi une compréhension plus fine, reliant nature des groupements de surface et distribution des sites acides.

1.5. Mesure de l'acidité par adsorption de pyridine suivie par IRTF

Outre la structure poreuse, la nature et la force des sites acides présents à la surface des matériaux jouent un rôle crucial dans leurs interactions avec les molécules polaires. L'hydrophilie peut en effet être amplifiée par la présence de sites acides de type Brønsted ou Lewis, capables de former des liaisons fortes avec les groupes fonctionnels des adsorbats. La spectroscopie IRTF de la pyridine adsorbée permet d'explorer cette dimension acido-basique.

Les spectres présentés dans la **figure III.11** sont ceux obtenus après soustraction du spectre référence. De 25 °C à 100 °C, les spectres ne montrent que la pyridine physisorbée. La température de chimisorption de la pyridine étant à 150°C, ce n'est qu'à partir des spectres de cette température qu'on peut quantifier les sites acides comme montré dans le **tableau III.3**.

Pour la silice SiO_2 , la mesure révèle deux bandes centrées à 1445 et 1559 cm^{-1} , attribuées à l'adsorption de la pyridine par liaison hydrogène sur la surface de l'oxyde. En augmentant la température, ces bandes s'atténuent progressivement, indiquant une désorption thermique de la pyridine. Cela suggère que l'acidité de la silice est insuffisante pour permettre la protonation de la pyridine sur les sites acides de Brønsted ou une coordination efficace avec les sites de Lewis. Ces résultats sont en accord avec le travail de Wachs *et al.*, [66]

Pour l'alumine, la mesure met en évidence trois bandes à 1455, 1490 et 1623 cm^{-1} , correspondant aux modes vibrationnels 19b, 19a et 8a, respectivement, et associés aux sites acides de type Lewis. Ces observations concordent avec les données rapportées dans la littérature [9, 67].

Pour le dioxyde de titane, le matériau ne présente également que des sites acides de type Lewis. Les spectres révèlent notamment un décalage de la bande vers 1600 cm^{-1} , indiquant la coordination de la pyridine.

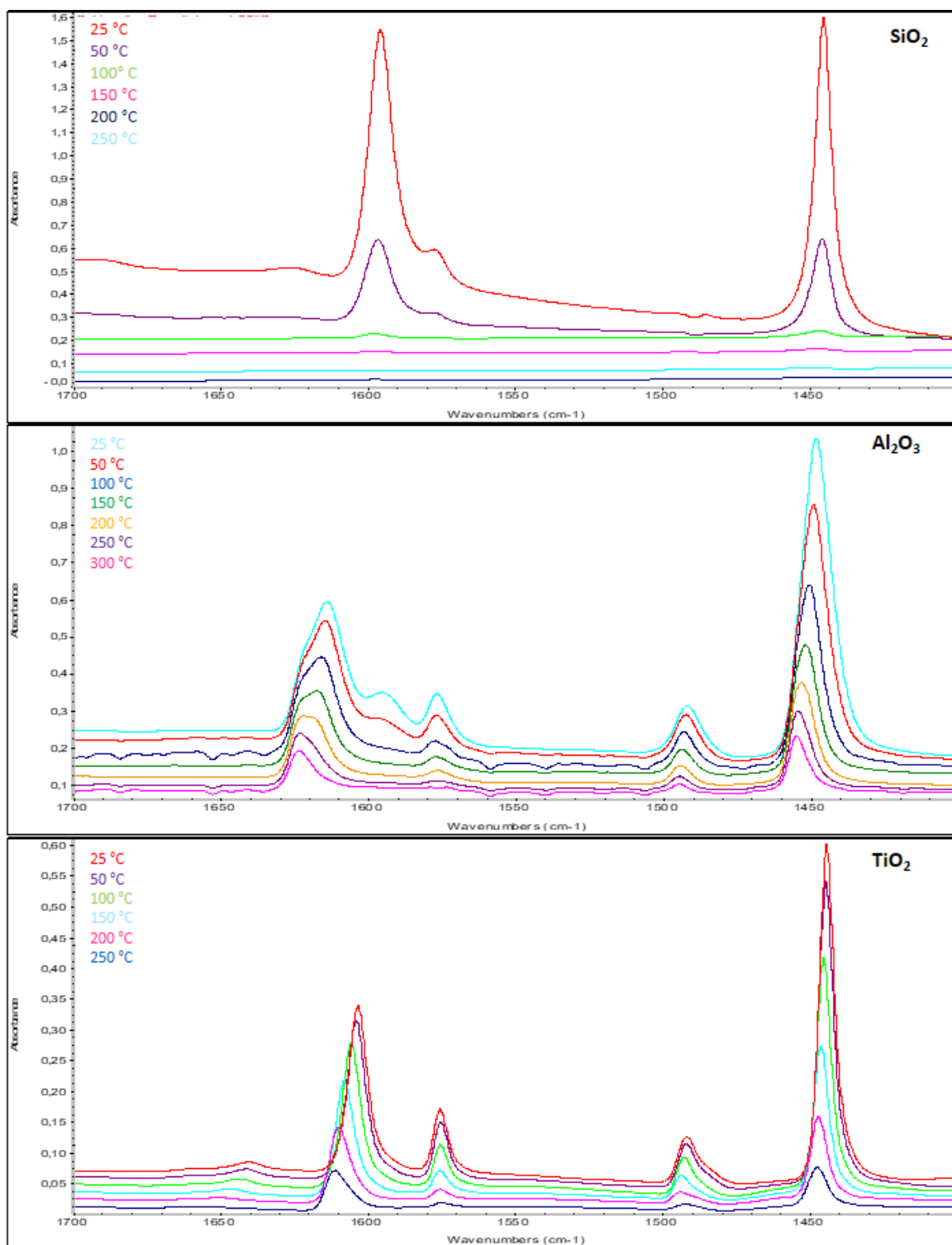


Figure III.11. Spectres IRTF in situ de l'adsorption de la pyridine pour les oxydes simples à différentes températures d'évacuation.

L'étude qualitative de l'acidité repose sur l'évaluation de la force des sites acides par analyse de leur stabilité thermique, en augmentant progressivement la température d'évacuation jusqu'à 250 °C. À des températures plus basses, comme 150 °C, le nombre total de sites acides

est mesuré, tandis qu'à 250 °C, seuls les sites acides forts, capables de retenir la pyridine malgré une température plus élevée, sont quantifiés en prenant compte du coefficient d'absorption de la pyridine ($\epsilon=2,22 \mu\text{mol/g}$ pour les sites acides de Lewis et $\epsilon=1,67 \mu\text{mol/g}$ pour les sites acides de Brønsted). Cette approche permet de distinguer les sites acides en fonction de leur force, et les résultats obtenus sont récapitulés dans le **tableau III.3**.

Tableau III.3. Quantification des sites acides à 150 et 250 °C

Oxyde	Nombre de sites de Lewis ($\mu\text{mol/g}$)		Nombre de sites de Brønsted ($\mu\text{mol/g}$)	
	150°C	250°C	150°C	250°C
SiO₂	/	/	/	/
Al₂O₃	323	161	10,3	9
TiO₂	196	63	/	/

Les résultats mettent en évidence des différences marquées dans la nature et la force des sites acides des oxydes étudiés, évaluées après évacuation à 150 et 250 °C. À 150 °C, l'alumine présente une quantité notable de sites acides, majoritairement de Lewis (323 $\mu\text{mol/g}$), accompagnés d'une faible proportion de sites de Brønsted (10,3 $\mu\text{mol/g}$). Le dioxyde de titane possède exclusivement des sites de Lewis (196 $\mu\text{mol/g}$), tandis que la silice ne présente ni sites de Lewis ni sites de Brønsted détectables, confirmant son caractère neutre vis-à-vis de la pyridine. Après évacuation à 250 °C, seuls les sites acides les plus forts, capables de retenir la pyridine, demeurent observables. L'alumine conserve ainsi une proportion importante de ses sites de Lewis (161 $\mu\text{mol/g}$) ainsi que la quasi-totalité de ses faibles sites de Brønsted (9 $\mu\text{mol/g}$), traduisant la présence de sites acides particulièrement stables. À l'inverse, le dioxyde de titane subit une diminution beaucoup plus marquée de ses sites de Lewis (63 $\mu\text{mol/g}$), révélant une acidité de force intermédiaire. Ces résultats permettent d'établir une hiérarchie de l'acidité des matériaux étudiés, où l'alumine apparaît comme l'oxyde le plus acide, avec une prédominance de sites de Lewis et une faible contribution de sites de Brønsted, suivie du dioxyde de titane, tandis que la silice présente une surface essentiellement neutre dans les conditions expérimentales considérées.

2. Conclusion

Les différentes caractérisations ont mis en évidence le rôle déterminant de la composition sur la structure, la texture et la chimie de surface des matériaux. Les analyses thermiques et DRX ont révélé l'évolution de l'ordre structural et la stabilité des phases, tandis que l'adsorption d'azote a montré l'impact de l'incorporation d'hétéroatomes sur la porosité.

L'IRTF et la pyridine adsorbée ont confirmé la diversité des groupements et la distribution des sites acides. Ces résultats démontrent que la stabilité, la porosité et l'acidité sont des paramètres étroitement liés, conditionnant directement les interactions avec les molécules adsorbées et constituant une base essentielle pour l'étude des mécanismes d'adsorption présentés dans les chapitres suivants.

Références

- [1] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing, Gulf Professional Publishing 1990.
- [2] R.K. Iler, The chemistry of silica, Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry, 866 (1979).
- [3] L. Zhuravlev, The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 173 (2000) 1-38.
- [4] A.S. D'Souza, C.G. Pantano, Hydroxylation and dehydroxylation behavior of silica glass fracture surfaces, Journal of the American Ceramic Society, 85 (2002) 1499-1504.
- [5] S. Vecchio Cipriotti, R. Tuffi, A. Dell'Era, F. Dal Poggetto, F. Bollino, Thermal behavior and structural study of SiO₂/Poly (ϵ -caprolactone) hybrids synthesized via sol-gel method, Materials, 11 (2018) 275.
- [6] H. Vrabel, K.J. Ciuffi, G.P. Ricci, F.S. Nunes, S. Nakagaki, Highly selective catalytic epoxidation of cyclohexene and cyclooctene with t-butyl hydroperoxide by molybdenum (VI) compounds heterogenized in silica produced by the sol-gel process, Applied Catalysis A: General, 368 (2009) 139-145.
- [7] D.F. Niero, O.R.K. Montedo, A.M. Bernardin, Synthesis and characterization of nano α -alumina by an inorganic sol-gel method, Materials Science and Engineering: B, 280 (2022) 115690.
- [8] M. Fernandez-Garcia, A. Martinez-Arias, J. Hanson, J. Rodriguez, Nanostructured oxides in chemistry: characterization and properties, Chemical Reviews, 104 (2004) 4063-4104.
- [9] G. Busca, The surface acidity of solid oxides and its characterization by IR spectroscopic methods. An attempt at systematization, Physical Chemistry Chemical Physics, 1 (1999) 723-736.
- [10] K. Wefers, C. Misra, Oxides and hydroxides of aluminum. alcoa technical paper No. 19, Alum. Co. Am, 92 (1987).
- [11] H. Knözinger, P. Ratnasamy, Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites, Catalysis Reviews Science and Engineering, 17 (1978) 31-70.
- [12] G. Busca, Structural, surface, and catalytic properties of aluminas, Advances in catalysis, Elsevier 2014, pp. 319-404.
- [13] M. Nguefack, A.F. Popa, S. Rossignol, C. Kappenstein, Preparation of alumina through a sol-gel process. Synthesis, characterization, thermal evolution and model of intermediate boehmite, Physical Chemistry Chemical Physics, 5 (2003) 4279-4289.
- [14] L.L. Hench, J.K. West, The sol-gel process, Chemical Reviews, 90 (1990) 33-72.
- [15] P. Allende, A. Orera, M.Á. Laguna-Bercero, M.L. Valenzuela, C. Díaz, L. Barrientos, Insights of the formation mechanism of nanostructured titanium oxide polymorphs from different macromolecular metal-complex precursors, Heliyon, 7 (2021) e07684.
- [16] D. Švadlák, J. Šhánělová, J. Málek, L.A. Pérez-Maqueda, J.M. Criado, T. Mitsuhashi, Nanocrystallization of anatase in amorphous TiO₂, Thermochimica acta, 414 (2004) 137-143.
- [17] N. Wetchakun, S. Phanichphant, Effect of temperature on the degree of anatase-rutile transformation in titanium dioxide nanoparticles synthesized by the modified sol-gel method, Current Applied Physics, 8 (2008) 343-346.
- [18] C. Byrne, R. Fagan, S. Hinder, D.E. McCormack, S.C. Pillai, New approach of modifying the anatase to rutile transition temperature in TiO₂ photocatalysts, RSC advances, 6 (2016) 95232-95238.
- [19] B. Louis, N. Krins, M. Faustini, D. Grosso, Understanding crystallization of anatase into binary SiO₂/TiO₂ sol-gel optical thin films: An in situ thermal ellipsometry analysis, The Journal of Physical Chemistry C, 115 (2011) 3115-3122.

- [20] M.G. Kim, J.M. Kang, J.E. Lee, K.S. Kim, K.H. Kim, M. Cho, S.G. Lee, Effects of Calcination Temperature on the Phase Composition, Photocatalytic Degradation, and Virucidal Activities of TiO₂ Nanoparticles, *ACS Omega*, 6 (2021) 10668-10678.
- [21] M. Catauro, E. Tranquillo, R. Risoluti, S. Vecchio Ciprioti, Sol-Gel Synthesis, Spectroscopic and Thermal Behavior Study of SiO₂/PEG Composites Containing Different Amount of Chlorogenic Acid, *Polymers*, 10 (2018) 682.
- [22] M. Catauro, I. Blanco, R.J. Clarke, M. Fiorentino, A. D'Angelo, G. Raffaini, Sol-Gel Synthesis, Thermal Characterization, Surface Interactions, and Release Kinetics of Silica/Drug Hybrid System, *Macromolecular Symposia*, Wiley Online Library, 2022, pp. 2100262.
- [23] Y. Wu, X. Wang, L. Liu, Z. Zhang, J. Shen, Alumina-Doped Silica Aerogels for High-Temperature Thermal Insulation, *Gels*, 7 (2021) 122.
- [24] A. Sclafani, J. Herrmann, Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of titania in pure liquid organic phases and in aqueous solutions, *The Journal of Physical Chemistry*, 100 (1996) 13655-13661.
- [25] B.M. Reddy, P. Lakshmanan, A. Khan, Investigation of surface structures of dispersed V₂O₅ on CeO₂-SiO₂, CeO₂-TiO₂, and CeO₂-ZrO₂ mixed oxides by XRD, Raman, and XPS techniques, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 16855-16863.
- [26] A. Khazaei, S. Nazari, G. Karimi, E. Ghaderi, K. Mansouri Moradian, Z. Bagherpor, Synthesis and characterization of γ -alumina porous nanoparticles from sodium aluminate liquor with two different surfactants, *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12 (2016) 207-214.
- [27] H.M. Yang, S.-J. Park, Influence of mesopore distribution on photocatalytic behaviors of anatase TiO₂ spherical nanostructures, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 41 (2016) 33-39.
- [28] V. Petkov, S. Billinge, S. Shastri, B. Himmel, Polyhedral units and network connectivity in calcium aluminosilicate glasses from high-energy X-ray diffraction, *Physical Review Letters*, 85 (2000) 3436.
- [29] J. Provis, P. Duxson, G. Lukey, J. Van Deventer, Statistical Thermodynamic Model for Si/Al Ordering in Amorphous Aluminosilicates, *Chemistry of Materials - CHEM MATER*, 17 (2005).
- [30] F.A. Dar, A.H. Sofi, M.A. Shah, Boehmite (AlOOH) nanostrips and their growth mechanism, *International Nano Letters*, 5 (2015) 67-70.
- [31] A. Takagaki, J.C. Jung, S. Hayashi, Solid Lewis acidity of boehmite γ -AlO(OH) and its catalytic activity for transformation of sugars in water, *RSC advances*, 4 (2014) 43785-43791.
- [32] B. Dragoi, E. Dumitriu, C. Guimon, A. Auroux, Acidic and adsorptive properties of SBA-15 modified by aluminum incorporation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 121 (2009) 7-17.
- [33] R.M. Almeida, E.E. Christensen, Crystallization Behavior of SiO₂-TiO₂ Sol-Gel Thin Films, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 8 (1997) 409-413.
- [34] T. Kogure, T. Umezawa, Y. Kotani, A. Matsuda, M. Tatsumisago, T. Minami, Crystallization of TiO₂ in Sol-Gel Derived SiO₂-TiO₂ System: Formation of TiO₂(B) Nanocrystallites, *MRS Proceedings*, 580 (1999) 213.
- [35] B. Lebeau, F. Jonas, L. Michelin, J.-L. Blin, Soft-templated mesostructured TiO₂-SiO₂ composites with high thermal stability, *Microporous and Mesoporous Materials*, 364 (2024) 112851.
- [36] A. Vidler, O. Buzzi, S. Fityus, A Simple Water Retention Model Based on Grain Size Distribution, *Applied Sciences*, 11 (2021) 9452.
- [37] G. Rother, A.G. Stack, S. Gautam, T. Liu, D.R. Cole, A. Busch, Water Uptake by Silica Nanopores: Impacts of Surface Hydrophilicity and Pore Size, *The Journal of Physical Chemistry C*, 124 (2020) 15188-15194.

- [38] J. Alcañiz-Monge, M. Pérez-Cadenas, D. Lozano-Castello, Influence of pore size distribution on water adsorption on silica gels, *Journal of Porous Materials*, 17 (2010) 409-416.
- [39] P. Suresh Kumar, L. Korving, K.J. Keesman, M.C.M. van Loosdrecht, G.-J. Witkamp, Effect of pore size distribution and particle size of porous metal oxides on phosphate adsorption capacity and kinetics, *Chemical Engineering Journal*, 358 (2019) 160-169.
- [40] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American chemical society*, 60 (1938) 309-319.
- [41] M. Thommes, Physical adsorption characterization of nanoporous materials, *Chemie Ingenieur Technik*, 82 (2010) 1059-1073.
- [42] S. Fu, Q. Fang, A. Li, Z. Li, J. Han, X. Dang, W. Han, Accurate characterization of full pore size distribution of tight sandstones by low-temperature nitrogen gas adsorption and high-pressure mercury intrusion combination method, *Energy Science & Engineering*, 9 (2021) 80-100.
- [43] F.J. Sotomayor, K.A. Cychosz, M. Thommes, Characterization of micro/mesoporous materials by physisorption: concepts and case studies, *Acc. Mater. Surf. Res*, 3 (2018) 34-50.
- [44] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 87 (2015) 1051-1069.
- [45] G. Pirngruber, Physisorption and pore size analysis, *Characterization of porous solids-characterization of catalysts and surfaces*. Institut Francais du Petrole, (2016).
- [46] K.S. Sing, R.T. Williams, Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials, *Adsorption Science & Technology*, 22 (2004) 773-782.
- [47] N.B. Nayak, B.B. Nayak, Temperature-mediated phase transformation, pore geometry and pore hysteresis transformation of borohydride derived in-born porous zirconium hydroxide nanopowders, *Scientific Reports*, 6 (2016) 26404.
- [48] S. Seifi, D. Levacher, A. Razakamanantsoa, N. Sebaibi, Microstructure of Dry Mortars without Cement: Specific Surface Area, Pore Size and Volume Distribution Analysis, *Applied Sciences*, 13 (2023) 5616.
- [49] E. Barsotti, S.P. Tan, M. Piri, J.-H. Chen, Capillary-condensation hysteresis in naturally-occurring nanoporous media, *Fuel*, 263 (2020) 116441.
- [50] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K. Sing, *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*, Academic press 2013.
- [51] X.H. Vu, R. Eckelt, U. Armbruster, A. Martin, High-Temperature Synthesis of Ordered Mesoporous Aluminosilicates from ZSM-5 Nanoseeds with Improved Acidic Properties, *Nanomaterials*, 4 (2014) 712-725.
- [52] J. Gajardo, J. Colmenares-Zerpa, A.F. Peixoto, D.S.A. Silva, J. Silva, F. Gispert-Guirado, J. Llorca, E.A. Urquieta-Gonzalez, J.B.O. Santos, J. Szanyi, Revealing the effects of high Al loading incorporation in the SBA-15 silica mesoporous material, *Journal of Porous Materials*, 30 (2023) 1687-1707.
- [53] M.S.M.d. Oliveira, L. Bieseki, A.E.V.d. Alencar, T.P. Braga, S.B.C. Pergher, Incorporating aluminum into the structure of SBA-15 by adjusting the pH and adding NaF, *Materials Research*, 22 (2019) e20180657.
- [54] M. Filip, E.M. Anghel, V. Rednic, F. Papa, S. Somacescu, C. Munteanu, N. Aldea, J. Zhang, V. Parvulescu, Variation in Metal-Support Interaction with TiO₂ Loading and Synthesis Conditions for Pt-Ti/SBA-15 Active Catalysts in Methane Combustion, *Nanomaterials*, 13 (2023) 1647.
- [55] V.P. Barba, B. Selvaratnam, P. Thangarasu, R.T. Koodali, How porous periodicity of mesoporous materials like TiO₂-SBA-15-10 encourages photocatalytic degradation of

- rhodamine B: a comparative study with aperiodic TiO₂-SiO₂-aerogel-10, *Journal of Nanoparticle Research*, 23 (2021) 32.
- [56] A. Corma, From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis, *Chemical Reviews*, 97 (1997) 2373-2420.
- [57] L. Zhuravlev, V. Potapov, Density of silanol groups on the surface of silica precipitated from a hydrothermal solution, *Russian journal of physical chemistry*, 80 (2006) 1119-1128.
- [58] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*, John Wiley & Sons 2004.
- [59] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, surface area and porosity*, Academic press, London, 1982.
- [60] A. Legrand, H. Hommel, A. Tuel, A. Vidal, H. Balard, E. Papirer, P. Levitz, M. Czernichowski, R. Erre, H. Van Damme, Hydroxyls of silica powders, *Advances in Colloid and Interface Science*, 33 (1990) 91-330.
- [61] C. Morterra, G. Magnacca, A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species, *Catalysis Today*, 27 (1996) 497-532.
- [62] J. Blomqvist, P. Salo, Adsorption of benzene, phenol, propane and carbonic acid molecules on oxidized Al (111) and α -Al₂O₃ (0001) surfaces: a first-principles study, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21 (2009) 225001.
- [63] H.C. Vasconcelos, M. Meirelles, R. Özmenteş, A. Korkut, *Vacuum Ultraviolet Spectroscopic Analysis of Structural Phases in TiO₂ Sol-Gel Thin Films*, *Coatings*, 15 (2024) 19.
- [64] M.B.K. Suhan, M.K. Bahar, M.S. Islam, Ce-doped nano-Fe-TiO₂ composites for photocatalytic degradation of naphthol blue black in aqueous medium, *RSC Adv.*, 15 (2025) 25322-25336. doi: 25310.21039/d25325ra02583d. eCollection 22025 Jul 25315.
- [65] X. Krokidis, P. Raybaud, A.-E. Gobichon, B. Rebours, P. Euzen, H. Toulhoat, Theoretical study of the dehydration process of boehmite to γ -alumina, *The Journal of Physical Chemistry B*, 105 (2001) 5121-5130.
- [66] I.E. Wachs, B.M. Weckhuysen, Structure and reactivity of surface vanadium oxide species on oxide supports, *Applied Catalysis A: General*, 157 (1997) 67-90.
- [67] W. Wu, E. Weitz, Modification of acid sites in ZSM-5 by ion-exchange: An in-situ FTIR study, *Applied surface science*, 316 (2014) 405-415.

Résultats et discussions

Introduction

Ce chapitre a pour objectif d'étudier l'adsorption de l'eau et du toluène sur les matériaux préparés. Ces deux composés ont été choisis en raison de leurs propriétés opposées: l'eau est une molécule polaire capable de former des liaisons hydrogène, tandis que le toluène est un composé apolaire aromatique, représentatif des espèces organiques hydrophobes. Leur comportement vis-à-vis des surfaces permet ainsi d'évaluer la nature des interactions actives (hydrophiles vs hydrophobes).

Le chapitre se divise en deux volets principaux :

- Le premier volet concerne l'adsorption des composés en conditions pures. Il s'appuie sur des mesures infrarouges (IRTF) permettant de suivre l'adsorption en fonction de la pression, de tracer les isothermes expérimentaux, et de les modéliser à l'aide de quatre modèles théoriques.
- Le deuxième volet traite de l'adsorption compétitive eau/toluène, afin d'évaluer l'impact de la co-présence des deux molécules sur les quantités adsorbées. Deux approches de modélisation sont considérées : le modèle de Langmuir généralisé et l'approche IAST.

L'ensemble des matériaux est étudié dans les deux cas : oxydes simples (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2) et oxydes mixtes (20 % AlSi , 50 % AlSi , 10 % TiSi), dans le but de comparer l'influence de la composition et des propriétés de surface sur les phénomènes d'adsorption.

**Volet 1 : Adsorption
des corps purs**

1. Adsorption de l'eau pure

L'étude de l'adsorption de l'eau sur les matériaux poreux constitue une étape essentielle pour évaluer leur caractère hydrophile ou hydrophobe, la nature de leurs sites de surface, ainsi que leur aptitude à interagir avec des molécules polaires. En effet, l'eau est souvent utilisée comme sonde pour caractériser la polarité de surfaces poreuses et détecter la présence de sites de surface actifs (groupe fonctionnels, acidité) [1, 2].

Dans cette section, l'adsorption de l'eau a été étudiée dans des conditions contrôlées en phase vapeur, en combinant une approche spectroscopique (IRTF in situ) à une analyse semi-quantitative par intégration des bandes caractéristiques de l'eau adsorbée selon différents modèles théoriques. L'utilisation de la spectroscopie IRTF in situ pour suivre l'adsorption de l'eau est une méthode bien établie, permettant d'identifier les modes vibratoires liés à l'eau adsorbée et leur évolution selon la couverture ou la nature de la surface [3, 4]. Cette double lecture permet de renseigner à la fois la qualité des interactions établies (liaisons hydrogène, ancrage sur sites acides...) et la quantité relative d'eau retenue [2].

L'ensemble des matériaux oxydes simples et oxydes mixtes a ainsi été examiné afin de mettre en évidence l'effet de la composition chimique, de la texture poreuse et de la nature des sites actifs sur les mécanismes d'interaction avec la molécule d'eau [1].

1.1. Etude des spectres IRTF

Les spectres IRTF enregistrés sous vapeur d'eau, présentent les signatures classiques de la phase adsorbée : une bande d'élongation ν_{OH} large centrée vers 3400 cm^{-1} , indicatrice de l'établissement de réseaux de liaisons hydrogène, ainsi qu'une bande de déformation δ_{HOH} autour de 1630 cm^{-1} [5]. Selon les matériaux, la région haute fréquence située entre 3700 et 3740 cm^{-1} , attribuée aux groupes silanols isolés [6], s'atténue progressivement au fur et à mesure de l'augmentation de la pression de vapeur, signe de leur participation directe à l'adsorption. Ces évolutions spectrales fournissent une lecture fine de la nature des interactions eau-surface, de leur intensité et de leur réversibilité, et constituent la base d'une comparaison directe entre les différents oxydes simples et hybrides.

Avant d'aborder l'analyse des isothermes, il est essentiel d'examiner les spectres infrarouges enregistrés lors de l'adsorption de vapeur d'eau. Les figures suivantes présentent les spectres collectés après soustraction des contributions gazeuses, sous des pressions allant de 0,1 à 15 Torr, soit une humidité relative comprise entre 0,5 et 67 % d'après l'équation

d'Antoine. Ces spectres révèlent des signatures vibratoires propres à chaque oxyde, reflet de mécanismes d'adsorption intimement liés à la nature chimique de leur surface.

a- Matériaux simples

La **figure IV.1** illustre les spectres IR des oxydes simples de l'adsorption/ désorption de l'eau.

Sur la silice, l'apparition progressive des bandes ν_{OH} et δ_{HOH} reste d'intensité modérée. L'élargissement limité de ν_{OH} et l'atténuation partielle des silanols isolés traduisent des interactions essentiellement physiques, dominées par des liaisons hydrogène faibles ou des forces de Van der Waals [7, 8]. La désorption réduit nettement ces contributions mais ne les fait pas totalement disparaître, ce qui suggère une réversibilité majoritaire, entachée d'un léger piégeage dans la porosité ou d'une interaction persistante avec des groupes $\equiv Si-OH$ faiblement accessibles [9]. L'ensemble de ces observations confirme le caractère faiblement hydrophile et peu spécifique de la surface riche en silanols.

Le comportement de l'alumine s'écarte nettement de celui de la silice. Dès les plus faibles pressions, les bandes ν_{OH} et δ_{HOH} apparaissent avec une intensité élevée, reflétant une forte affinité initiale pour l'eau. Une telle réactivité s'explique par la densité importante de sites acides de Lewis présents à la surface (323 $\mu\text{mol/g}$) et les sites de Bronsted (10 $\mu\text{mol/g}$), capables de stabiliser efficacement les molécules adsorbées [10]. À la désorption, les deux bandes diminuent mais restent nettement perceptibles, révélant un caractère hydrophile marqué et une adsorption partiellement irréversible. La surface de l'alumine se présente ainsi comme un milieu fortement polarisant, où l'eau établit des interactions localisées d'intensité significative.

Le TiO_2 adopte un profil intermédiaire. Une bande étroite proche de 3800 cm^{-1} , attribuée à des hydroxyles isolés sur des sites Ti réactifs, disparaît rapidement sous l'effet de l'humidité. Parallèlement, un domaine large entre 3200 et 3400 cm^{-1} se développe, caractéristique de réseaux de liaisons hydrogène de plus en plus structurés. La persistance d'une bande vers 2380 cm^{-1} , associée au CO_2 confiné [11], traduit la présence fréquente d'une contamination carbonée résiduelle, phénomène bien documenté dans la littérature pour le TiO_2 [12]. La désorption révèle une réversibilité majoritaire, bien que non totale, et place ce matériau parmi les surfaces modérément hydrophiles, où l'adsorption est gouvernée par quelques sites Ti^{4+} fortement polarisants mais distribués en faible proportion.

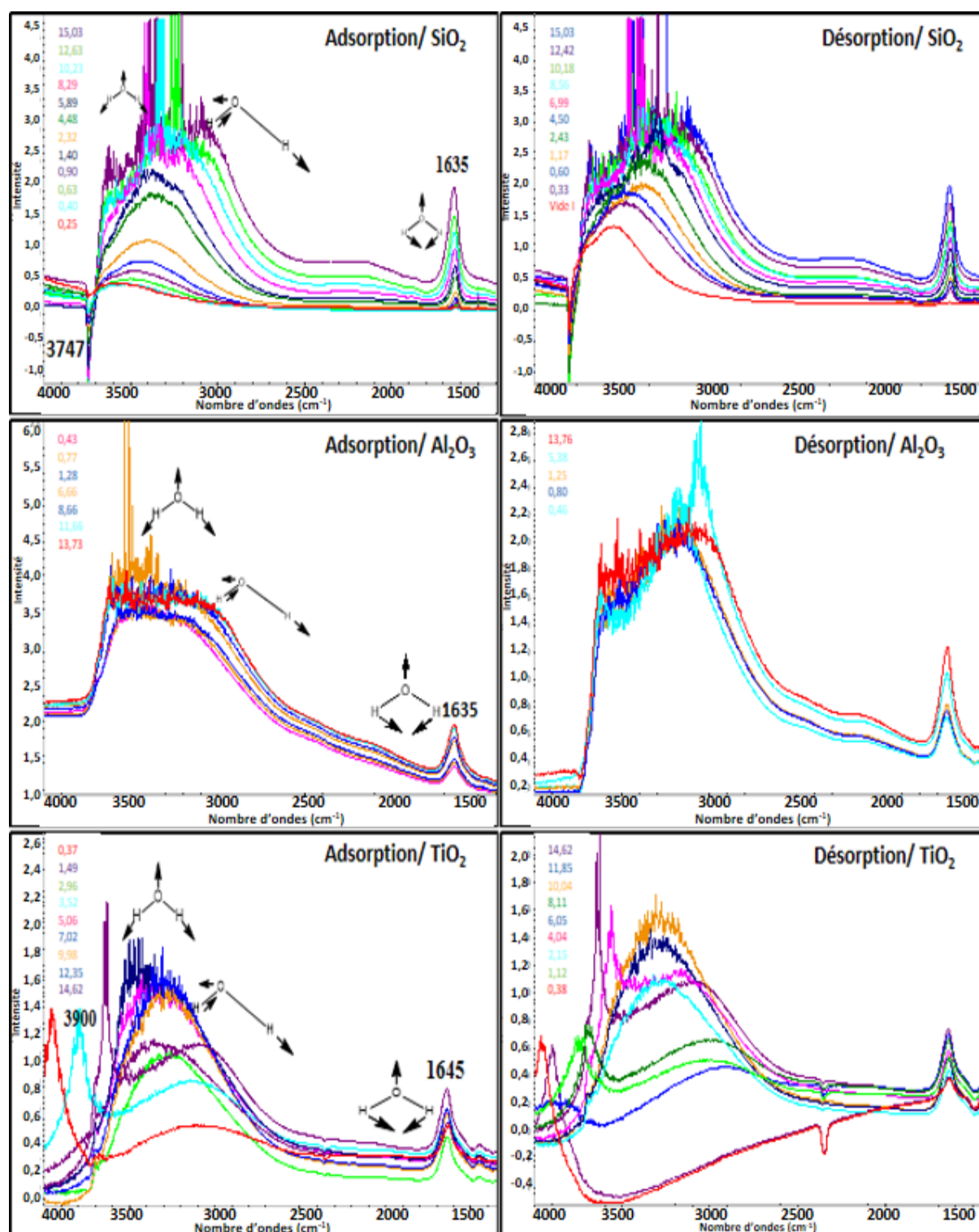


Figure IV.1. Spectres IRTF du suivi de l'adsorption/ désorption de l'eau sur les oxydes simples à différentes pressions (torr)

b- Matériaux hybrides

La **figure IV.2** montre que l'introduction d'éléments métalliques (Al, Ti) dans une matrice silicatée modifie profondément le comportement vis-à-vis de l'eau, en agissant à la fois sur la densité et la nature des sites actifs.

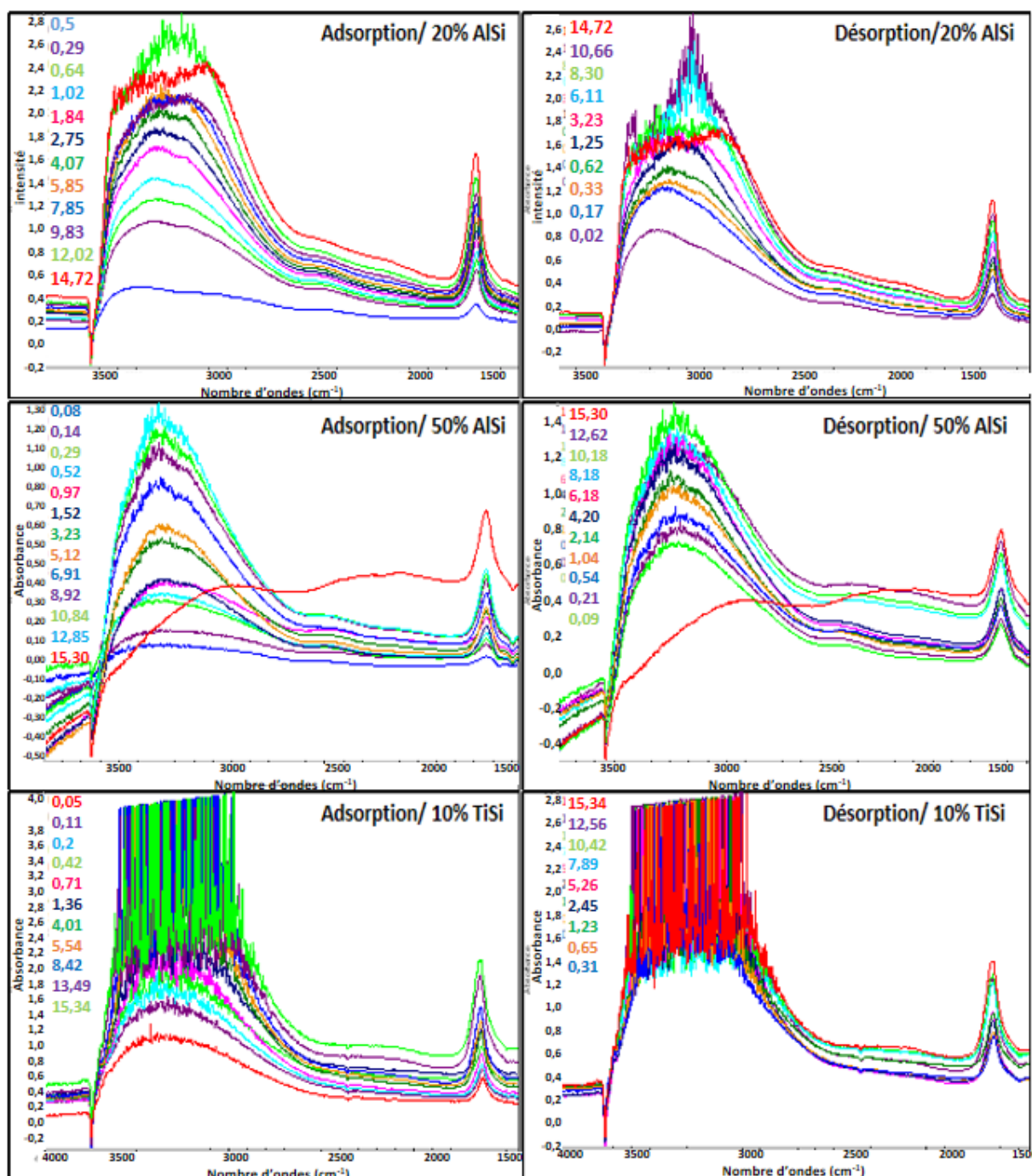


Figure IV.2. Spectres IRTF du suivi de l'adsorption/ désorption de l'eau sur les oxydes mixtes à différentes pressions (torr)

L'introduction d'hétéroatomes dans la matrice silicatée modifie sensiblement le comportement vis-à-vis de l'eau. Ainsi, le matériau 20 % AlSi présente des intensités ν_{OH} et δ_{HOH} nettement supérieures à celles de la silice, et une disparition marquée des silanols isolés. Cette évolution traduit une hydrophilie élevée, comparable à celle de l'alumine, en raison de la contribution simultanée des $\equiv Si-OH$ et des sites $Al-O-Si$ accessibles [13, 14]. La désorption reste partielle, confirmant la présence d'interactions fortes et d'un piégeage effectif d'une partie de l'eau adsorbée.

À l'inverse, le matériau 50 % AlSi développe des intensités bien plus faibles malgré une teneur en aluminium plus importante. La bande des silanols isolés demeure largement visible, et la désorption est presque complète. Ce comportement indique une hydrophilie limitée, qui suggère que l'augmentation du taux d'aluminium ne se traduit pas nécessairement par une densité accrue de sites réactifs accessibles, possiblement en raison d'effets de distribution ou d'enfouissement des sites dans la matrice [14, 15].

Le matériau 10 % TiSi présente un comportement intermédiaire entre celui du TiO_2 et celui de la silice aluminée. Les intensités des bandes caractéristiques restent modérées, mais leur évolution révèle la participation conjointe des groupes silanols et de sites $Ti-O-Si$. La désorption partielle suggère des interactions spécifiques modérément fortes, liées à la polarisation locale induite par le titane [16]. Ce matériau se situe ainsi dans une zone médiane d'hydrophilie, où l'adsorption est structurée mais ne présente pas le caractère fortement piégeant observé sur 20 % AlSi ou Al_2O_3 .

c- Comparaison générale

L'ensemble de ces observations permet d'établir une hiérarchie claire des hydrophilies révélées par IRTF : Al_2O_3 et 20 % AlSi sont les matériaux les plus réactifs, caractérisés par une adsorption intense et partiellement irréversible. Le TiO_2 et le 10 % TiSi présentent une hydrophilie intermédiaire, gouvernée par des interactions localisées sur des sites métalliques spécifiques (Ti^{4+}). Enfin, la silice et le 50 % AlSi se distinguent par une adsorption plus faible et globalement réversible, dominée par des interactions dispersives et peu spécifiques [14, 17, 18]. Cette hiérarchie confirme l'importance déterminante de la nature et de la répartition des sites de surface dans les mécanismes d'interaction eau-matériau.

1.2. Etude des isothermes d'adsorption

1.2.1. Isothermes expérimentales

Les isothermes d'adsorption de l'eau ont été obtenues par intégration de la bande de déformation δ_{HOH} centrée à 1635 cm^{-1} , retenue en raison de sa netteté et de sa robustesse pour une quantification semi-quantitative [19, 20]. L'aire intégrée dans l'intervalle $1500\text{--}1750 \text{ cm}^{-1}$ évolue proportionnellement à la quantité d'eau adsorbée, conformément à une adaptation de la loi de Beer–Lambert aux systèmes solides [21]. Cette approche ne fournit pas une mesure absolue du nombre de molécules adsorbées, l'hypothèse d'un coefficient d'extinction constant étant approximative, mais elle constitue un outil fiable pour comparer l'évolution de l'adsorption en fonction de la pression partielle et pour discriminer les comportements de surface.

L'ensemble des isothermes expérimentales (**figure IV.3**) s'organise selon trois familles de profils, correspondant à la classification de Giles [22]. Cette typologie permet d'établir un lien direct entre affinité initiale, progression de la couverture et nature des sites de surface.

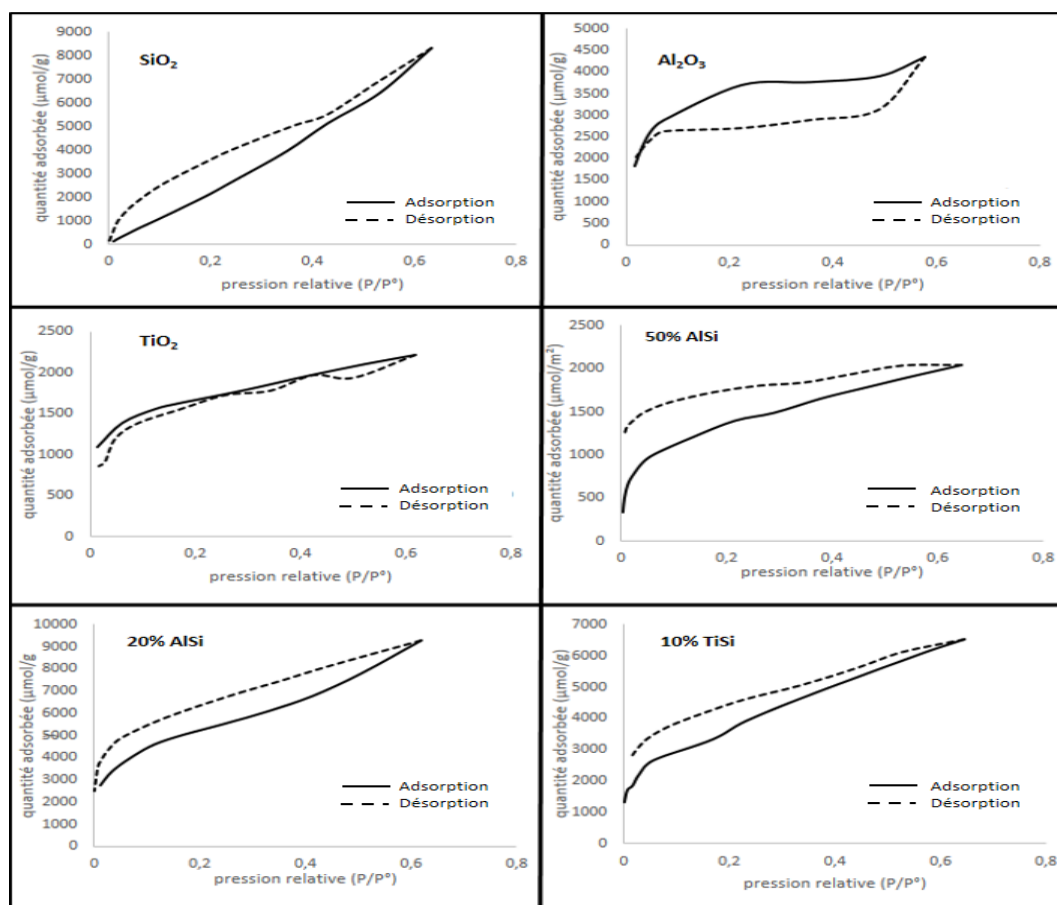


Figure IV.3. Spectres IRTF du suivi de l'adsorption/ désorption de l'eau sur les oxydes mixtes

a- Type C (Constant partition) :

La silice présente une isotherme de type C, quasi linéaire sur tout le domaine de pression. L'adsorption se développe progressivement, sans palier ni seuil marqué, ce qui reflète une affinité modérée et constante, typique d'une physisorption faible sur une surface faiblement polarisante. Le régime initial proche du comportement de Henry, souvent rapporté pour les silices [23], confirme que l'eau n'interagit qu'avec un nombre limité de sites spécifiques.

b- Type L (Langmuirien) :

À l'opposé, l'alumine adopte un profil de type L, caractérisé par une adsorption intense dès les faibles pressions relatives, suivie d'un ralentissement lié à la saturation progressive des sites réactifs. Ce comportement traduit une forte affinité initiale, en accord avec la densité importante de sites acides de Lewis/Brønsted présents à la surface. Les études DRIFTS de Liu et al. [24], montrant des signaux d'eau adsorbée structurée dès les très basses pressions sur α -Al₂O₃, corroborent cette observation. L'hystérèse marquée, apparentée à une contribution H1–H3, témoigne de phénomènes de condensation capillaire et d'une rétention en partie irréversible

[25]. L'hystérèse inversée indique une désorption plus rapide que l'adsorption, probablement due à la déstabilisation brutale de réseaux d'eau structurés [26, 27].

Le 20 % AlSi adopte le même type L, bien que moins prononcé que l'alumine. L'adsorption s'amorce très tôt, confirmant la présence de sites issus de l'aluminium accessible, et se poursuit de manière soutenue jusqu'aux pressions intermédiaires. La présence simultanée de silanols et de centres Al–O–Si explique ce comportement mixte, associant forte affinité initiale et progression étendue de la couverture.

c- Type S (sigmoïde, coopératif) :

Les matériaux TiO₂, 50 % AlSi et 10 % TiSi présentent en revanche des isothermes de type S, typiques d'une adsorption coopérative. Dans ce cas, l'adsorption reste limitée aux basses pressions, la formation des premières couches étant défavorisée, mais augmente brusquement au-delà d'un seuil lorsque les interactions latérales entre molécules d'eau deviennent prépondérantes [22]. Ce régime sigmoïdal traduit une adsorption initialement peu favorable, attribuable à une faible disponibilité de sites isolés, suivie d'une organisation collective de l'eau facilitée par l'influence polarisante de cations métalliques comme Ti⁴⁺ ou Al³⁺ [28-30].

La comparaison d'ensemble met ainsi en évidence que la forme de l'isotherme n'est pas gouvernée uniquement par la porosité, mais bien par la nature et la densité des sites de surface. Les matériaux essentiellement siliceux (SiO₂ et 50 % AlSi) restent faiblement spécifiques, tandis que l'alumine et le 20 % AlSi présentent des sites capables d'ancrer fortement les premières molécules d'eau.

Les matériaux contenant du titane ou fortement aluminés, mais avec une distribution moins favorable des sites, montrent au contraire un mécanisme coopératif : l'eau s'y organise en structure dès que les premières couches se stabilisent. Cette classification constitue une première lecture structurante des mécanismes d'adsorption, qui sera ensuite précisée par l'ajustement des modèles théoriques, permettant de relier quantitativement affinité initiale, hétérogénéité énergétique et mode de remplissage.

1.2.2. Ajustement aux modèles théoriques

Afin de compléter l'interprétation des isothermes et de préciser la nature des interactions eau-surface, les données ont été ajustées selon les quatre modèles décrits précédemment : Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich (D–R) et Temkin. Chacun repose sur des hypothèses distinctes — homogénéité ou hétérogénéité énergétique, adsorption en

monocouche, en multicouche ou gouvernée par un potentiel de remplissage — permettant d'identifier les mécanismes dominants pour chaque matériau. Leurs principes et paramètres caractéristiques sont résumés dans le **tableau IV.1**.

Tableau IV.1. Principales caractéristiques des modèles d'adsorption à deux paramètres utilisés pour la modélisation de l'adsorption de l'eau

Modèle	Type d'adsorption modélisé	Hypothèses principales	Informations fournies
Langmuir	Monocouche sur surface homogène	Sites d'adsorption identiques, indépendants, sans interactions latérales entre adsorbats	Capacité maximale d'adsorption ($Q_{\max}$), constante d'équilibre (K_L)
Freundlich	Multicouche sur surface hétérogène	Distribution exponentielle des énergies d'adsorption, non saturation à haute pression	Intensité de l'adsorption (K_F), degré d'hétérogénéité (n)
Dubinin-Radushkevich (D-R)	Microporeuse, généralement physisorption	Adsorption gouvernée par un potentiel de remplissage des micropores	Capacité d'adsorption (Q_D), énergie moyenne d'adsorption (E)
Temkin	Monocouche avec interactions adsorbat-adsorbant	Chaleur d'adsorption diminue linéairement avec la couverture	Énergie d'interaction A_T , distribution des énergies d'adsorption b

Les ajustements ont été évalués à l'aide de plusieurs critères statistiques complémentaires : le coefficient de détermination (R^2), l'erreur quadratique moyenne (RMSE) et le critère d'information d'Akaike (AIC). Ces paramètres permettent d'apprécier la fidélité des modèles tout en tenant compte de leur complexité afin d'éviter tout sur-ajustement [31, 32]. Les courbes d'ajustement correspondantes sont présentées dans la **Figure IV.4**.

Les paramètres extraits ont été regroupés en deux tableaux synthétiques : l'un dédié aux oxydes simples (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2), l'autre aux matériaux hybrides (20 % AlSi , 50 % AlSi , 10 % TiSi). Les valeurs numériques proviennent directement de la modélisation initiale et sont conservées intégralement.

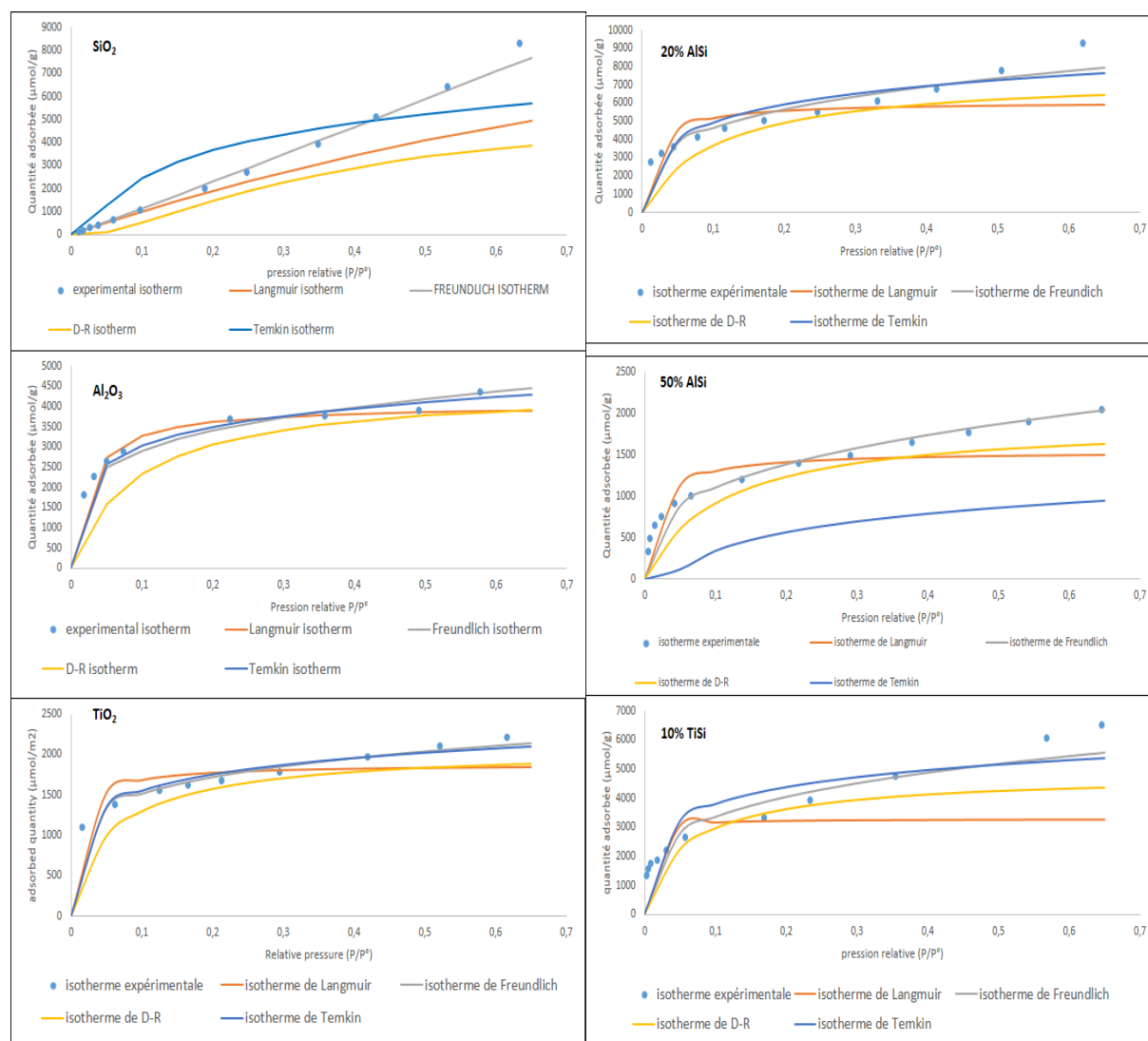


Figure IV.4. Ajustement des isothermes expérimentales d'adsorption de l'eau sur les matériaux aux modèles de Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich (D–R) et Temkin

a- Matériaux simples

Le tableau suivant (**tableau IV.2**) récapitule les résultats de linéarisation des modèles théoriques pour l'adsorption de l'eau pure sur les oxydes simples.

Tableau IV.2. Paramètres de linéarisation des modèles théoriques appliqués à l'isotherme d'adsorption de l'eau sur les oxydes simples

Paramètres	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2
------------	----------------	-------------------------	----------------

	Langmuir		
$Q_{\max}$ ($\mu\text{mol/g}$)	17343	4037	1876
K_L ($\text{g}/\mu\text{mol}$)	0,616	42.87	85,77
R^2	0,996	0,976	0,814
RMSE	1275	188	189
AIC	175	87	78
	Freundlich		
K_F ($\mu\text{mol/g kPa}^{1/n}$)	11944	4897	2313
n	0.98	4,43	5,41
R^2	0,998	0,965	0,984
RMSE	257	157	48
AIC	137	89	73
	Dubinin	Radushkevich	
$Q_D(\mu\text{mol/g})$	5574	4297	2017
E (kJ/mol)	3839	7593	8948
R^2	0,985	0,921	0,993
RMSE	1741	767	274
AIC	183	110	105
	Temkin		
$b_T(\text{J/mol})$	42,54	947,77	1994
$A(1/\text{KPa})$	1,45	3,71	8,47
R^2	0,776	0,982	0,944
RMSE	183	183	78
AIC	175	79	82

❖ SiO_2

L'analyse des paramètres regroupés montre que les quatre modèles conduisent à une description cohérente du comportement global, mais avec des différences importantes quant à leur pertinence. Le modèle de Langmuir, bien ajusté numériquement, repose sur une hypothèse de surface homogène difficilement applicable à une silice amorphe et faiblement polarisante [33, 34]. L'équation de Freundlich s'accorde davantage avec le caractère quasi linéaire de

l'isotherme, révélateur d'une adsorption progressive sur des sites peu différenciés et de l'absence de saturation nette [35]. Les modèles D–R et Temkin, moins performants, peinent à rendre compte de la distribution énergétique dispersée et de la faible spécificité des interactions [36, 37]. L'énergie d'interaction obtenue par D–R demeure toutefois cohérente avec une physisorption modérée. Ainsi, Freundlich apparaît comme le modèle le plus représentatif du comportement hydrophile faible de la silice.

❖ Al_2O_3

Sur l'alumine, les différents modèles conduisent à une description cohérente mais nuancée. L'équation de Langmuir offre un ajustement satisfaisant, traduisant l'existence de sites bien définis, susceptibles d'être saturés, en accord avec la forte densité de cations Al^{3+} coordinativement insaturés [38]. Le modèle de Freundlich confirme l'hétérogénéité énergétique de la surface, l'exposant $n > 1$ reflétant une affinité initiale élevée. L'équation de D–R, évaluant une énergie d'interaction à la limite supérieure de la physisorption, met en évidence des interactions spécifiques sans basculer dans un régime de chimisorption [39, 40]. Temkin, très bien ajusté, traduit une adsorption initialement intense suivie d'une décroissance progressive de l'énergie, conforme à la saturation des sites acides les plus réactifs. Globalement, les modèles de Temkin et Langmuir rendent le mieux compte de l'adsorption localisée et fortement polarisante sur Al_2O_3 .

❖ TiO_2

Le TiO_2 présente un comportement intermédiaire entre la silice et l'alumine. Le modèle de Langmuir prédit une capacité limitée mais une constante d'interaction très élevée, attribuable à un nombre restreint de sites Ti^{4+} particulièrement réactifs [41]. Le modèle de Freundlich, offrant un ajustement statistiquement supérieur, révèle une adsorption très favorable aux faibles pressions et une hétérogénéité énergétique modérée. Le modèle D–R confirme une énergie parmi les plus élevées des oxydes simples [42], tandis que Temkin décrit une décroissance rapide de l'énergie d'interaction, typique des surfaces peu poreuses mais polarisantes [43]. L'ensemble conduit à privilégier Freundlich pour traduire la dynamique d'adsorption du TiO_2 .

b- Matériaux hybrides

Pour les oxydes mixtes, le **tableau IV.3** regroupe les paramètres de linéarisations des modèles étudiées pour le système eau pure.

Tableau IV.3. Paramètres de linéarisation des modèles théoriques appliqués aux isothermes d'adsorption de l'eau sur les oxydes mixtes

Paramètres	20 % AlSi	50 % AlSi	10 % TiSi
Langmuir			
Q _{max} ($\mu\text{mol/g}$)	17,16	1546	3296
KL ($\text{g}/\mu\text{mol}$)	57,48	54,23	261
R ²	0,771	0,971	0,678
RMSE	1433	206	1591
AIC	134	99	136
Freundlich			
KF ($\mu\text{mol/g}$ $\text{kPa}^{1/n}$)	8969	2345	6258
n	3,48	3,05	3,68
R ²	0,956	0,976	0,962
RMSE	503	100	404
AIC	153	56	148
Dubinin Radushkevich			
QD ($\mu\text{mol/g}$)	7129	1804	4671
E (kJ/mol)	7300	7195	8782
R ²	0,988	0,927	0,996
RMSE	3208	319	2161
AIC	197	142	188
Temkin			
bT(J/mol)	298,44	28,85	883,97
A(1/KPa)	1,70	7,64	2,93
R ²	0,857	0,969	0,854
RMSE	748	891	670
AIC	109	112	108

❖ 20 % AlSi

Le 20 % AlSi présente une adsorption importante et difficile à capturer avec un modèle unique. Langmuir néglige l'hétérogénéité de la surface et sous-estime nettement la capacité, en

contradiction avec la structure mésoporeuse du matériau [44]. À l'inverse, Freundlich fournit un ajustement nettement plus satisfaisant, l'exposant n élevé indiquant une adsorption très favorable sur une surface hétérogène [45]. Le modèle D-R estime une capacité élevée et une énergie significative, cohérentes avec la formation de structures d'eau stabilisées par des réseaux de liaisons hydrogène dans les pores [46]. Temkin complète cette lecture en révélant une énergie initiale marquée suivie d'une décroissance rapide [47]. La forte adsorption du 20 % AlSi résulte de l'abondance des silanols, combinée à une contribution ponctuelle de sites acides issus de l'alumine : une configuration que seuls Freundlich et D-R décrivent correctement.

❖ 50 % AlSi

Le 50 % AlSi montre un comportement modéré, propre aux surfaces à la fois hétérogènes et peu réactives. Langmuir fournit un ajustement correct mais met en évidence une capacité limitée et une affinité modérée, suggérant que seuls quelques sites dispersés contribuent significativement [48]. Le modèle de Freundlich reflète mieux la dispersion énergétique d'une matrice dominée par la silice et enrichie d'une proportion limitée de sites acides [49]. L'équation de D-R confirme une physisorption dominée par des interactions faibles [50], tandis que Temkin suggère une énergie initiale perceptible suivie d'une diminution rapide [51]. Le comportement de ce matériau résulte de la coexistence de silanols majoritaires et de sites acides minoritaires [52-54], ce qui fait de Freundlich le modèle le plus adapté.

❖ 10 % TiSi

Le 10 % TiSi révèle une surface à réactivité duale, combinant des sites Ti^{4+} très énergétiques à une mésoporosité développée. Langmuir sous-estime fortement la capacité et ne parvient pas à décrire l'hétérogénéité du matériau [55]. Le modèle de Freundlich, bien ajusté, traduit l'existence d'une adsorption favorable dès les faibles pressions et d'une surface énergétiquement dispersée [56]. L'équation de D-R prédit une capacité élevée et une énergie significative, suggérant la stabilisation d'eau structurée dans les pores [57]. Temkin indique une énergie initiale très élevée et une adsorption amorcée dès les plus faibles pressions [58]. Ce comportement combiné — sites très réactifs et structure poreuse favorable — est correctement reproduit uniquement par Freundlich et D-R [59].

2. Adsorption/ désorption du toluène pur

L'étude de l'adsorption du toluène en phase vapeur constitue la seconde étape de ce travail et permet d'explorer les interactions établies entre une molécule aromatique apolaire et

les surfaces oxydes. Contrairement à l'eau, le toluène ne forme pas de liaisons hydrogène classiques mais peut interagir via des effets π -OH, des interactions π -cation ou par polarisation sur des sites acides de surface, notamment les centres de Lewis. Le suivi infrarouge a permis d'observer l'évolution des bandes caractéristiques du toluène adsorbé en fonction de la pression partielle et durant la désorption.

2.1. Suivi par IRTF

De manière analogue à l'eau, l'étude de l'adsorption du toluène a été suivie par spectroscopie infrarouge afin de caractériser finement les interactions entre le composé organique et la surface des matériaux. Cette analyse spectrale, effectuée à différentes pressions partielles et durant la phase de désorption, permet d'identifier les bandes caractéristiques du toluène adsorbé ainsi que leur évolution selon la nature de l'oxyde.

a- Matériaux simples

Les spectres IRTF obtenus sur les oxydes simples (**figure IV.5**) présentent systématiquement les vibrations caractéristiques du cycle aromatique : les bandes ν_{C-H} entre 3100 et 3000 cm^{-1} , les déformations du noyau entre 1600 et 1450 cm^{-1} , ainsi que la bande hors-plan autour de 700 cm^{-1} [60]. Leur intensité et leur finesse, en revanche, varient sensiblement d'un oxyde à l'autre, traduisant des forces d'interaction distinctes.

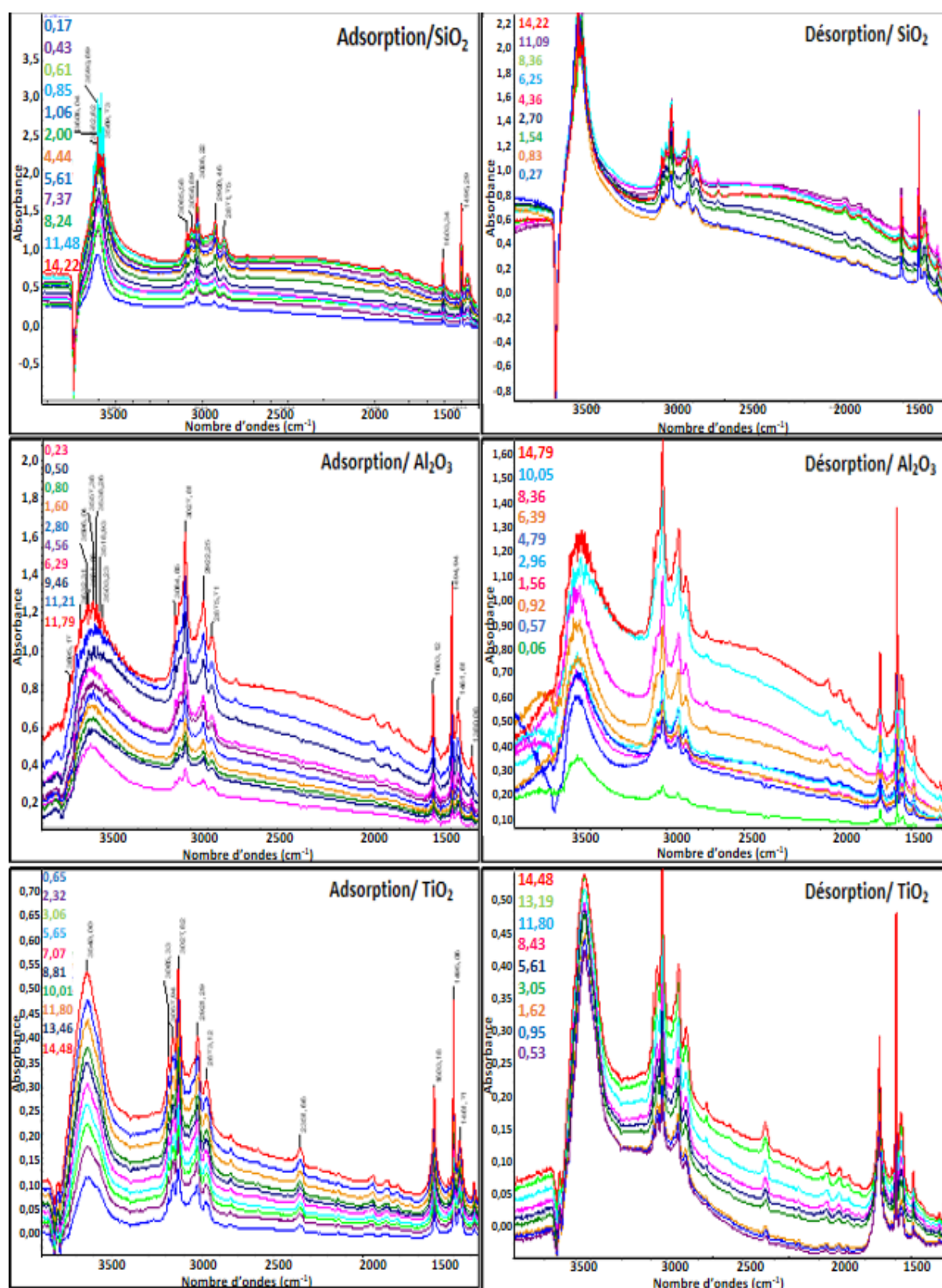


Figure IV.5. Spectre IR du suivi de l'adsorption/ désorption du toluène sur les oxydes simples à différentes pressions (torr)

Sur SiO_2 , les bandes aromatiques apparaissent faibles et légèrement élargies. Ce comportement traduit une adsorption limitée, cohérente avec la nature hydrophile neutre des silanols, dépourvue de centres de Lewis aptes à stabiliser efficacement le cycle aromatique [61]. Les seules interactions détectables semblent relever de faibles contacts $\text{OH}\cdots\pi$, perceptibles par un élargissement modéré de la bande ν_{OH} [62-65]. La désorption à température ambiante entraîne la disparition quasi totale des signaux, confirmant une interaction majoritairement réversible et de faible intensité [66].

À l’opposé, Al_2O_3 présente des bandes aromatiques nettement plus intenses et bien définies. Dès les premières pressions, la présence abondante de sites acides de Lewis (Al^{3+}) favorise l’établissement d’interactions π -cation, qui renforcent l’adsorption du toluène [67, 68]. La modification concomitante des bandes OH indique l’implication des groupes hydroxyles dans l’interaction. La désorption révèle des résidus persistants, signe d’une adsorption partiellement irréversible et d’une affinité marquée pour les sites acides [69].

Le TiO_2 adopte un comportement intermédiaire. Les bandes aromatiques sont bien définies mais d’intensité modérée, reflet d’interactions moins fortes que sur l’alumine mais plus marquées que sur la silice. À la fois légèrement hydroxylé et doté de centres Ti^{4+} acides de Lewis, le matériau combine interactions π -OH et π -cation [70]. La désorption diminue nettement les contributions aromatiques sans les éliminer totalement, ce qui traduit une adsorption intermédiaire, influencée autant par la nature des sites réactifs que par la porosité importante du TiO_2 , propice au piégeage partiel des molécules [71].

Ainsi, pour les oxydes simples, l’ordre global d’affinité établi par IRTF place la silice comme surface faiblement interactive, le TiO_2 comme support intermédiaire, et l’alumine comme matériau fortement adsorbant, en cohérence avec leur hiérarchie d’acidité de surface.

b- Matériaux hybrides

L’incorporation de cations métalliques (Al^{3+} ou Ti^{4+}) dans une matrice silicatée modifie profondément la nature des sites actifs et, par conséquent, les modes d’interaction du toluène. Les spectres IRTF enregistrés sur les matériaux hybrides (**figure IV.6**) illustrent clairement cette évolution.

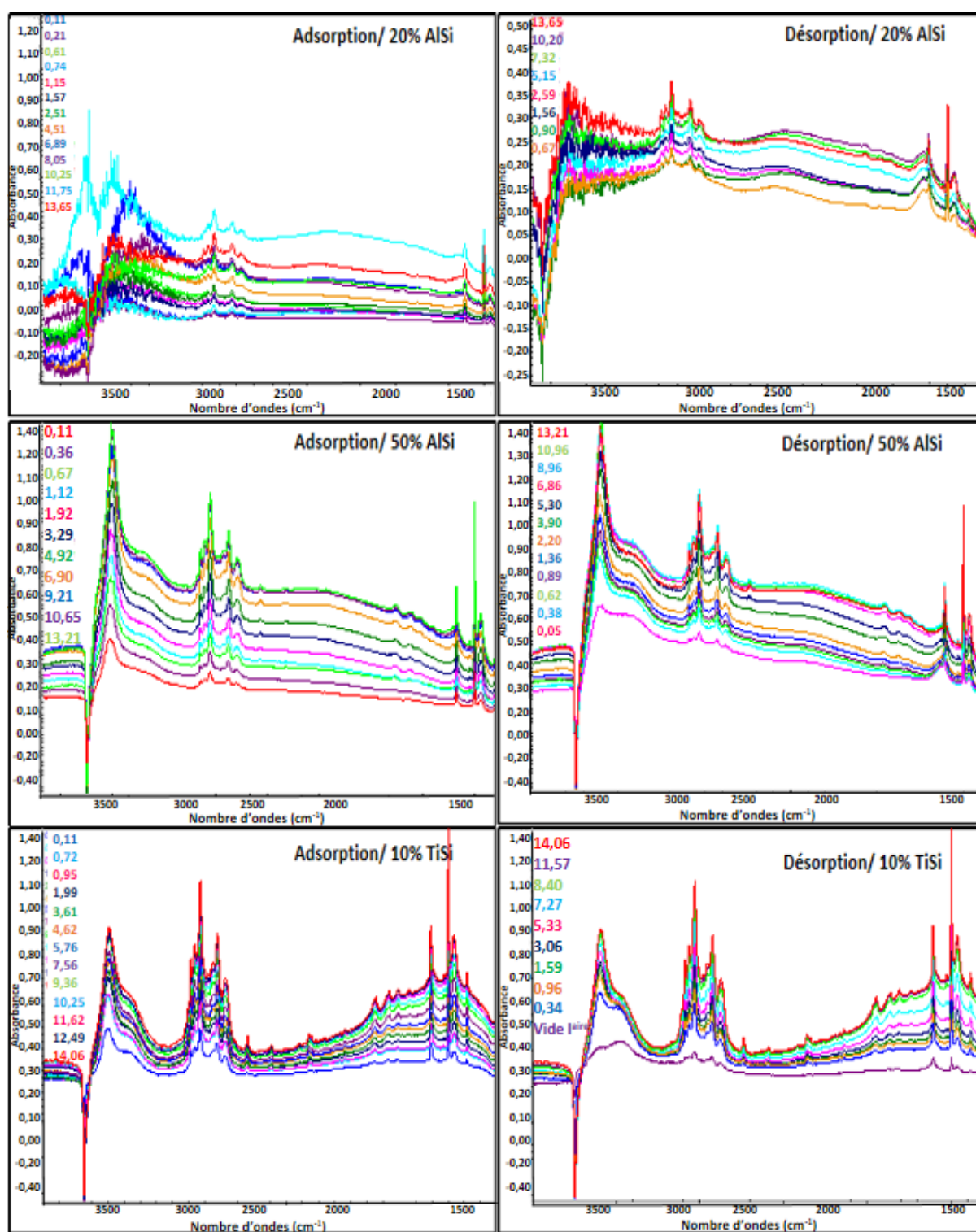


Figure IV.6. Spectres IRTF du suivi de l'adsorption/ désorption du toluène sur les oxydes mixtes à différentes pressions (torr)

Sur 20 % AlSi, les intensités des bandes aromatiques augmentent nettement par rapport à la silice pure. Cette évolution traduit la contribution significative des sites acides de Lewis

induits par l'introduction d'aluminium, qui renforcent la stabilisation du cycle aromatique [72]. La large bande OH est également affectée, ce qui indique l'implication simultanée de $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ et de sites $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ dans l'interaction [73]. La désorption reste partielle, témoignant d'une adsorption marquée et d'une réversibilité limitée [74].

Sur 50 % AlSi, les bandes aromatiques demeurent intenses et bien définies, confirmant l'enrichissement en sites acides avec l'augmentation de la teneur en aluminium. Les groupes hydroxyles contribuent également à l'interaction, comme le montre la modification de la bande OH. La désorption laisse persister une fraction non négligeable de molécules adsorbées, révélant une affinité élevée du toluène pour cette surface fortement polarisante.

Le matériau 10 % TiSi présente des intensités aromatiques nettement plus élevées que celles de la silice seule, signe d'une interaction efficace avec les centres Ti^{4+} . Malgré une désorption poussée sous vide secondaire, une partie du toluène demeure piégée, ce qui suggère soit une interaction locale forte, soit un confinement dans les mésopores, cohérent avec la structuration texturale du TiSi [75, 76].

c- Comparaison générale

La comparaison des spectres IRTF du toluène met en évidence l'influence déterminante de la nature, de la densité et de l'accessibilité des sites acides de surface sur la force des interactions aromatique-matériau. L'introduction des Al^{3+} ou des Ti^{4+} dans une matrice silicatée se traduit systématiquement par une augmentation de l'intensité relative, de la netteté spectrale et de la résolution des bandes caractéristiques du toluène adsorbé, ainsi que par une persistance accrue des contributions aromatiques après désorption. Ces critères qualitatifs constituent des indicateurs plus fiables de l'affinité réelle que l'intensité absolue des bandes, fortement dépendante de la masse et de l'épaisseur des pastilles utilisées.

Sur cette base, les matériaux étudiés peuvent être classés selon une hiérarchie continue d'affinité vis-à-vis du toluène. La silice pure se distingue par une adsorption faible, dominée par des interactions dispersives et largement réversibles. L'introduction modérée d'aluminium dans le matériau 20 % AlSi conduit à une adsorption nettement renforcée par rapport à SiO_2 , traduisant l'émergence de sites acides de Lewis accessibles tout en conservant une part significative de réversibilité. Ce matériau occupe ainsi une position intermédiaire, marquant la transition entre une surface faiblement interactive et des supports fortement polarisants.

Les matériaux TiO_2 et 10 % TiSi présentent un comportement intermédiaire plus marqué, gouverné par des interactions mixtes π -cation et π -OH, avec une persistance partielle des espèces adsorbées après désorption. À l'extrémité supérieure de la hiérarchie, Al_2O_3 et 50 % AlSi se caractérisent par une adsorption forte, des contributions aromatiques durablement présentes et une surface fortement polarisante, conséquence d'une densité élevée de sites acides de Lewis et d'une implication concomitante des groupes hydroxyles.

Ainsi, l'ordre global d'affinité établi par IRTF peut être résumé comme suit :

- $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 50\% \text{ AlSi}$: adsorption forte, partiellement irréversible ;
- $\text{TiO}_2 \approx 10\% \text{ TiSi}$: adsorption intermédiaire, interactions mixtes ;
- 20 % AlSi : adsorption modérée à renforcée, comportement de transition ;
- SiO_2 : adsorption faible et majoritairement réversible.

Cette hiérarchie confirme que l'affinité du toluène est principalement gouvernée par la densité, la nature et l'accessibilité des sites acides de surface, la texture poreuse jouant un rôle secondaire mais modulant la rétention et la désorption des molécules aromatiques.

2.2. Etude des isothermes d'adsorption

Les isothermes du toluène ont été obtenues par intégration de la bande aromatique centrée à 1595 cm^{-1} dans l'intervalle $1506\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$, choisie pour son intensité et sa bonne résolution. Elles offrent une lecture synthétique de l'évolution de l'adsorption en fonction de la pression relative et complètent l'analyse IRTF en permettant d'apprécier la capacité d'adsorption, la réversibilité et les mécanismes de rétention selon la nature du matériau.

2.2.1. Isothermes expérimentales

L'analyse des isothermes adsorption/désorption (**figure IV.7**) met en évidence l'influence conjointe de la polarité de surface, de la texture poreuse et des sites acides sur les mécanismes d'interaction aromatique-surface. La forme globale des courbes, l'apparition d'un plateau ou d'une hystérèse, ainsi que les écarts adsorption/désorption permettent d'identifier les processus dominants : physisorption modérée, interactions π -OH, contributions π -cation ou piégeage textural.

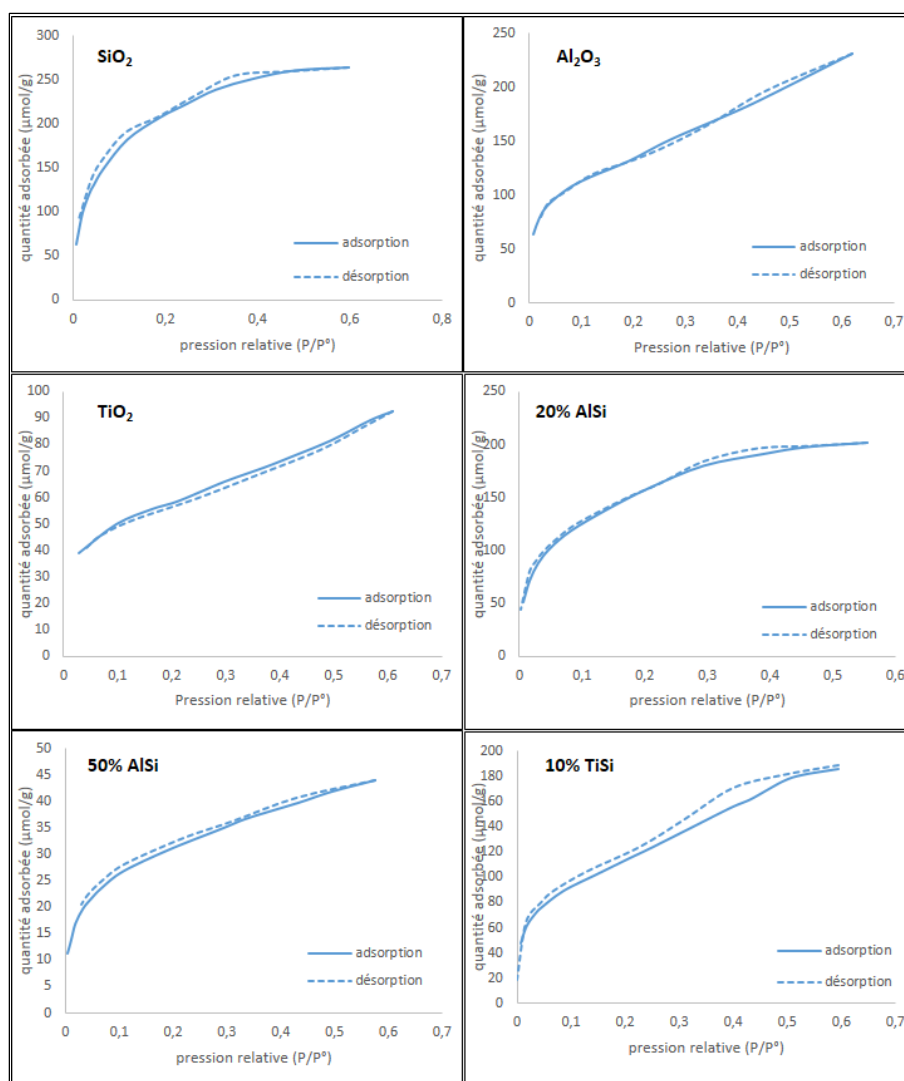


Figure IV.7. Isothermes expérimentales d'adsorption/ désorption du toluène sur les différents matériaux

a- Type L – forte affinité initiale, décroissance de la pente

Sur SiO_2 , l'isotherme montre une prise marquée aux très basses pressions puis un ralentissement caractéristique du type L. L'hystérèse, modérée et centrée aux pressions intermédiaires, traduit une physisorption majoritaire avec une réversibilité globalement bonne. La quasi-saturation autour de $P/P_0 \approx 0,5$ suggère l'occupation initiale des silanols suivie d'un remplissage diffus des mésopores ; la désorption incomplète est attribuée à un piégeage dans les pores étroits ($\sim 3,95$ nm) [66, 77].

Le 20 % AlSi adopte également une courbe de type L. L'affinité initiale élevée relève des silanols et de quelques sites acides introduits par l'aluminium. L'hystérèse, plus marquée que sur la silice, reflète un piégeage accru dans la mésoporosité et une réversibilité plus limitée

[78]. Cette tendance est cohérente avec les spectres IR, qui montrent une interaction nette entre le cycle aromatique et les OH de surface [79].

b- Type C – affinité modérée, réponse quasi linéaire

Sur Al_2O_3 , l'isotherme est quasi linéaire sur toute la gamme de pression relative, typique d'un type C. L'adsorption progresse proportionnellement à la pression, avec une hystérèse régulière et une désorption partielle. La forte prise aux basses pressions s'explique par les interactions π -Lewis entre le cycle aromatique et les centres Al^{3+} coordinativement insaturés, en l'absence d'un plateau de saturation [69, 80].

Le TiO_2 présente également un comportement de type C. L'adsorption augmente de manière quasi proportionnelle à P/P_0 , signe d'une surface dominée par des sites acides de Lewis. La désorption reste inférieure à l'adsorption, témoignant d'une rétention importante favorisée par les larges mésopores ($\sim 14,6$ nm) et par les interactions localisées avec les sites Ti^{4+} (π -OH et π -cation) [81, 82].

c- Type S – adsorption coopérative (sigmoïde)

Le 50 % AlSi l'isotherme adopte une forme en S : adsorption limitée aux très basses pressions puis accélération au-delà de $\sim 0,2 P/P_0$, marquant une organisation progressive du film aromatique [54]. Une hystérèse discrète mais persistante indique un piégeage textural partiel. Les spectres IR confirment une adsorption soutenue et une désorption incomplète [83, 84].

Le 10 % TiSi montre également un type S, mais avec une hystérèse plus ouverte et des quantités adsorbées supérieures à celles du TiO_2 . La synergie entre centres Ti^{4+} et matrice silicatée mésoporeuse favorise l'accessibilité et stabilise le film de toluène [85], La désorption reste largement incomplète, et les signaux aromatiques persistent même sous vide secondaire [86], révélant une combinaison de polarisation locale et de piégeage textural plus marquée que sur TiO_2 pur.

2.2.2. Ajustement aux modèles théoriques

L'analyse qualitative des isothermes a montré que l'adsorption du toluène dépend fortement de la nature chimique de la surface, de la mésoporosité et de la polarisation locale. Afin de quantifier ces phénomènes et d'identifier les mécanismes dominants, quatre modèles classiques (Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich et Temkin) ont été appliqués. Les paramètres extraits, capacités maximales, intensité d'interaction, hétérogénéité énergétique, fournissent une lecture complémentaire indispensable pour rationaliser le comportement de

chaque matériau. Les valeurs issues de la linéarisation sont regroupées dans deux tableaux **IV.4** et **IV.5** (oxydes simples / hybrides).

Les isothermes modélisées selon les modèles théoriques cités précédemment sont illustrées sur la (**figure IV.8**). Ainsi, les paramètres caractéristiques de chaque modèles sont également rapportés sous forme de tableaux afin d'étudier qualitativement et avec rigueur chacun des modèles appliqués.

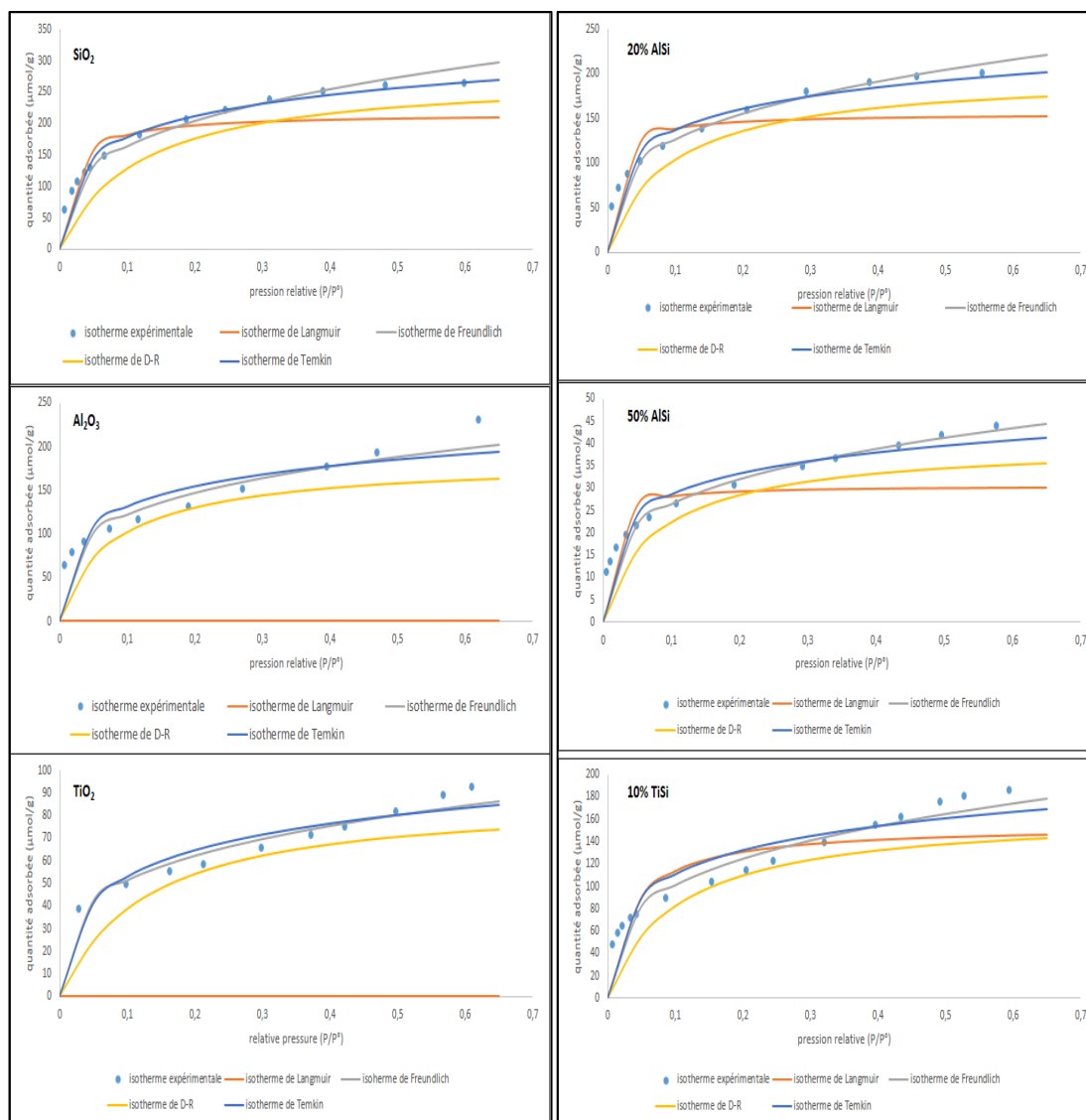


Figure IV.8. Isothermes d'adsorption du toluène selon l'expérimentale et les modèles théoriques

Tableau IV.4. Paramètres de linéarisation des modèles théoriques appliqués à l'isotherme d'adsorption du toluène sur les oxydes simples

Paramètres	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂
	Langmuir		
Q _{max} (μmol/g)	216	147	77,02
K _L (g/μmol)	52,73	4,94.10 ⁻⁷	5.10 ⁻⁶
R ²	0,925	0,773	0,788
RMSE	172	0,50	0,58
AIC	137	-9,8	-6,64
	Freundlich		
K _F (μmol/g kPa ^{1/n})	342	227	97.53
n	3,12	3,68	3,59
R ²	0,988	0,967	0,951
RMSE	189	140	68
AIC	140	102	88,6
	Dubinin Radushkevich		
Q _D (μmol/g)	262	178	82,6
E (kJ/mol)	7,004	7,950	6,798
R ²	0,931	0,994	0,989
RMSE	151	115	58,9
AIC	134	99	85,51
	Temkin		
b _T (J/mol)	50	73	145
A(1/KPa)	375	490	222
R ²	0,991	0,872	0,880
RMSE	188	141	69,09
AIC	140	103	88,71

❖ SiO₂

La modélisation (**tableau IV.5**) révèle un comportement cohérent avec la nature faiblement polarisée de la silice. Le modèle de Langmuir indique une capacité modérée ($Q_{\max} = 216 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) mais une constante d'affinité élevée, traduisant la présence d'un nombre restreint de sites actifs fortement interactifs, probablement des silanols résiduels engageant des interactions OH- π [52]. Le modèle de Freundlich confirme ce comportement favorable mais non saturant : le facteur $n > 3$ correspond à une isotherme de type L [87], caractéristique d'une adsorption progressive sur une surface énergétiquement hétérogène [39].

Le modèle D-R ($\sim 7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) confirme une physisorption forte, cohérente avec des interactions dispersives amplifiées par la mésoporosité [88]. Le modèle de Temkin, bien qu'ajusté avec un excellent coefficient de corrélation, prédit une interaction initiale modeste ($b_T = 50 \text{ J/mol}$), compatible avec une surface peu acide et faiblement réactive.

Les paramètres statistiques d'ajustement appuient cette lecture : tous les modèles présentent des coefficients de corrélation satisfaisants ($R^2 > 0,92$), avec un léger avantage pour Temkin et Freundlich. La cohérence entre les différentes capacités estimées, conjuguée à la dispersion limitée des énergies d'interaction, traduit une adsorption globalement réversible, sans organisation structurée ni compétition forte pour des sites spécifiques.

Ainsi, le comportement de la silice vis-à-vis du toluène reflète une adsorption modeste mais bien répartie, dominée par la physisorption sur une surface homogène en texture mais hétérogène en énergie, sans véritable contribution de mécanismes acido-basiques.

❖ Al₂O₃

L'ajustement montre une adsorption plus faible que ce que laisserait attendre la densité élevée de sites de Lewis. Le modèle de Langmuir, avec $K_L \approx 10^{-7} \text{ g}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$, indique une affinité quasi nulle [89, 90], en accord avec l'inadéquation entre les sites Al^{3+} et un aromatique faiblement polaire [54, 91].

Le modèle de Freundlich ($n \approx 3,7$) traduit une adsorption modérée sur une surface fortement hétérogène [39, 49].

Le modèle D-R ($E \approx 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) indique une physisorption marquée [92], cohérente avec des interactions π -Lewis faibles [54, 91].

Temkin révèle des sites initiaux légèrement plus interactifs que sur SiO₂ ($b_T = 73 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$), ce qui est compatible avec la présence de centres cationiques isolés [39, 51].

Globalement, l'alumine présente une adsorption modérée, dominée par des interactions dispersives et non par la chimisorption.

❖ TiO_2

Le modèle de Langmuir indique une faible capacité ($Q_{\text{max}} = 77 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) et une affinité quasi nulle, en accord avec l'hydrophilie du matériau et l'absence de sites acides adaptés au toluène [88-90].

Le modèle de Freundlich décrit une adsorption modérément favorable, liée à une hétérogénéité légère où l'adsorption s'effectue sur des sites d'énergie variable, sans effet de saturation marqué. La constante K_F confirme que, bien que l'interaction soit limitée, elle reste mesurable sur les sites les plus dispersifs du solide [39, 93].

Le modèle D-R ($\sim 6,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) confirme une physisorption typique des interactions de Van der Waals [91, 94].

Temkin surestime légèrement l'énergie initiale ($b_T = 145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$), phénomène connu pour les adsorptions marginales [39, 51].

Ainsi, TiO_2 se comporte comme une surface faiblement attractive vis-à-vis du toluène, en accord avec la littérature [88, 95, 96].

Tableau IV.5. Paramètres de linéarisation des modèles théoriques appliqués aux isothermes d'adsorption du toluène sur les oxydes mixtes

Paramètres	20 % AlSi	50 % AlSi	10 % TiSi
	Langmuir		
$Q_{\max}$ ($\mu\text{mol/g}$)	155,4	30,5	154,3
K_L ($\text{g}/\mu\text{mol}$)	81	116	27
R^2	0,857	0,809	0,678
RMSE	21,92	6,71	22,79
AIC	84	53,3	85
	Freundlich		
K_F ($\mu\text{mol/g kPa}^{1/n}$)	251,5	49,9	202,7
n	3,33	3,60	3,30
R^2	0,998	0,998	0,962
RMSE	88,32	0,42	9,05
AIC	111	-16	56
	Dubinin	Radushkevich	
Q_D ($\mu\text{mol/g}$)	191,4	38,5	158,4
E (kJ/mol)	7,575	8,020	7,353
R^2	0,973	0,971	0,973
RMSE	87,6	6,8	32,37
AIC	111	50,1	87
	Temkin		
b_T (J/mol)	71,2	365,6	348
A ($1/\text{KPa}$)	512	673	79
R^2	0,973	0,959	0,973
RMSE	98,27	2,12	19,34
AIC	77,4	16,06	51

❖ 20 % AlSi

La modélisation met en évidence une adsorption particulièrement efficace. Le Langmuir suggère une capacité notable ($Q_{\max} = 155 \mu\text{mol.g}^{-1}$) et une forte affinité ($K_L = 81$), cohérentes avec une densité élevée de sites accessibles.

Le modèle de Freundlich ($n = 3,33$, $R^2 = 0,998$) met en évidence une adsorption favorable sur surface modérément hétérogène.

Le D-R ($E \approx 7,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) confirme une physisorption renforcée par la polarité accrue liée à l'incorporation d'Al [88].

Temkin (AIC le plus faible) décrit correctement l'interaction initiale.

Le matériau combine donc silanols et sites acides modérés, offrant une adsorption nettement supérieure à celle des oxydes purs [88, 96, 97].

❖ 50 % AlSi

Le Langmuir prédit une capacité très faible ($Q_{\max} = 30,5 \mu\text{mol.g}^{-1}$), malgré une constante K_L élevée, traduisant des sites spécifiques mais peu nombreux.

Le modèle de Freundlich ($R^2 = 0,998$) montre une adsorption favorable mais globalement limitée, avec un K_F nettement inférieur à celui du 20 % AlSi.

Le D-R confirme une physisorption localisée, tandis que Temkin surestime l'énergie initiale ($b_T = 366 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$) en raison de la faible adsorption aux basses pressions.

Cette baisse d'efficacité est cohérente avec une diminution de l'accessibilité poreuse et une augmentation de l'hétérogénéité à forte teneur en Al [98-100].

Le comportement confirme que la capacité maximale d'adsorption est atteinte pour une teneur intermédiaire en aluminium [101-103].

❖ 10 % TiSi

Le modèle Langmuir ($Q_{\max} \approx 154 \mu\text{mol.g}^{-1}$) suggère une densité notable de sites, mais une affinité modérée [104].

Le modèle de Freundlich ($n = 3,3$) montre une adsorption favorable et régulière sur une surface modérément polarisable [105].

Le D-R ($E \approx 7,35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) signale une physisorption forte stabilisée par la polarisation induite par Ti^{4+} [106]

Le modèle Temkin traduit une interaction initiale marquée, cohérente avec une surface mésoporeuse homogène [106].

La structure du matériau ($S_{\text{BET}} = 223 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $V_p = 0,34 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, $d_p = 6,55 \text{ nm}$) favorise la diffusion et les interactions dispersives. L'adsorption est donc efficace mais non sélective, gouvernée par des interactions de polarisation et non par une chimisorption [107].

3. Bilan des résultats en conditions pures

L'étude de l'adsorption en conditions pures, menée successivement avec l'eau puis avec le toluène, met en évidence la diversité des mécanismes contrôlant l'interaction adsorbat-surface selon la nature chimique et la texture des matériaux. Les spectres IR, l'analyse des isothermes et la modélisation permettent d'en dresser une lecture cohérente et hiérarchisée

Pour l'eau, les oxydes simples présentent des comportements contrastés. La silice, faiblement réactive, adsorbe par physisorption modérée, tandis que l'alumine et le dioxyde de titane montrent une hydrophilicité accrue, attribuée à leurs sites acides de surface [10-12]. L'introduction d'Al ou de Ti dans la matrice silicatée module fortement cette réactivité : à faible teneur (20 % AlSi), l'adsorption devient intense et partiellement irréversible [13, 14], alors qu'à forte teneur (50 % AlSi) l'effet s'atténue, probablement en raison d'une accessibilité réduite des sites ou d'une dispersion plus hétérogène [14, 15]. Le matériau 10 % TiSi présente un comportement intermédiaire, combinant l'effet polarisant des centres Ti et une porosité développée [16].

La modélisation des isothermes confirme cette lecture. Le modèle de Freundlich est celui qui décrit le mieux l'adsorption de l'eau, en raison de la forte hétérogénéité énergétique des surfaces étudiées et de l'absence de plateau de saturation net (R^2 élevés, RMSE faibles). Les modèles D-R et Temkin permettent de préciser l'intensité des interactions, mais Freundlich reste le modèle le plus cohérent pour représenter la distribution continue des énergies d'adsorption.

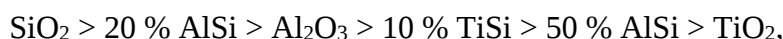
Pour le toluène, les mécanismes se distinguent nettement en raison du caractère apolaire et aromatique de la molécule. La silice présente la plus forte capacité apparente, gouvernée par des interactions dispersives et des sites faiblement polarisés [52]. Sur l'alumine, l'adsorption reste modérée : malgré la présence de centres Lewis, leur compatibilité électronique avec le noyau aromatique demeure limitée [54, 90, 108]. Le TiO_2 montre une affinité très faible, caractéristique des surfaces fortement hydrophiles peu adaptées aux composés aromatiques non

polaires [253, 347]. Les matériaux hybrides offrent des comportements plus nuancés : le 20 % AlSi adsorbe efficacement grâce à la combinaison des groupes silanols et les sites acides [109], le 10 % TiSi bénéficie de la polarisation π induite par Ti^{4+} [110], tandis que le 50 % AlSi est limité par une accessibilité poreuse réduite, phénomène déjà observé dans les aluminosilicates riches en Al [99-101].

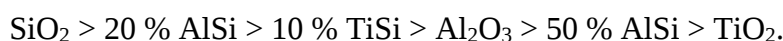
L'analyse des ajustements conduit à un résultat clair : pour le toluène, le modèle de Freundlich s'impose comme le plus pertinent pour la majorité des matériaux, notamment les hybrides (R^2 jusqu'à 0,998). Pour certains oxydes simples, D-R ou Temkin peuvent fournir un meilleur ajustement local ($R^2 = 0,994$ sur Al_2O_3 ; $R^2 = 0,991$ sur SiO_2), mais l'AIC et les RMSE confirment la stabilité de Freundlich comme modèle général et physiquement pertinent pour une adsorption dispersive sur surfaces hétérogènes [39, 93].

La comparaison eau/toluène montre que l'hydrophilie n'est pas l'opposé de l'oléophilie, et que les deux comportements ne s'inversent pas nécessairement [96, 111, 112]. L'eau interagit via des liaisons hydrogène, des sites acides Brønsted/Lewis et la polarité locale, tandis que le toluène dépend principalement d'interactions dispersives, de la polarisation π -surface, et du confinement poreux [356, 357]. Ainsi, un matériau très hydrophile peut être un adsorbant médiocre pour les composés organiques apolaires, et inversement.

L'utilisation cohérente du modèle de Freundlich a permis d'établir des classements comparatifs. Pour l'eau :



tandis que pour le toluène :



Cette double hiérarchie illustre la complémentarité mais aussi la dissociation des mécanismes d'adsorption en conditions polaires et apolaires. Ces conclusions constituent une base robuste pour l'analyse de l'adsorption compétitive et pour l'évaluation de la sélectivité réelle des matériaux face à la co-présence de molécules de polarité

Volet 2:
Adsorption
compétitive

Introduction

Dans les conditions environnementales réelles, les surfaces solides sont rarement exposées à une seule espèce moléculaire. La compétition entre différents adsorbats pour les mêmes sites actifs constitue donc une réalité expérimentale cruciale à prendre en compte. Dans cette partie, l'étude de l'adsorption compétitive entre l'eau et le toluène vise à comprendre comment ces deux molécules, de polarité et de nature chimique distinctes, interagissent simultanément avec les surfaces étudiées. L'objectif est d'évaluer la sélectivité relative des matériaux, la nature des interactions dominantes, ainsi que la manière dont la présence d'un adsorbat influence le comportement de l'autre. Ces données complètent les analyses précédentes en conditions pures et permettent de dégager des tendances applicables à des scénarios d'adsorption multiphasique.

1. Etude des spectres IRTF

L'analyse spectroscopique infrarouge en conditions compétitives permet d'examiner finement l'évolution des interactions moléculaires à la surface des matériaux lors de l'introduction successive de la vapeur d'eau et du toluène. Le suivi quantitatif repose principalement sur la bande de déformation de l'eau $\delta(\text{H-O-H})$ centrée autour de 1635 cm^{-1} , ainsi que sur la bande aromatique du toluène située aux environs de 1595 cm^{-1} , caractéristiques et peu chevauchantes dans les conditions expérimentales considérées. En comparant les différents scénarios d'adsorption croisée — eau introduite en premier ou toluène introduit en premier — cette approche permet de mettre en évidence la sélectivité des surfaces vis-à-vis de chacun des composés, ainsi que la nature des mécanismes d'éviction, de compétition ou de co-adsorption mis en jeu.

a- Matériaux simples

Les spectres IRTF de la **figure IV.9** mettent en évidence l'effet déterminant de l'ordre d'introduction des adsorbats sur la compétition eau/toluène. Cette réponse différenciée reflète à la fois la polarité de surface des oxydes simples et la nature des interactions accessibles sur chaque matériau.

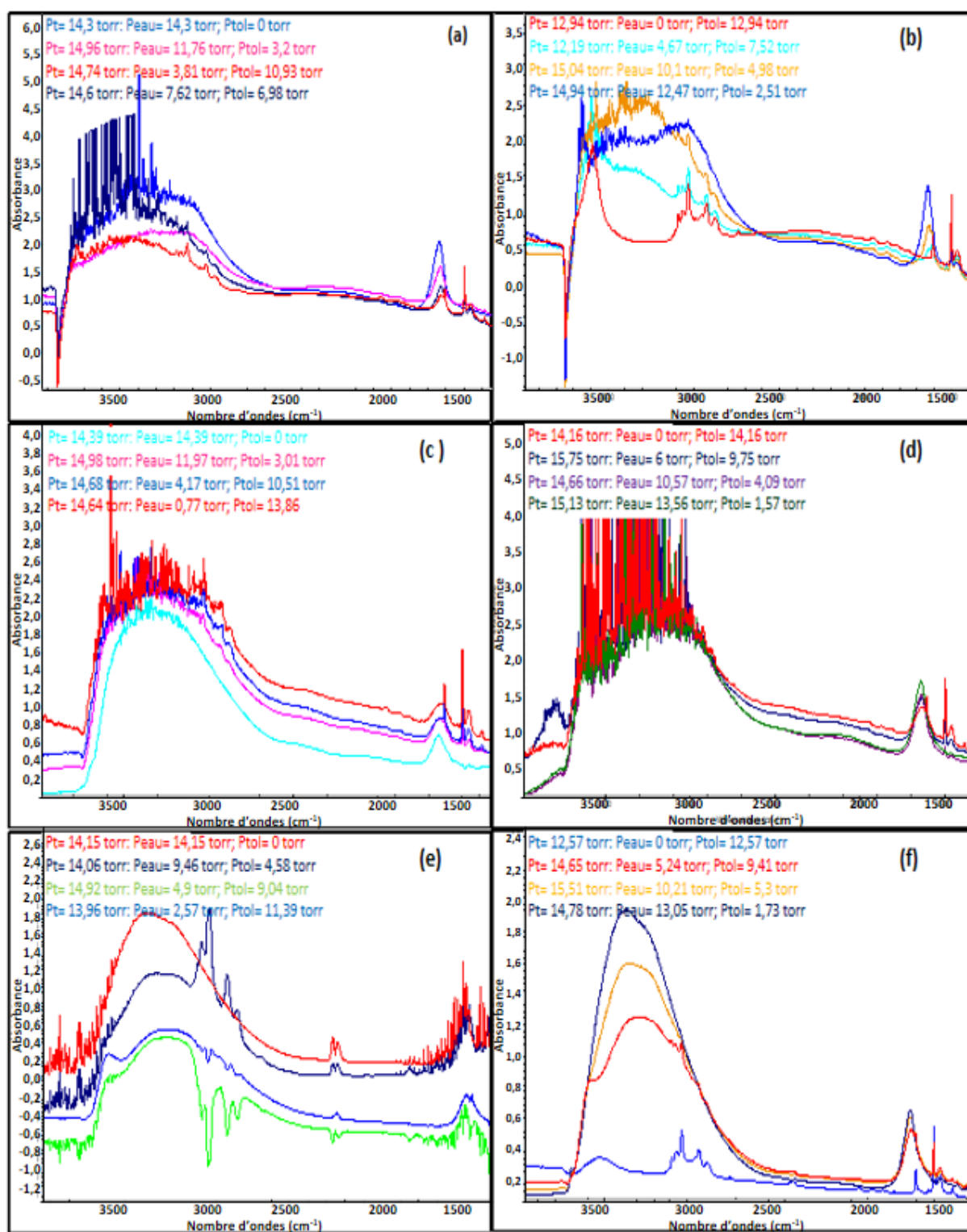


Figure IV.9. Spectres IRTF du suivi de l'adsorption de l'eau-toluène sur (a) SiO₂, (c) Al₂O₃, (e) TiO₂ et du toluène- eau sur (b) SiO₂, (d) Al₂O₃ et (f) TiO₂

Sur SiO₂, l'eau domine systématiquement l'adsorption. Lorsque le toluène est introduit après l'eau (**figure IV.9-a**), ses bandes aromatiques n'apparaissent que faiblement, montrant qu'il ne parvient qu'à s'insérer marginalement dans le réseau hydraté. À l'inverse, lorsque le

toluène est adsorbé en premier (**figure IV.9-b**), l'arrivée de l'eau provoque une atténuation nette, parfois la disparition, de ses signaux, indiquant son déplacement. Cette compétition asymétrique est cohérente avec les observations faites sur silicalite-1/NaY humidifié, où la capacité du toluène chute fortement en présence d'eau [113], ainsi qu'avec les études montrant la recapture rapide de la surface silanolée par l'eau à travers les films minces hydratés [114].

Vient ensuite Al_2O_3 , où le comportement est plus équilibré (**figure IV.9- c/d**). L'eau conserve un avantage marqué, mais les bandes du toluène persistent en milieu humide, traduisant une adsorption parallèle sur des sites distincts. La présence de centres acides de Lewis et de Bronsted permet en effet au toluène d'interagir via des interactions π -Lewis même en présence d'eau, d'où une co-adsorption effective et durable.

Enfin, le TiO_2 pour lequel la sélectivité pour l'eau est très nette. Dans le scénario eau $\rightarrow$ toluène (**figure IV.9-e**), les bandes aromatiques du toluène présentent de très faibles intensités, voire des contributions négatives dans les spectres différentiels, traduisant une diminution nette de la population aromatique à la surface par rapport à l'état de référence. Ce comportement indique un remplacement immédiat du toluène par un réseau hydrogéné fortement stabilisé autour des groupements Ti-OH [115]. Lorsque le toluène est introduit en premier (**figure IV.9-f**), l'arrivée de l'eau conduit à une élimination quasi totale de ses signaux. Cette compétition fortement asymétrique confirme la nature très hydrophile du TiO_2 , en accord avec la littérature sur les oxydes amphotères où l'eau possède un avantage marqué dans les environnements compétitifs [116, 117].

b- Matériaux hybrides

Les spectres infrarouges enregistrés lors de l'adsorption séquentielle (**figure IV.10**) eau $\rightarrow$ toluène (figures a, c, e) et toluène $\rightarrow$ eau (figures b, d, f) sur les matériaux hybrides révèlent des comportements distincts, dépendants à la fois de la composition chimique et de l'ordre d'introduction des vapeurs.

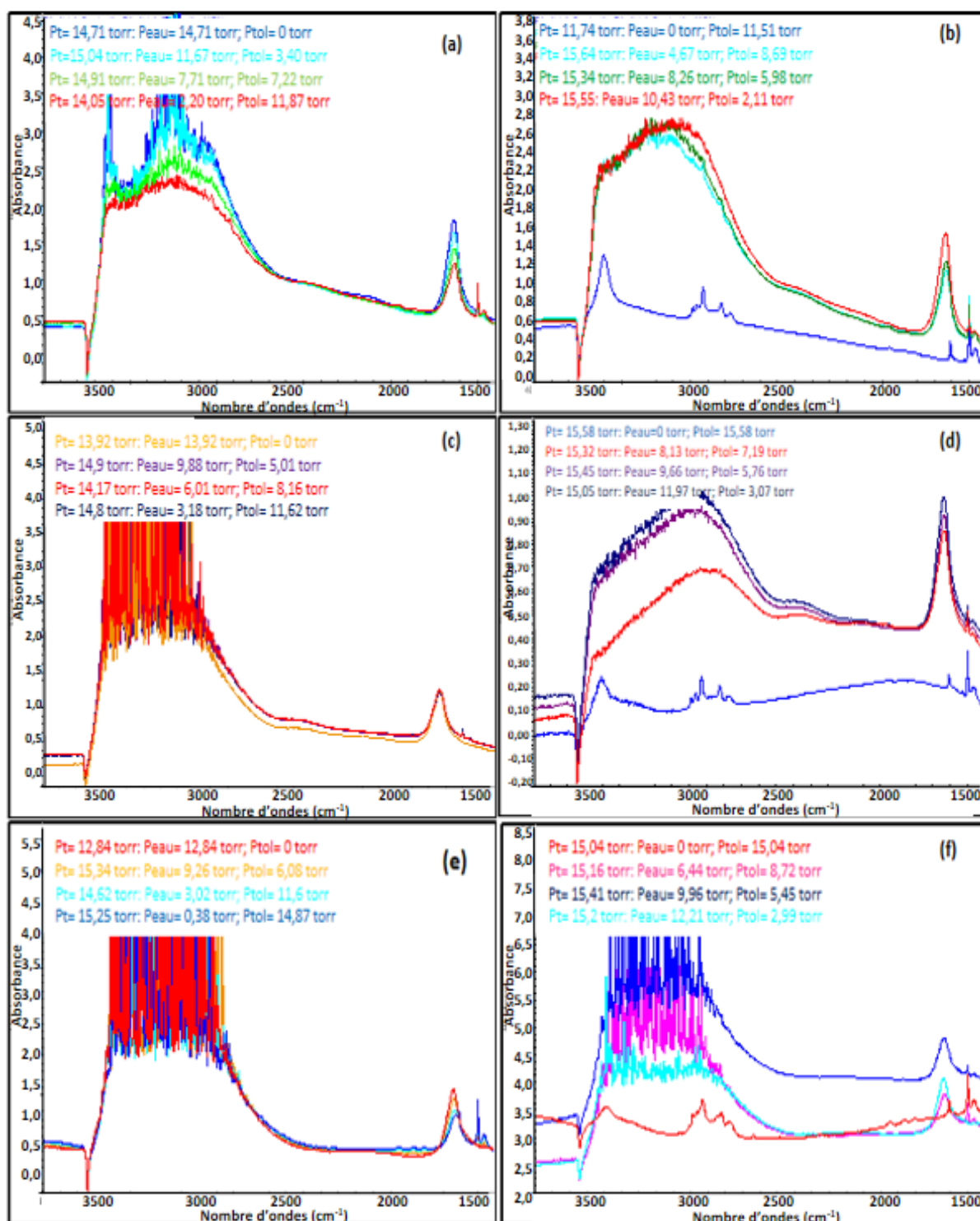


Figure IV.10. Spectres IRTF du suivi de l'adsorption de l'eau-toluène sur (a) 20% AlSi, (c) 50% AlSi, (e) 10% TiSi et du toluène- eau sur (b) 20% AlSi, (d) 50% AlSi et (f) 10% TiSi

Sur le matériau **20 % AlSi**, l'eau garde un net avantage. Lorsque le toluène arrive après l'eau (**figure IV.10-a**), ses bandes demeurent faibles ; et lorsqu'il est adsorbé avant l'eau (**figure IV.10-b**), les signaux aromatiques s'atténuent significativement. La compétition est donc asymétrique, reflet d'une surface globalement hydrophile dominée par les silanols, mais

possédant suffisamment de sites alumine pour permettre une insertion partielle du toluène, comme observé sur d'autres silices alumineuses mésoporeuses [118].

Sur **50 % AlSi** la compétition devient plus équilibrée (**figure IV.10-c/d**). Après pré-adsorption d'eau, le toluène s'adsorbe plus nettement que sur 20 % AlSi, ce qui indique que l'augmentation d'alumine renforce la capacité à retenir l'aromatique via les sites Lewis. En sens inverse, l'arrivée de l'eau réduit les signaux du toluène sans les supprimer totalement. La co-adsorption est donc réelle : l'eau occupe les sites hydrophiles, tandis que le toluène se fixe préférentiellement sur les sites acides, comportement typique des solides présentant une double nature acido-basique [119, 120].

Enfin, sur **10 % TiSi** la surface montre une sélectivité très marquée pour l'eau (**figure IV.10-e/f**). Quand le toluène arrive après l'eau, ses bandes restent faibles et instables ; lorsqu'il est introduit en premier, l'arrivée de l'eau provoque sa disparition rapide. La compétition asymétrique reflète l'influence dominante des groupes Ti-OH, capables de structurer un réseau hydrogène très stable. Ce résultat concorde avec les observations rapportées sur TiO₂-SiO₂, où la polarité locale des sites Ti confère un avantage net à l'eau dans les environnements compétitifs [121, 122].

2. Etudes des isothermes d'adsorption

2.1. Comparaison avec les isothermes en conditions pures

L'analyse spectroscopique IRTF a mis en évidence la nature des interactions entre eau et toluène lors de la co-présence sur les matériaux. Pour quantifier ces effets et évaluer leur impact sur la capacité d'adsorption, les isothermes obtenues en conditions compétitives ont été comparées à celles mesurées en conditions pures. Cette approche permet de relier directement la sélectivité observée dans les spectres aux mécanismes d'éviction, de co-adsorption ou de blocage textural révélés par les isothermes.

2.1.1. Adsorption de l'eau

L'analyse comparative des isothermes d'adsorption de l'eau en conditions pures et compétitives sur les oxydes simples révèle des modifications notables, tant en quantité adsorbée qu'en forme d'isotherme, traduisant des comportements spécifiques face à la présence du toluène en phase gazeuse.

a- Oxydes simples

La **figure IV.11** illustre les isothermes de l'adsorption de l'eau en conditions pures avec celles en condition compétitives

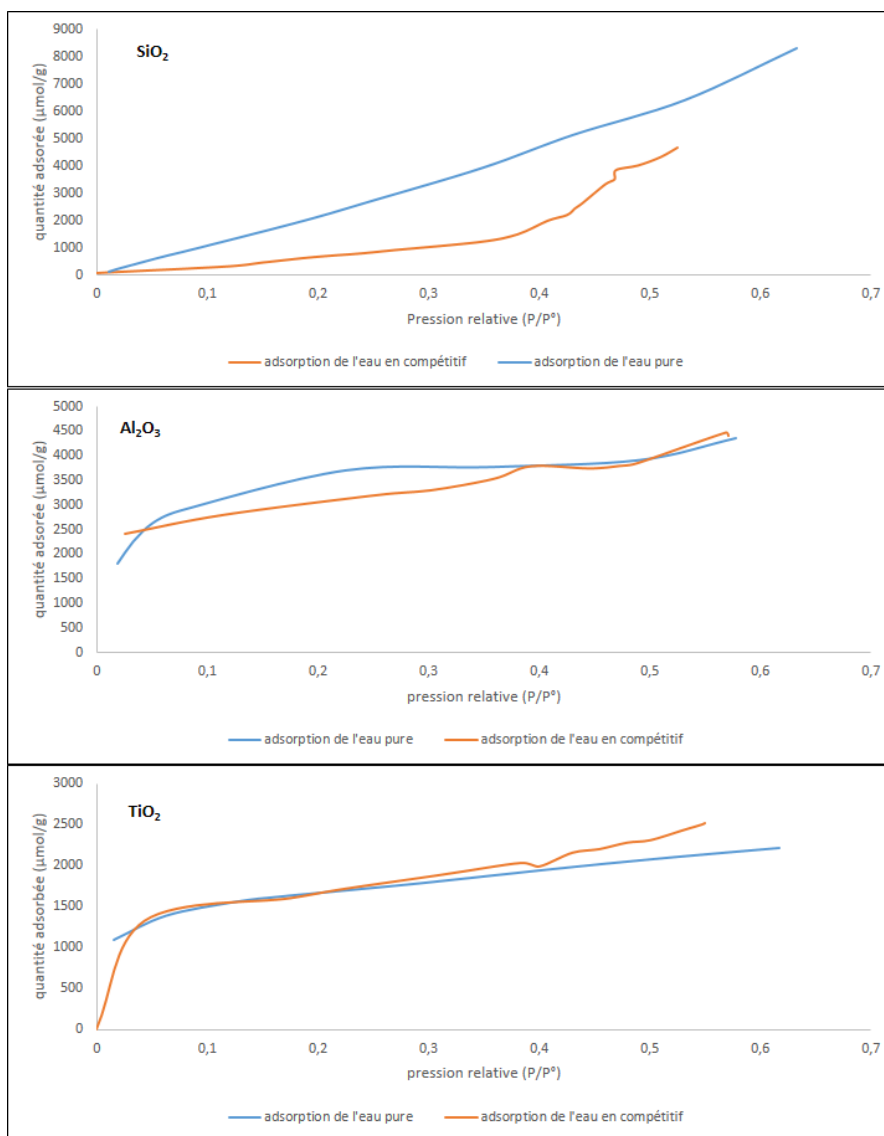


Figure IV.11. Comparaison des isothermes d'adsorption de l'eau pure et dans les conditions compétitives pour les oxydes simples

Sur **SiO₂**, l'isotherme compétitive présente une baisse marquée de capacité et une allure irrégulière par rapport à l'isotherme pure. Cette diminution reflète un phénomène double:

- la forte affinité chimique des silanols pour l'eau,
- le piégeage du toluène dans les mésopores étroits ($SBET = 596 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; $D \approx 4 \text{ nm}$), où il forme des agrégats difficiles à déloger [118].

Ces zones confinées limitent l'accès de l'eau en compétition, ce qui est cohérent avec l'atténuation locale des bandes ν_{OH} observées dans les spectres compétitifs [52, 114] et avec les phénomènes de blocage rapportés pour les composés organiques dans les pores de silice [123].

Pour Al_2O_3 , les isothermes pure et compétitive sont presque confondues. L'eau conserve une affinité dominante en raison de la présence simultanée de sites acides de Lewis et Brønsted, très attractifs pour la molécule polaire. La porosité relativement large ($D \approx 6$ nm ; $V = 0,52$ cm³·g⁻¹) permet la co-existence locale des deux adsorbatifs sans exclusion mutuelle [124, 125]. Ce résultat reflète la co-adsorption identifiée en IRTF, où les bandes aromatiques persistent en milieu humide [126].

Sur TiO_2 l'impact de la compétition reste modéré : l'isotherme de l'eau est légèrement perturbée mais proche de l'isotherme pure. La porosité ouverte ($D \approx 15$ nm) limite le piégeage du toluène, tandis que les groupes Ti–OH confèrent une forte affinité pour l'eau [115]. Les variations observées (réduction légère ou fluctuations locales) reflètent plutôt une coexistence partielle dans les pores qu'un véritable remplacement [127].

De manière générale, la sensibilité des matériaux à la compétition eau–toluène pour l'adsorption sur les sites hydroxyles et acides de surface, ainsi que pour l'occupation des pores, suit l'ordre : $SiO_2 \gg TiO_2 > Al_2O_3$, en parfaite cohérence avec la lecture IRTF.

b- Matériaux hybrides

La **figure IV.12** montre la différence entre l'adsorption en conditions pures et compétitives de l'eau sur les oxydes mixtes

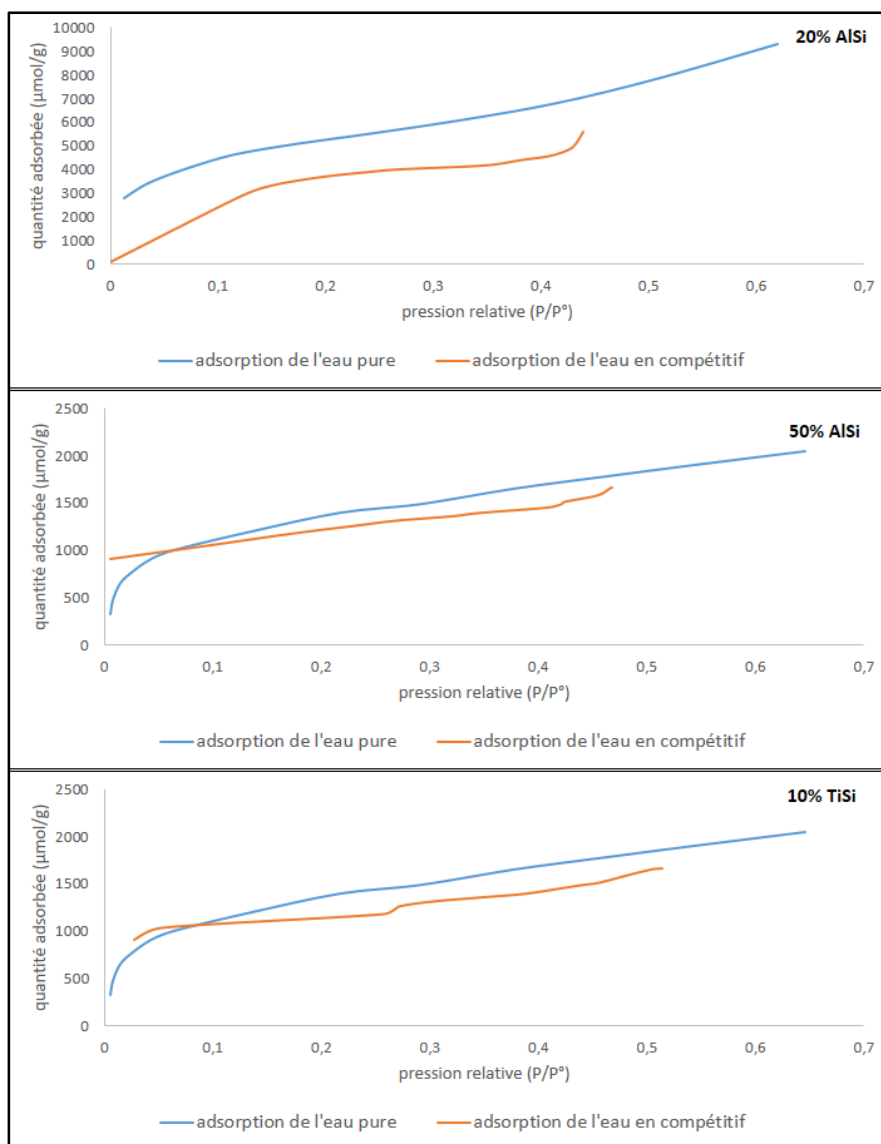


Figure IV.12. Comparaison des isothermes d'adsorption de l'eau pure et dans les conditions compétitives pour les oxydes mixtes

Sur le **20 % AlSi**, l'eau en condition pure dépasse nettement l'isotherme en conditions compétitives. Ce comportement apparent s'explique par l'effet coopératif souligné par les spectres IRTF : l'eau impose rapidement sa présence, restructure l'environnement poreux et déplace le toluène hors des zones confinées. La microporosité marquée ($D \approx 5$ nm) et la surface élevée favorisent cette densification d'eau [119], pouvant conduire à une légère surestimation apparente lors de l'intégration.

Sur **50 % AlSi**, l'isotherme compétitive reste proche de l'isotherme pure, avec seulement un excès léger à pression intermédiaire. La porosité large ($D \approx 13$ nm) et la surface plus faible ($73 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) réduisent les effets de confinement [14, 66], permettant une co-

adsorption équilibrée eau/toluène. La compétition est donc modérée, ce que confirment les spectres où les deux types de bandes coexistent [128].

Enfin, sur le **10 % TiSi**, l'eau en compétitif est légèrement inférieure à l'eau en pur. L'arrivée de l'eau remplace le toluène, mais la densité de sites Ti–OH est plus limitée que dans TiO₂ ou 20 % AlSi [129]. La surface spécifique intermédiaire (223 m²·g⁻¹) et les pores ~7 nm favorisent une co-accessibilité des deux molécules [130], ce qui réduit l'impact de la compétition sans effet de renforcement, conformément au comportement IRTF [131].

2.1.2. Adsorption du toluène

a- Oxydes simples

La **figure IV.13** illustre les isothermes de l'adsorption du toluène en conditions pures avec celles en condition compétitives

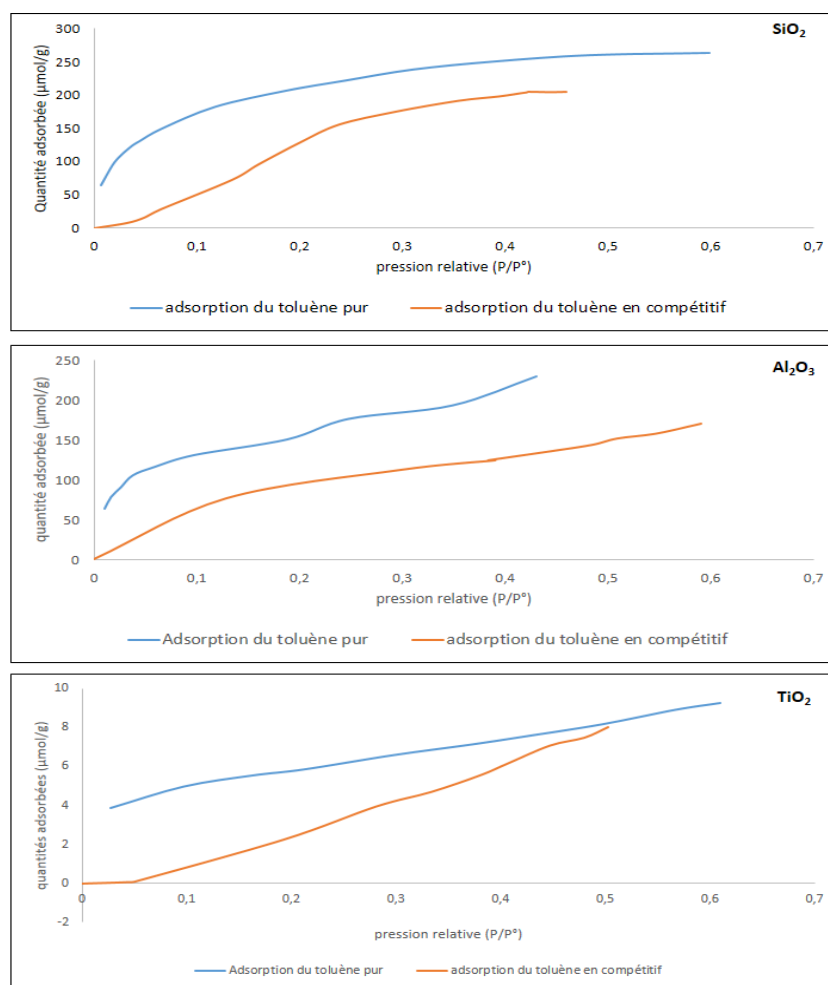


Figure IV.13. Comparaison des isothermes d'adsorption du toluène pur et dans les conditions compétitives

Sur SiO_2 , l'adsorption du toluène chute fortement en présence d'eau, en particulier aux faibles pressions. Ce comportement reflète :

- la compétition chimique : les silanols favorisent l'eau par liaison hydrogène, empêchant l'ancrage du toluène [114].
- l'effet textural : les pores étroits (~ 4 nm) favorisent le piégeage du toluène en conditions pures, mais l'arrivée d'eau déstructure ou déplace ces agrégats organiques [66].

La combinaison de remplacement et le blocage explique l'isotherme compétitive fortement affaiblie, en cohérence avec les phénomènes décrits dans la littérature sur les films d'eau en surface silicatée [112, 132]

Sur Al_2O_3 , la diminution est plus modérée : l'eau conserve son avantage, mais une fraction du toluène reste adsorbée. L'existence de sites acides de Lewis favorise l'interaction π -Lewis du toluène, même en présence d'eau, tandis que la porosité modérément large permet leur co-présence [125]. Cette signature, co-adsorption plutôt que remplacement, est typique des surfaces amphotères [133].

Sur TiO_2 , les quantités absolues de toluène sont faibles, mais la réduction relative en compétition reste limitée aux faibles pressions. La porosité large (15 nm) permet au toluène de rester accessible dans les volumes poreux, mais les sites Ti-OH favorisent toujours l'eau dès qu'elle est présente [124]. Le résultat est un profil intermédiaire : ni blocage complet, ni co-adsorption marquée, mais une compétition dépendant fortement de la pression.

b- Matériaux hybrides

La comparaison entre les isothermes d'adsorption expérimentales du toluène en conditions pures et compétitives est présentée dans la **figure IV.14**.

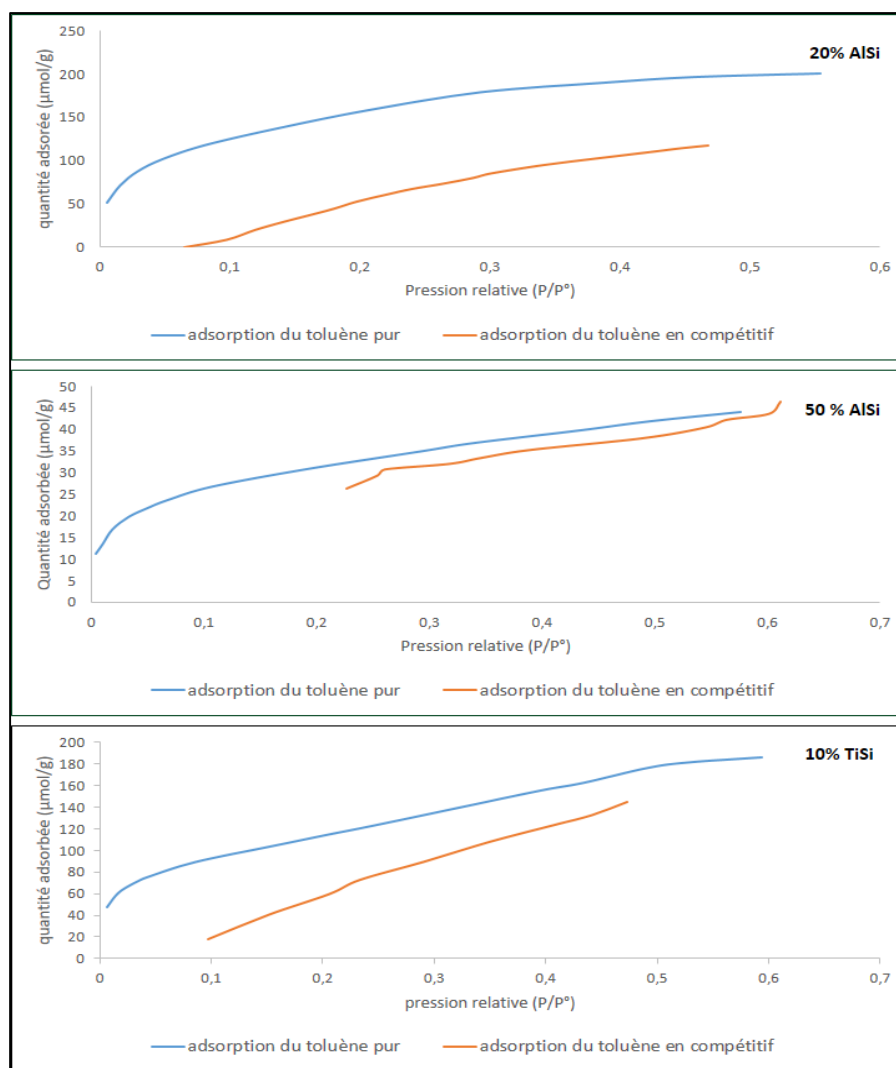


Figure IV.14. Comparaison des isothermes d'adsorption du toluène pur et dans les conditions compétitives

Sur **20 % AISi**, la compétition entraîne une chute très marquée de la capacité du toluène. L'eau occupe préférentiellement les sites actifs, déloge le toluène dans les micropores, et restructure les couches adsorbées — comportement cohérent avec l'analyse IRTF [119, 134]. et avec l'effet de confinement prononcé (~ 5 nm).

Sur **50 % AISi**, la réduction est plus progressive. Le toluène conserve une adsorption significative même en présence d'eau, grâce à la porosité large (~ 13 nm) qui facilite une répartition distincte des deux molécules [66]. Les spectres IRTF confirmaient déjà cette co-adsorption, d'où une diminution modérée plutôt qu'une suppression brutale.

Sur **10 % TiSi**, l'adsorption du toluène en compétitif diminue nettement mais sans être entièrement inhibée [131]. La densité limitée en sites Ti–OH et la mésoporosité intermédiaire

(~7 nm) permettent au toluène de persister dans certaines zones, comme le reflète aussi la réponse spectroscopique [129, 135]. La compétition est donc partielle mais efficace.

2.2. Ajustement aux modèles théoriques

Afin de confronter rigoureusement les observations expérimentales aux descriptions théoriques, deux approches complémentaires ont été retenues : le modèle de Langmuir généralisé choisi pour sa capacité à représenter un comportement de surface limité par un nombre fini de sites équivalents et une approche IAST couplée à la loi de Freundlich (IAST–Freundlich) retenue pour intégrer empiriquement l'hétérogénéité énergétique des sites. Le choix de ces deux modèles obéit à une double justification : le modèle de Langmuir généralisé permet d'évaluer dans quelle mesure l'adsorption compétitive peut être interprétée comme un partage de sites "monomoléculaires" et localisés, tandis que l'IAST–Freundlich offre un cadre thermodynamique pour prédire le comportement des mélanges à partir d'isothermes monocomposants lorsque la distribution d'énergies est marquée. Ces deux approches cadrent donc respectivement les limites "homogènes" et "hétérogènes" de l'interprétation, et servent de test pour identifier lequel est le plus pertinent sur chaque matériau étudié.

Les paramètres mono-composants nécessaires aux prédictions ont été extraits des ajustements présentés en section 2.2. ($Q_{\max}$, b_i pour Langmuir ; $K_{F,i}$ et n_i pour Freundlich). Cette procédure garantit la cohérence méthodologique : les isothermes en conditions pures servent de base aux prédictions binaires, conformément à l'hypothèse d'additivité classique (IAST) et à la formulation du Langmuir généralisé. Pour chaque matériau, les jeux de paramètres ainsi déterminés ont été insérés tels quels dans les équations correspondantes ; aucun recalage sur les données compétitives n'a été effectué, afin de tester strictement la capacité prédictive des modèles à partir de données mono-composant. Les critères d'évaluation retenus pour apprécier la qualité des ajustements sont le coefficient de détermination (R^2) et la racine de l'erreur quadratique moyenne (RMSE), choisis pour leur complémentarité : R^2 renseigne la fidélité qualitative de la forme, RMSE quantifie l'erreur absolue.

2.2.1. Comportement de l'eau en présence de toluène : ajustement aux modèles

La **figure IV. 15** illustre la qualité d'ajustement des modèles de Langmuir généralisé et de IAST–Freundlich aux isothermes expérimentales obtenues pour l'adsorption de l'eau sur les différents matériaux préalablement saturés en toluène. Les paramètres statistiques associés à ces ajustements sont rassemblés dans le **tableau IV.6** ci-dessous. D'une manière générale, les

deux modèles reproduisent les tendances globales de l'adsorption compétitive, mais avec des degrés d'adéquation variables selon la nature du solide.

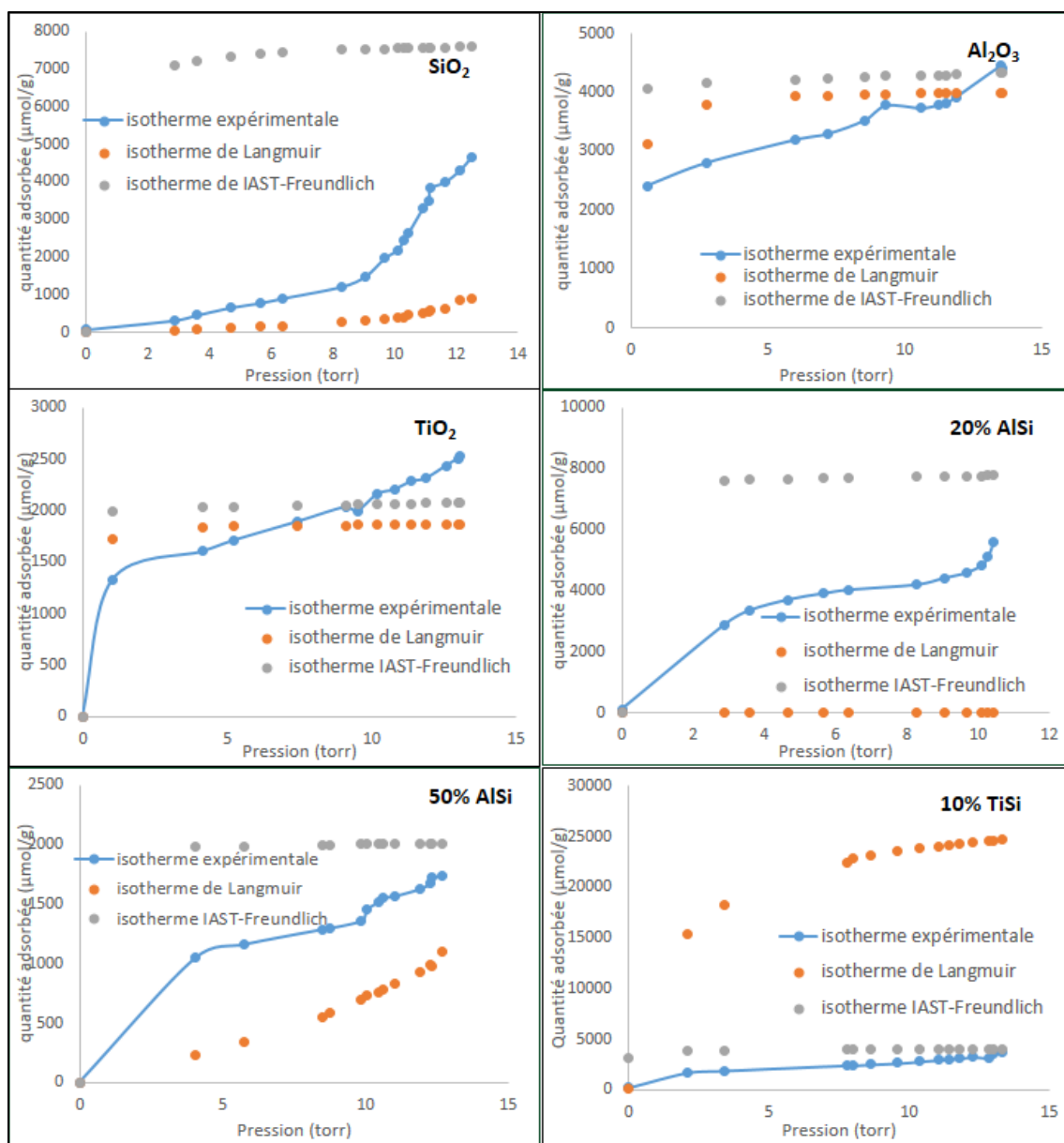


Figure IV.15. Ajustement aux modèles théoriques de l'adsorption de l'eau sur une surface saturée en toluène

L'ajustement de l'eau en présence de toluène (données : isothermes expérimentales d'eau sur surfaces préalablement saturées en toluène) met en évidence des comportements variables selon la nature du solide. Sur la silice, le modèle de Langmuir généralisé fournit un ajustement raisonnable de la forme expérimentale (R^2 modéré) et une RMSE acceptable : ceci suggère qu'une partie de l'adsorption de l'eau en conditions compétitives peut être interprétée comme l'occupation de sites accessibles et quasi-équivalents (silanols superficiels) restant disponibles malgré la présence de toluène. À l'inverse, l'IAST-Freundlich, qui impose une

distribution d'énergies continue, n'arrive pas à reproduire la courbe expérimentale de la silice saturée en toluène (faible R^2 , RMSE élevé), ce qui indique que, dans ce cas particulier, la structure poreuse confinée et le piégeage textural dominant la réponse, de sorte que la simple hétérogénéité énergétique ne suffit pas à rendre compte de la forme observée. Sur l'alumine, la situation est inversée : l'IAST-Freundlich montre une excellente capacité descriptive ($R^2 \approx 0,90$), traduisant la nécessité d'un modèle non linéaire capable de représenter une très large distribution d'énergies (sites Al^{3+} de forte affinité, sites Brønsted/Lewis variés). Pour le TiO_2 , les deux modèles présentent des performances comparables, indiquant un caractère mixte où coexistent des sites relativement uniformes et des zones d'énergies distinctes ; l'interprétation physique retenue est celle d'une combinaison de sites Ti-OH fortement réactifs et de zones mésoporeuses ouvertes, conduisant à un comportement intermédiaire.

Pour les matériaux hybrides, les ajustements confirment leur caractère transitionnel. Le 20 % AlSi est légèrement mieux décrit par le Langmuir généralisé, indiquant une adsorption encore dominée par des sites homogènes hérités de la silice, malgré l'introduction d'aluminium. Le 50 % AlSi montre des performances élevées pour les deux modèles, révélant une hétérogénéité énergétique plus marquée combinée à une organisation poreuse désordonnée. Enfin, le 10 % TiSi est globalement mieux représenté par le Langmuir généralisé, suggérant une adsorption gouvernée par des sites Ti-OH et Si-OH relativement équivalents, en cohérence avec son comportement intermédiaire observé par IRTF.

Tableau IV.6. Paramètres statistiques de l'ajustement aux modèles théoriques de l'adsorption de l'eau dans les conditions compétitives

	Langmuir généralisé		IAST-Freundlich	
	R^2	RMSE	R^2	RMSE
SiO₂	0,96	6432	0,16	15639
Al₂O₃	0,55	1272	0,90	2033
TiO₂	0,76	1014	0,75	839
20% AlSi	0,82	10068	0,73	8323
50% AlSi	0,84	1863	0,79	1464
10% TiSi	0,86	53389	0,78	4058

2.2.2. Comportement du toluène en présence d'eau : ajustement aux modèles

La **Figure IV.16** illustre l'ajustement des modèles de Langmuir généralisé et d'IAST-Freundlich aux isothermes expérimentales du toluène adsorbé sur des surfaces préalablement hydratées, tandis que le **Tableau IV.7** en résume les paramètres statistiques (R^2 et RMSE).

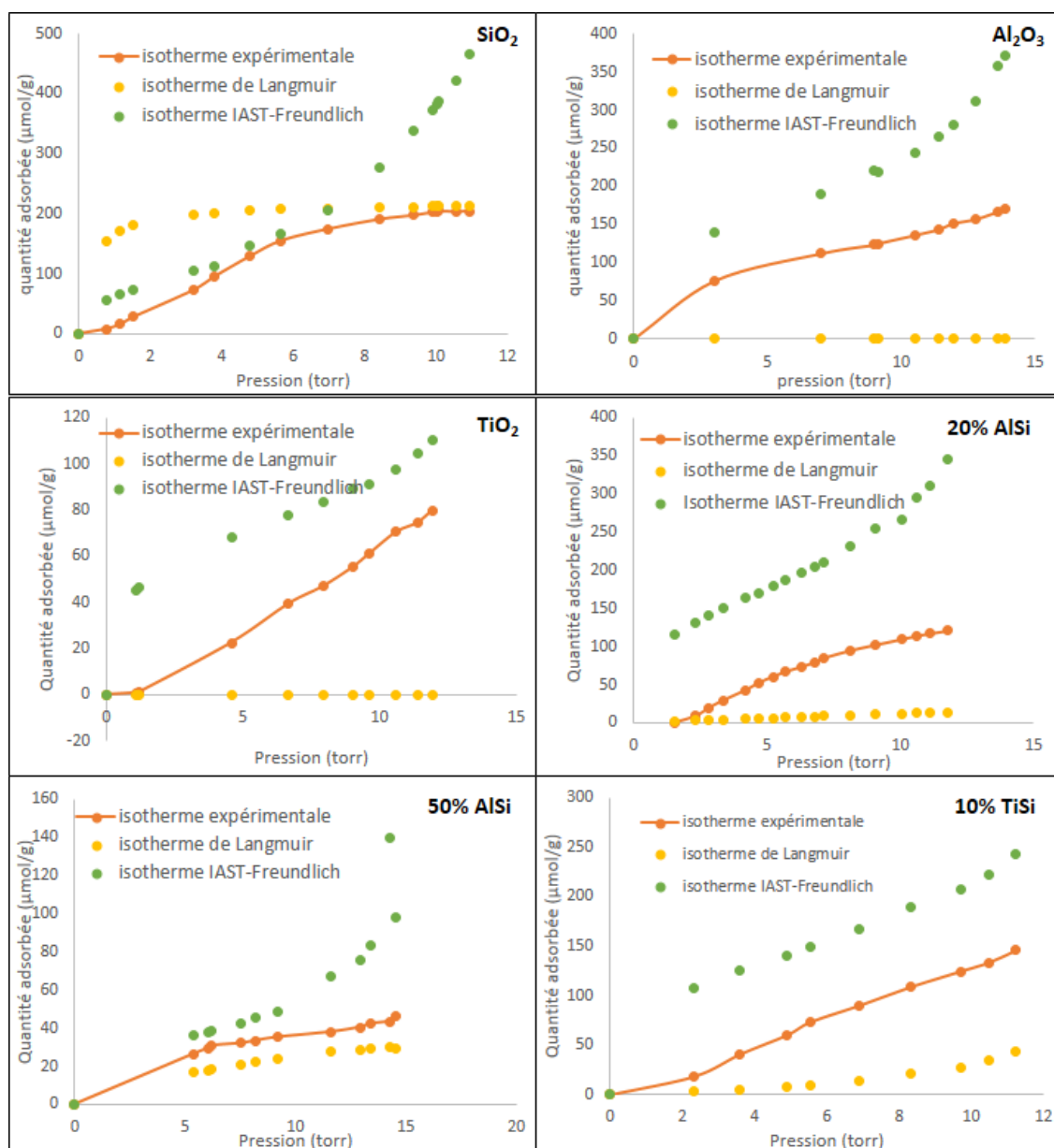


Figure IV.16. Ajustement aux modèles théoriques de l'adsorption du toluène sur une surface préalablement hydratée

Tableau IV.7. Paramètres statistiques de l'ajustement aux modèles théoriques de l'adsorption de l'eau dans les conditions compétitives

	Langmuir généralisé		IAST-Freundlich	
	R ²	RMSE	R ²	RMSE
SiO ₂	0,45	231	0,84	351
Al ₂ O ₃	0,46	310	0,95	294
TiO ₂	0,77	118	0,85	82
20% AlSi	0,97	204	0,90	419
50% AlSi	0,97	28	0,68	91
10% TiSi	0,88	160	0,90	179

L'ajustement du toluène sur surfaces préalablement hydratées livre une autre lecture complémentaire. Sur SiO₂ et Al₂O₃, l'IAST–Freundlich décrit généralement mieux les isothermes expérimentaux du toluène que le Langmuir généralisé ; cela traduit le fait que, en présence d'eau, la distribution d'énergie des sites accessibles au toluène devient plus marquée (sites partiellement recouverts, accès sélectif aux microporosités), de sorte que la non-linéarité de Freundlich est nécessaire pour rendre compte de la forme observée. En revanche, pour les matériaux AlSi (20 % et 50 %), le Langmuir généralisé présente souvent une supériorité statistique : l'adsorption du toluène sur ces hybrides demeure localisée sur un nombre fini de sites acides de l'aluminium suffisamment accessibles, même en milieu humide, d'où une description par sites quasi-équivalents qui reste acceptable. Pour le 10 % TiSi, les deux modèles donnent des performances comparables, ce qui reflète une distribution intermédiaire de sites polarisables et la capacité du titane à stabiliser localement le toluène sans créer une distribution énergétique excessive [131, 136].

2.2.3. Bilan comparatif des modèles en conditions compétitives

L'analyse critique des résultats statistiques (Tableaux IV.6 et IV.7) conduit à trois conclusions opérationnelles : i.aucun des deux modèles n'est universellement adéquat : leur pertinence dépend fortement de la chimie de surface et de la texture. ii.la supériorité d'un modèle en termes de R² n'implique pas automatiquement une faible erreur absolue ; il est donc essentiel d'interpréter conjointement R²et RMSE pour juger de la qualité physique de l'ajustement. iii.les écarts observés (R² élevé mais RMSE élevé, ou inversement) signalent des phénomènes non capturés par les cadres analysés, en particulier des effets cinétiques,

d'hystérésis ou de piégeage dans des pores confinés, et justifient la nécessité d'une confrontation expérimentale directe (courbes croisées) pour éclairer ces mécanismes.

Enfin, sur la base de ces résultats, la stratégie retenue pour la suite est la suivante : l'IAST–Freundlich est adoptée comme outil de prédiction privilégié pour la simulation des isothermes compétitives (section 4.2.5), en raison de sa capacité générale à intégrer l'hétérogénéité énergétique et à fournir une référence thermodynamique cohérente avec la plupart des cas étudiés. Cependant, cette adoption est conditionnée par une mise en garde explicite : lorsque les diagnostics statistiques (RMSE élevé, formes expérimentales atypiques) révèlent des écarts significatifs, les prédictions IAST seront considérées comme qualitatives et nécessiteront une interprétation complémentaire par les mesures expérimentales non-équilibre (courbes croisées) et par l'indice d'hydrophobicité qui synthétise la réponse expérimentale réelle. Cette position pragmatique permet de concilier l'usage d'un cadre prédictif utile (IAST–Freundlich) et la reconnaissance des limites inhérentes aux modèles d'équilibre face aux effets structuraux et cinétiques réellement observés dans nos matériaux.

2.3. Analyse mécanistique de la compétition eau/toluène

2.3.1. Courbes expérimentales

L'analyse mécanistique de la compétition eau/toluène repose sur l'examen des courbes croisées expérimentales, obtenues pour les deux séquences opératoires (eau $\rightarrow$ toluène et toluène $\rightarrow$ eau). Ces courbes permettent de visualiser directement la redistribution des sites d'adsorption lors de l'introduction successive des deux molécules, et constituent un outil essentiel pour caractériser la sélectivité de surface et le degré d'hydrophobicité [120]. La **figure IV.17** regroupe les courbes croisées expérimentales pour les matériaux étudiés, Ces tracés offrent une image directe de la redistribution des sites d'adsorption sous conditions compétitives.

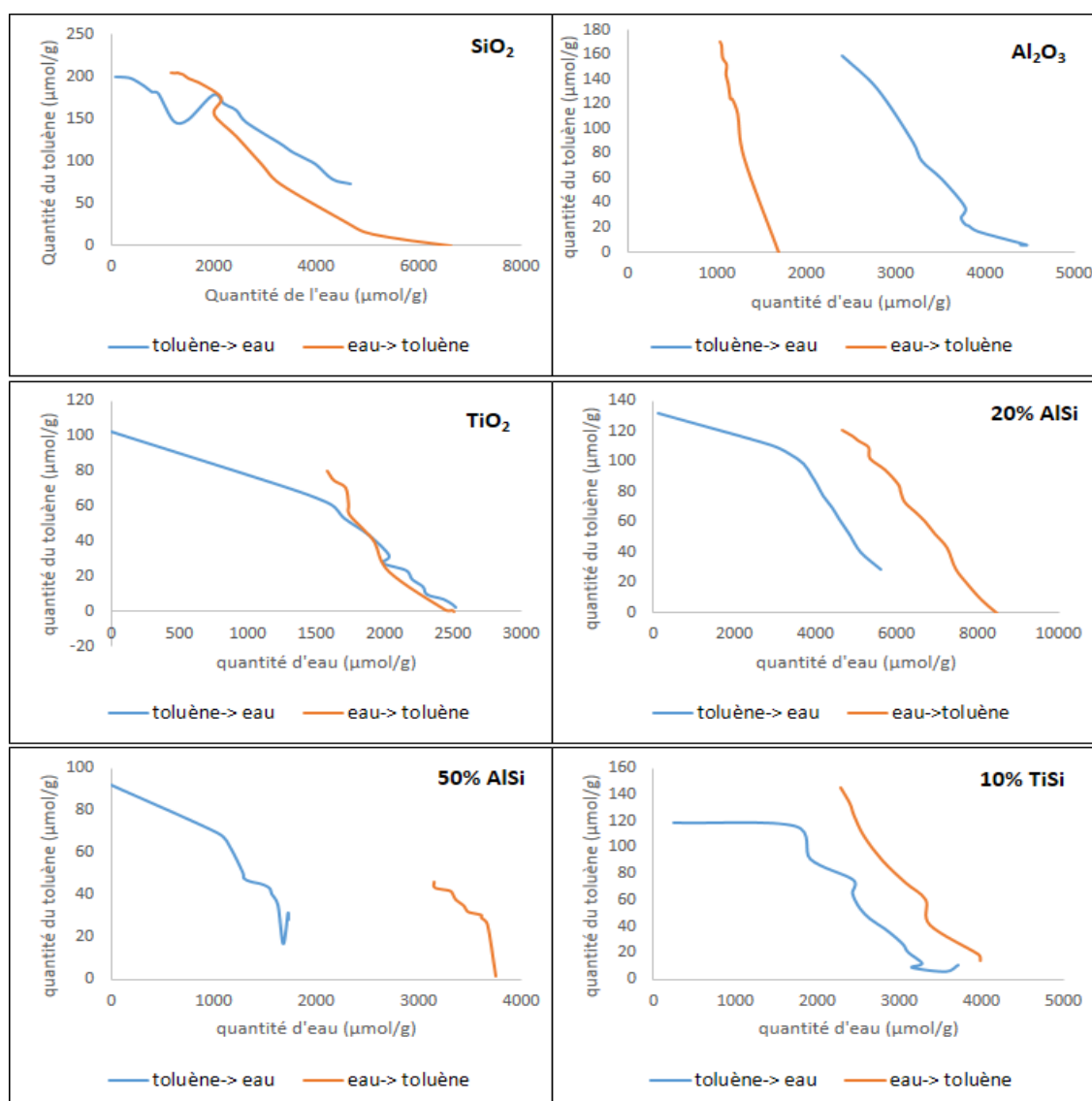


Figure IV.17. Courbes croisées expérimentales : quantité du toluène adsorbée en fonction de la quantité d'eau correspondante.

Sur la silice, La courbe toluène → eau montre une désorption progressive mais continue du toluène dès l'arrivée de l'eau, parallèlement à une augmentation rapide et soutenue de la quantité d'eau adsorbée. Ce comportement traduit une compétition directe pour les silanols et confirme le caractère très hydrophile de la silice amorphe [137, 138]. La pente marquée de la courbe indique une capacité élevée de l'eau à évincer le toluène, en raison de la forte affinité des groupes Si–OH pour H₂O [120].

Sur l'alumine, l'introduction d'eau entraîne une désorption quasi instantanée du toluène, révélant une préférence absolue de la surface pour H₂O. La forte densité de sites de Lewis et Brønsted favorise en effet l'adsorption de l'eau, qui devient majoritaire même à faible pression

partielle [44]. La sélectivité observée est typique d'un matériau hautement polaire, où l'adsorption organique n'est possible qu'en conditions parfaitement sèches.

Le TiO_2 présente une transition plus graduelle : la pente modérée de la courbe toluène $\rightarrow$ eau indique une coexistence partielle des deux adsorbats. La diversité des sites de surface (Ti^{4+} Lewis, groupes Ti-OH) permet un partage des fonctions d'adsorption [139]. Ce comportement confirme la polarité intermédiaire déjà mise en évidence par les isothermes individuelles.

Les matériaux mixtes AlSi montrent une compétition atténuée par rapport à l'alumine. La pente moins abrupte traduit une réduction de la densité de sites acides liée à l'incorporation de Si dans le réseau, ce qui diminue la polarité globale [140].

La différence entre les deux solides suit la logique du rapport Si/Al :

- 50% AlSi (surface plus riche en Al) reste le plus hydrophile,
- 20% AlSi présente une polarité plus faible, cohérente avec une proportion plus importante de motifs siloxanes.

Le solide TiSi se distingue par la désorption minimale du toluène en présence d'eau, et par des valeurs élevées de toluène adsorbé dans les deux séquences. Ce résultat atteste d'une hydrophobicité marquée, cohérente avec la présence de sites Ti-O-Si moins polaires et d'une affinité renforcée pour les composés aromatiques, conformément aux observations IRTF [137].

Ces observations convergent vers une hiérarchie claire de la polarité de surface :

$$\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 \gg \text{TiO}_2 > 50\% \text{ AlSi} > 20\% \text{ AlSi} > 10\% \text{ TiSi}$$

Cette hiérarchie reflète une transition continue d'un comportement fortement hydrophile vers un comportement fortement organophile.

La variation observée entre les matériaux hybrides résulte directement de la modulation du réseau Si-O-M ($\text{M} = \text{Al}$ ou Ti), qui contrôle la densité et la nature des sites de surface. Une teneur accrue en aluminium augmente la proportion de groupes Al-OH hydrophiles, tandis que l'introduction de titane favorise des interactions plus apolaires [141, 142].

Les courbes croisées confirment que l'adsorption compétitive eau/toluène résulte d'un équilibre subtil entre nature des sites, polarité locale et structure du réseau. Elles constituent une base expérimentale solide pour l'évaluation quantitative de l'indice d'hydrophobicité,

développée dans la section suivante, et corroborent les tendances déjà proposées dans la littérature sur les matériaux oxydes fonctionnels [120, 142].

2.3.2. Courbes prédites théoriquement

L'étape de prédiction vise à confronter les mécanismes identifiés expérimentalement à une approche entièrement théorique, en générant les courbes croisées issues du modèle IAST couplé à l'équation de Freundlich. À partir des isothermes des corps purs, cette méthode permet d'estimer la répartition eau/toluène sur la surface en tenant compte de l'hétérogénéité énergétique du solide. Les courbes obtenues (**Figures IV.18 et IV.19**) illustrent l'évolution simultanée des quantités adsorbées lorsque la pression partielle de l'un des constituants augmente, et constituent un outil direct pour évaluer la sélectivité prédite des matériaux vis-à-vis d'un adsorbat polaire (H_2O) ou apolaire (toluène).

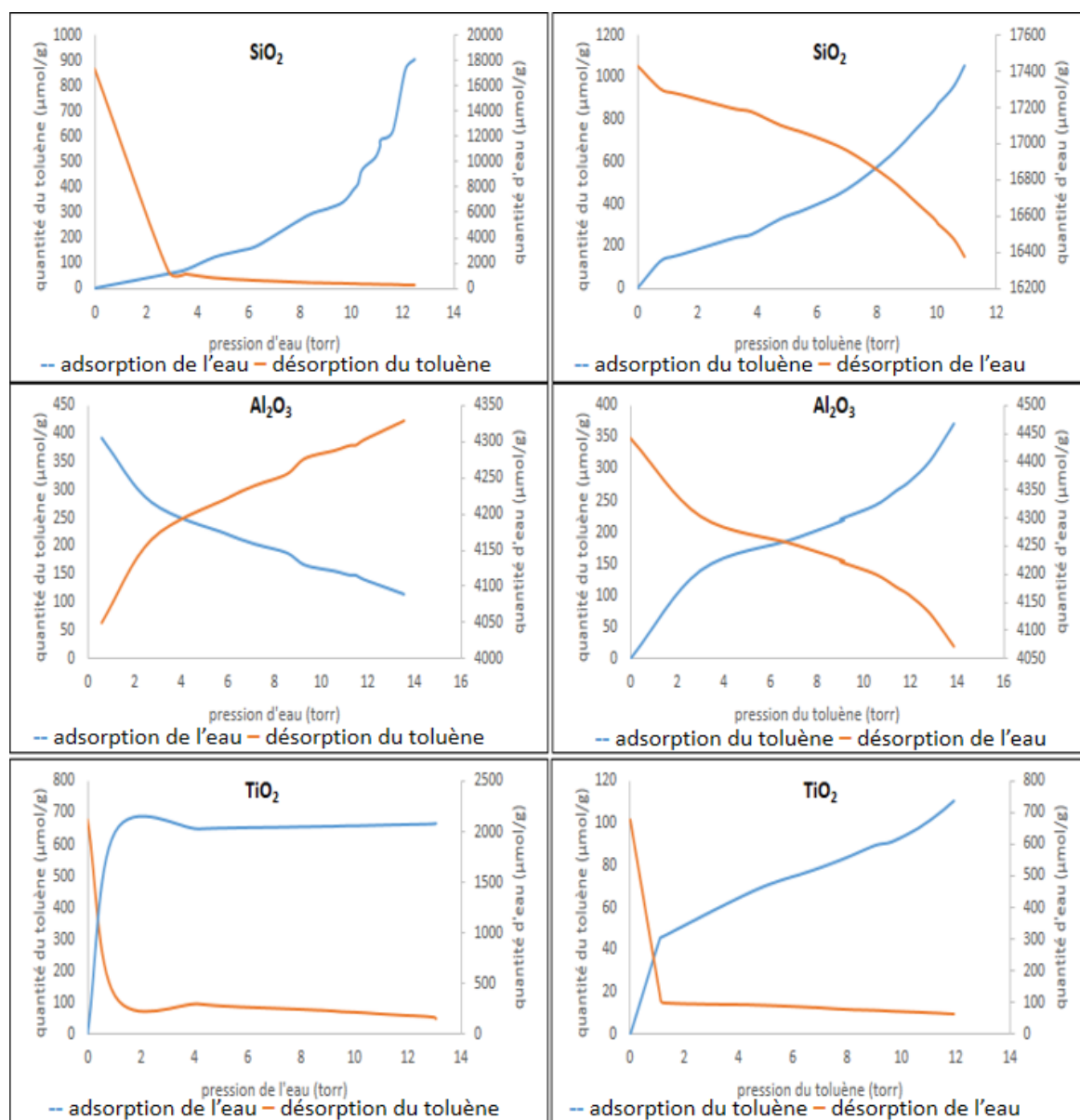


Figure IV.18. Courbes croisées prédites par le modèle IAST-Freundlich pour les oxydes simples

Le modèle reproduit clairement le caractère très hydrophile de la silice. Dans le scénario $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{toluène}$, l'eau supprime immédiatement le toluène, dont la quantité adsorbée chute à des valeurs quasi nulles. Lors de l'introduction du toluène sur une surface préalablement hydratée, celui-ci ne parvient pas à déplacer l'eau, confirmant la forte stabilité du réseau de liaisons hydrogène associé aux silanols [66].

→ Le modèle prédit donc une sélectivité totale pour H_2O , en accord avec les observations expérimentales.

Les courbes prédites de l'alumine montrent une compétition plus nuancée. Une fraction de l'eau reste fixée même à pression croissante de toluène, ce qui reflète la présence simultanée:

- de sites hydroxyles fortement liés,
- de sites acides de Lewis susceptibles d'interagir avec les cycles aromatiques [10].

Dans le sens inverse, l'eau finit par supplanter le toluène, témoignant d'une sélectivité globale encore favorable à la molécule polaire.

→ Le modèle décrit une compétition réelle, plus marquée que sur la silice mais cohérente avec la polarité élevée de l'alumine.

Pour le dioxyde de titane, les prédictions montrent une faible dépendance vis-à-vis de la présence d'eau :

- la quantité de toluène reste relativement stable,
- l'eau augmente modérément seulement à haute pression.

Cette réponse traduit la nature amphotère du TiO_2 et sa diversité de sites (Ti^{4+} Lewis, Ti-OH faiblement acides), capables d'accueillir les deux molécules [139].

→ Le modèle confirme un caractère plus hydrophobe, cohérent avec les observations de désorption.

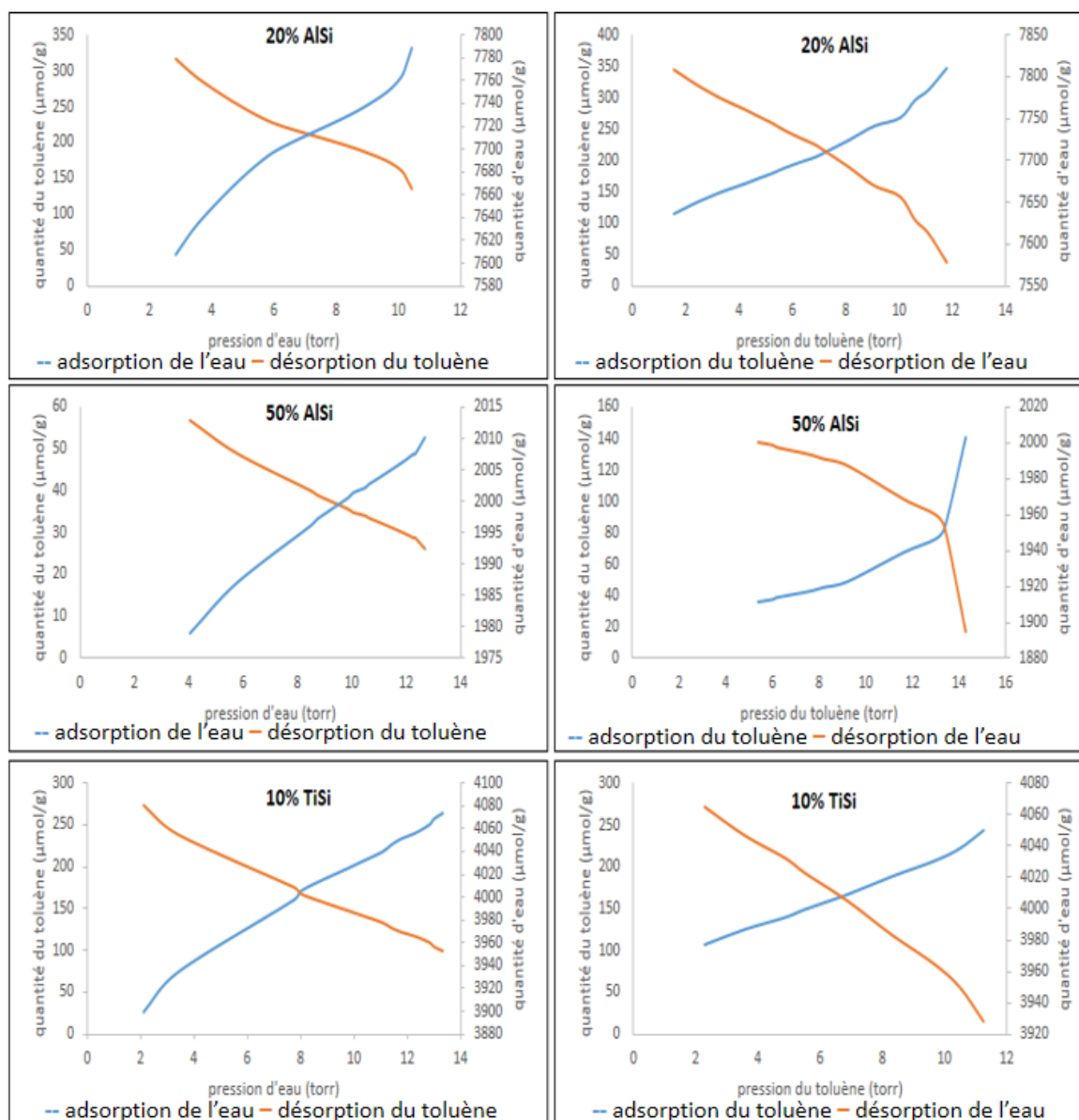


Figure IV.19. Courbes croisées prédites par le modèles IAST-Freundlich pour les oxydes mixtes

Les prédictions situent les matériaux AlSi entre les comportements extrêmes de SiO_2 et Al_2O_3 .

– 20 % AlSi : compétition modérée, persistance du toluène jusqu'à des pressions d'eau significatives → coexistence de sites polaires (Al–OH) et moins polaires (Si–O–Si) [143].

– 50 % AlSi : le toluène décroît plus rapidement, traduisant une polarité accrue due à une densité plus élevée de groupes Si–O–Al capables de renforcer les interactions hydrogène avec H_2O [54, 103].

→ Le modèle restitue correctement la transition hydrophobe → hydrophile avec l'augmentation de la teneur en aluminium.

Pour 10 % TiSi, les prédictions font apparaître une compétition plus équilibrée:

- maintien notable du toluène sur une large gamme de pressions d'eau,
- montée progressive de l'eau à plus haute pression.

L'incorporation du titane introduit en effet des sites Lewis capables d'interagir fortement avec les systèmes aromatiques, tandis que les Ti-OH générés restent disponibles pour l'eau[54].

→ Le modèle capture bien la dualité amphotère/hydrophobe de TiSi mise en évidence expérimentalement.

Synthèse des prédictions

Les courbes simulées illustrent une tendance globale cohérente avec les observations :

- Hydrophilie dominante et exclusion quasi totale du toluène :

→ SiO₂, caractérisée par la forte stabilité du réseau de silanols hydratés.

- Hydrophilie marquée avec compétition réelle :

→ Al₂O₃ et 50 % AlSi, pour lesquels l'eau reste majoritaire malgré la persistance limitée du toluène, traduisant une surface fortement polarisée riche en sites hydroxyles et en centres acides.

- Comportement intermédiaire (coexistence eau/toluène) :

→ TiO₂ et 10 % TiSi, où la nature amphotère des sites permet une adsorption concurrente des deux molécules sur une large gamme de pressions.

- Hydrophobicité relative avec maintien du toluène :

→ 20 % AlSi, encore largement influencé par la matrice silicatée et la présence de domaines faiblement polaires.

Le modèle IAST-Freundlich fournit ainsi un accord qualitatif solide, en particulier pour:

✓ l'ordre de sélectivité,

✓ les tendances globales hydrophilie/hydrophobicité,

✓ la coexistence ou l'exclusion des adsorbats selon la nature du matériau.

Cependant, des écarts quantitatifs subsistent (position des zones de basculement, valeur absolue des pentes), liés :

- aux hypothèses du modèle (hétérogénéité moyenne, $Q_{\max}$ unique),
- aux conditions expérimentales (cinétiques, accessibilité des pores).

Ainsi, le modèle est pertinent pour l'interprétation qualitative mais ne permet pas une reproduction strictement quantitative des courbes expérimentales, ce qui justifie l'usage conjoint des données expérimentales et des prédictions dans l'analyse globale du comportement des matériaux.

2.3.3. Indice d'hydrophobicité

L'analyse croisée des expériences et des prédictions IAST–Freundlich a permis d'établir une hiérarchie cohérente du caractère hydrophile ou hydrophobe des différents matériaux. Afin d'aller au-delà de cette lecture qualitative, l'introduction d'un indice d'hydrophobicité (IH) constitue une approche particulièrement pertinente. Cet indicateur synthétique quantifie l'affinité relative de la surface pour le toluène par rapport à l'eau en conditions compétitives, permettant une comparaison directe entre matériaux et une évaluation intégrée de la polarité de surface.

L'indice, calculé à $P_{\text{tot}} = 14$ torr (**Tableau IV.8**), est défini par :

$$IH = \frac{q_{\text{tol_comp}}/q_{\text{tol_pur}}}{q_{\text{eau_comp}}/q_{\text{eau_pur}}}$$

Ainsi, $IH > 1$ traduit une meilleure conservation du toluène qu'en condition pure (tendance organophile relative), alors que $IH < 1$ signale une prédominance de l'eau. Les valeurs ont été obtenues pour deux scénarios expérimentaux (eau $\rightarrow$ toluène ; toluène $\rightarrow$ eau) et trois couples de pressions partielles (7/7, 5/9, 9/5 torr) afin d'évaluer l'effet de la composition du mélange et de l'histoire d'adsorption.

Tableau IV.8. Indice d'hydrophobicité (IH) des matériaux à différentes compositions du mélange eau/toluène ($P_{\text{tot}} = 14$ torr) dans les deux scénarios d'adsorption

Matériau	$P_{\text{eau}} = 7$ torr	$P_{\text{tol}} = 7$ torr	$P_{\text{eau}} = 5$ torr	$P_{\text{tol}} = 9$ torr	$P_{\text{eau}} = 9$ torr	$P_{\text{tol}} = 5$ torr
	eau $\rightarrow$ toluène	toluène $\rightarrow$ eau	eau $\rightarrow$ toluène	toluène $\rightarrow$ eau	eau $\rightarrow$ toluène	toluène $\rightarrow$ eau
SiO ₂	2,81	2,84	2,5	2,42	1,34	1,99
Al ₂ O ₃	2,09	0,4	2,54	0,56	2,10	0,3
TiO ₂	0,59	0,49	0,76	0,69	0,43	0,34
20% AlSi	0,46	0,7	0,53	0,74	0,32	0,55
50% AlSi	0,38	0,82	0,40	0,85	1,21	3,47
10% TiSi	0,82	0,68	0,99	0,80	0,33	0,45

Al₂O₃ : surface polaire à compétition asymétrique

L'alumine présente un comportement fortement dépendant du scénario d'adsorption. Dans le scénario *toluène* $\rightarrow$ *eau*, les valeurs très faibles d'IH ($\approx 0,3$ – $0,6$) traduisent une élimination efficace du toluène par l'eau, en accord avec la forte affinité des sites acides de Lewis et Brønsted pour la molécule polaire [44].

À l'inverse, dans le scénario *eau* $\rightarrow$ *toluène*, les valeurs d'IH supérieures à l'unité indiquent la persistance partielle du toluène, favorisée par la diversité des sites actifs et par un volume poreux relativement important, permettant une co-adsorption locale.

Ainsi, bien que l'alumine demeure fondamentalement hydrophile, elle se caractérise par une compétition réelle et asymétrique, fortement influencée par l'ordre d'introduction des adsorbats, en cohérence avec les observations spectroscopiques.

TiO₂ et 20 % AlSi : hydrophilie robuste et peu sensible aux conditions

Le TiO₂ et le matériau 20 % AlSi présentent de manière systématique des valeurs d'IH inférieures à 1, indépendamment du scénario et de la composition du mélange, traduisant une adsorption préférentielle de l'eau.

Pour le TiO_2 , cette hydrophilie robuste est liée à la forte hydroxylation de surface (groupes Ti-OH) et à une porosité ouverte limitant le piégeage du toluène [115]. Les valeurs d'IH comprises entre 0,3 et 0,8 reflètent une domination stable de l'eau dans la compétition.

Le matériau 20 % AlSi, majoritairement silicaté, conserve une polarité suffisante pour structurer l'eau, tandis que la faible densité de sites Al-O-Si limite la stabilisation aromatique. Les IH systématiquement inférieurs à 1 confirment un comportement hydrophile effectif, cohérent avec les données IRTF et les isothermes compétitives.

50 % AlSi : matériau transitionnel à réponse non monotone

Le matériau 50 % AlSi se distingue par un comportement plus complexe, avec des valeurs d'IH s'étendant de $< 0,5$ à > 1 selon le scénario et la composition du mélange.

Les IH faibles observés à faible pression d'eau traduisent une adsorption préférentielle de l'eau, favorisée par une densité élevée de groupes polaires Si-O-Al . En revanche, lorsque le toluène est introduit en premier et que la fraction d'eau augmente, des valeurs élevées d'IH apparaissent, révélant un piégeage résiduel du toluène dans une porosité hétérogène.

Ce comportement met en évidence une transition hydrophile-organophile gouvernée par l'histoire d'adsorption, et non une propriété de surface unique. Il illustre l'interaction étroite entre chimie de surface et organisation texturale, déjà suggérée par les analyses BET et IRTF [54, 103].

10 % TiSi : équilibre amphotère contrôlé

Le matériau 10 % TiSi présente des valeurs d'IH proches de l'unité ($\approx 0,7-1$), traduisant une compétition relativement équilibrée entre l'eau et le toluène. Les sites Ti^{4+} favorisent la stabilisation du cycle aromatique, tandis que les groupes Ti-OH restent favorables à l'adsorption de l'eau [54].

Cette dualité se traduit par un comportement amphotère, peu sensible au scénario d'adsorption, en accord avec les signatures spectroscopiques et les prédictions issues de la modélisation.

SiO₂ : hydrophobicité apparente induite par le confinement

La silice se distingue par des valeurs d'IH élevées (2–3), qui pourraient suggérer un caractère hydrophobe. Toutefois, cette hydrophobicité est apparente et ne reflète pas une affinité chimique intrinsèque pour le toluène.

Les valeurs élevées d'IH résultent principalement du piégeage physique du toluène dans des mésopores étroits (~4 nm), de la formation d'amas organiques et d'une diffusion ralentie limitant l'éviction par l'eau [66, 144-146]. Des interactions dispersives faibles de type π -OH peuvent également contribuer à cette rétention résiduelle.

Les isothermes pures et les spectres IRTF confirment néanmoins que la silice demeure fondamentalement hydrophile.

a- Sensibilité de l'IH à la composition du mélange

Le paramètre de sensibilité S_{IH} a été défini comme le rapport entre la variation relative de l'IH et la variation relative du rapport de pressions partielles, selon l'équation suivante :

$$S = \frac{\Delta IH}{\Delta(p_{eau}/p_{tol})}$$

Les variations d'IH entre différentes compositions (**Tableau IV.9**) montrent que :

- Les matériaux Silice et riches en Al présentent les sensibilités les plus fortes ($|S| \approx 0,25-0,30$), en raison de la forte dépendance de l'équilibre interfacial à la proportion d'eau.
- Les matériaux TiSi et 20 %AlSi intermédiaires présentent des sensibilités faibles ($|S| < 0,15$), indiquant que la compétition est davantage dictée par la nature des sites que par la composition du mélange gazeux.

La composition du mélange influence donc l'IH, mais reste secondaire par rapport à la chimie de surface et à la texture poreuse, principaux déterminants du comportement compétitif.

Tableau IV.9. Variation de l'indice d'hydrophobicité (IH) en fonction de la composition du mélange eau/toluène dans les deux scénarios d'adsorption (eau $\rightarrow$ toluène et toluène $\rightarrow$ eau)

Matériau	$S_{IH(e \rightarrow t)}$	$S_{IH(t \rightarrow e)}$	Tendance
SiO ₂	-0,29	-0.11	Très sensible (forte baisse de IH quand Peau augmente)
Al ₂ O ₃	-0,11	-0.07	Sensibilité modérée négative
TiO ₂	-0,08	-0.09	Faible sensibilité
20% AlSi	-0,05	-0.05	Quasi stable
50% AlSi	+0,20	+0.66	Sensibilité positive marquée (réversibilité difficile, effet structurant du toluène)
10% TiSi	-0,17	-0.09	Sensibilité modérée, tendance hydrophile persistante

b- Différence entre IH expérimental et IH prédit

La comparaison expérimentale $\leftrightarrow$ IAST–Freundlich (**Tableau IV.10**) met en lumière la portée et les limites du modèle et pour mieux visualiser ces tendances et quantifier les écarts entre expérience et modélisation, la **Figure IV.20** illustre la comparaison directe entre les IH expérimentaux et les valeurs prédites par IAST pour l'ensemble des matériaux.

Tableau IV.10. Indice d'hydrophobicité expérimental vs prédit pour le mélange 7/7 eau-toluène

Matériau	IH eau $\rightarrow$ toluène	IH toluène $\rightarrow$ eau	IH prédit
SiO ₂	2,81	2,84	0,44
Al ₂ O ₃	2,09	0,4	1,05
TiO ₂	0,59	0,49	1,11
20% AlSi	0,46	0,7	1,04
50% AlSi	0,38	0,82	0,94
10% TiSi	0,82	0,68	1,04

L'analyse de la figure et du tableau montre que:

- IAST–Freundlich sous-estime la sélectivité réelle, en particulier pour SiO_2 et les matériaux AlSi ;
- les hypothèses du modèle (indépendance des sites, absence d'interactions latérales, homogénéité effective) ignorent les phénomènes de confinement, d'hystérèse et les effets texturaux [147-149] ;
- les prédictions restent qualitatives, restituant la hiérarchie globale :

$\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 \gg \text{TiO}_2 > \text{AlSi} > \text{TiSi}$.

Ainsi, l'IAST–Freundlich constitue un outil thermodynamique de référence, mais il ne peut remplacer l'interprétation expérimentale dès lors que dominant les effets structuraux ou cinétiques.

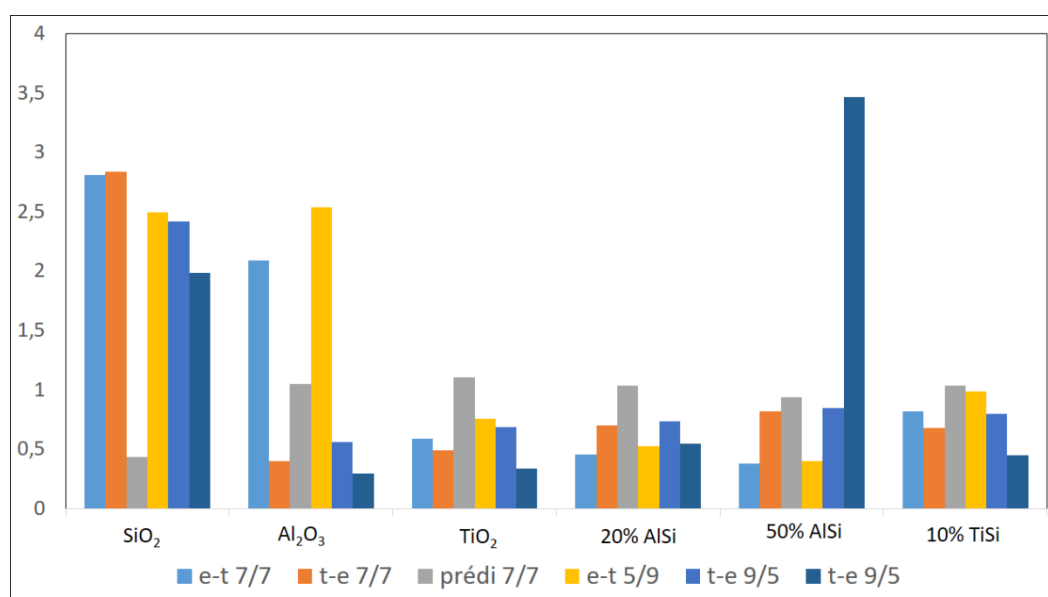


Figure IV.20. Variation de l'indice d'hydrophobicité selon la composition du mélange et la séquence d'adsorption

c- Synthèse

L'analyse de l'indice d'hydrophobicité montre que :

- l'hydrophilie est contrôlée par la densité et la nature des groupes $-\text{OH}$ (SiOH , AlOH , TiOH) ;
- l'hydrophobicité apparente peut résulter de la rétention organique dans les pores;

- les matériaux hybrides possèdent un comportement intermédiaire modulé par le rapport Si/M ;
- la composition du mélange influe modérément, tandis que l'ordre d'introduction révèle des effets d'hystérèse ;
- le modèle IAST–Freundlich décrit correctement les tendances qualitatives mais sous-estime les phénomènes de confinement.

L'hydrophobicité observée résulte ainsi d'un équilibre complexe entre interactions chimiques, accessibilité texturale et phénomènes diffusifs, confirmant l'importance d'une approche croisée expérimentale–modélisation.

3. Bilan des résultats en conditions compétitives

L'étude de l'adsorption compétitive eau/toluène a permis d'articuler de manière cohérente les signatures spectroscopiques, les isothermes expérimentales et les prédictions théoriques. Les spectres IRTF ont mis en évidence des phénomènes de substitution partielle entre les deux adsorbats, confirmant que la nature des sites de surface gouverne la compétition : les silanols favorisent systématiquement l'eau, tandis que les sites de Lewis, les groupements Ti–OH et les ponts Al–O–Si peuvent stabiliser le toluène.

Les isothermes expérimentales ont montré que la compétition dépend conjointement de la polarité de surface et de la texture poreuse. Les matériaux hydrophiles (SiO_2 , Al_2O_3) privilégient nettement l'eau, alors que les surfaces plus hydrophobes ou amphotères (TiO_2 , TiSi) conservent une part du toluène. Les hybrides AlSi exhibent un comportement intermédiaire, modulé par le rapport Al/Si, ce qui confirme le rôle structurant du caractère mixte de leur surface.

Les modèles d'équilibre (Langmuir généralisé et IAST–Freundlich) reproduisent les tendances globales mais présentent des limites : ils surestiment la sélectivité idéale et ignorent les effets de piégeage, les contraintes diffusives et la dépendance à l'ordre d'introduction. Ces écarts soulignent la complexité des comportements réels, où la compétition résulte d'un enchevêtrement de phénomènes thermodynamiques et cinétiques.

L'indice d'hydrophobicité (IH) a permis de quantifier la préférence relative des matériaux pour l'eau ou le toluène. Son évolution en fonction de la composition du mélange et de la séquence d'adsorption montre clairement que la réponse globale dépend de l'interaction entre chimie de surface, distribution des sites et contraintes texturales.

En somme, la confrontation des approches IRTF, expérimentales et théoriques révèle que la compétition eau/toluène ne relève pas d'un simple équilibre thermodynamique : elle résulte d'un équilibre plus complexe entre affinité chimique, diffusion dans les pores, effets de confinement et mémoire de surface.

Références

- [1] Z. Tahraoui, H. Nouali, C. Marichal, P. Forler, J. Klein, T.J. Daou, Influence of the Compensating Cation Nature on the Water Adsorption Properties of Zeolites, *Molecules*, 25 (2020).
- [2] L. Mino, C. Negri, R. Santalucia, G. Cerrato, G. Spoto, G. Martra, Morphology, surface structure and water adsorption properties of TiO₂ nanoparticles: A comparison of different commercial samples, *Molecules*, 25 (2020) 4605.
- [3] J.M. Salazar, G. Weber, J.-M. Simon, I. Bezverkhyy, J. Bellat, Characterization of adsorbed water in MIL-53 (Al) by FTIR spectroscopy and ab-initio calculations, *The Journal of chemical physics*, 142 (2015).
- [4] X. Kang, A. Chatzitakis, T. Aarholt, X. Sun, C. Negri, T. Norby, Facet-engineered TiO₂ nanomaterials reveal the role of water–oxide interactions in surface protonic conduction, *Journal of Materials Chemistry A*, 10 (2022) 218-227.
- [5] K. Hadjiivanov, Identification and characterization of surface hydroxyl groups by infrared spectroscopy, *Advances in Catalysis*, Elsevier 2014, pp. 99-318.
- [6] A. Jentys, G. Warecka, M. Derewinski, J.A. Lercher, Adsorption of water on ZSM 5 zeolites, *The Journal of Physical Chemistry*, 93 (1989) 4837-4843.
- [7] B. Torun, C. Kunze, C. Zhang, T. Kühne, G. Grundmeier, Study of water adsorption and capillary bridge formation for SiO₂ nanoparticle layers by means of a combined in situ FT-IR reflection spectroscopy and QCM-D set-up, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (2014) 7377-7384.
- [8] D. Majda, M. Zimowska, K. Tarach, K. Góra-Marek, B.D. Napruszewska, A. Michalik-Zym, Water thermoporosimetry as a tool of characterization of the textural parameters of mesoporous materials, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 127 (2017) 207-220.
- [9] W. Kowalski, M. Kochel, A. Kierys, M. Gorgol, M. Drewniak, R. Zaleski, Nanoscopic Insight into Water Adsorption and Desorption in Commercial Activated Alumina by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy, *Materials*, 18 (2025).
- [10] H.A. Al-Abadleh, V. Grassian, FT-IR study of water adsorption on aluminum oxide surfaces, *Langmuir*, 19 (2003) 341-347.
- [11] M. Driessen, V. Grassian, Oxidation of methyl to methoxy group on oxidized Cu/SiO₂, *The Journal of Physical Chemistry*, 99 (1995) 16519-16522.
- [12] J.R. Brownson, M.I. Tejedor-Tejedor, M.A. Anderson, FTIR spectroscopy of alcohol and formate interactions with mesoporous TiO₂ surfaces, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 12494-12499.
- [13] A. Teamsinsungvon, C. Ruksakulpiwat, P. Amonpattaratkit, Y. Ruksakulpiwat, Structural Characterization of Titanium-Silica Oxide Using Synchrotron Radiation X-ray Absorption Spectroscopy, *Polymers*, 14 (2022).
- [14] P.L. Llewellyn, F. Schueth, Y. Grillet, F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.K. Unger, Water Sorption on Mesoporous Aluminosilicate MCM-41, *Langmuir*, 11 (1995) 574-577.
- [15] M.E. Krüger, A. Heisig, H. Hilbig, H. Eickhoff, D. Heinz, A. Machner, Effect of aluminum on the structure of synthetic alkali-silica gels, *Cement and Concrete Research*, 166 (2023) 107088.
- [16] L. Téllez-Jurado, F. Rubio, R. Peña-Alonso, J. Rubio, FT-IR spectroscopy study of the reaction of obtention of hybrid materials, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 43 (2004) 883-890.
- [17] L. Dalstein, E. Potapova, E. Tyrode, The Elusive Silica/Water Interface: Isolated Silanols Under Water as Revealed by Vibrational Sum Frequency Spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19 (2017) 10343.

- [18] A. Teamsinsungvon, C. Ruksakulpiwat, P. Amonpattaratkit, Y. Ruksakulpiwat, Structural Characterization of Titanium–Silica Oxide Using Synchrotron Radiation X-ray Absorption Spectroscopy, *Polymers*, 14 (2022) 2729.
- [19] A. Poda, Interfacial engineering of microstructured materials, (2010).
- [20] Y. Ikemoto, Y. Harada, M. Tanaka, S.-n. Nishimura, D. Murakami, N. Kurahashi, T. Moriawaki, K. Yamazoe, H. Washizu, Y. Ishii, H. Torii, Infrared Spectra and Hydrogen-Bond Configurations of Water Molecules at the Interface of Water-Insoluble Polymers under Humidified Conditions, *The Journal of Physical Chemistry B*, 126 (2022) 4143-4151.
- [21] F. Vilmin, P. Bazin, F. Thibault-Starzyk, A. Travert, Speciation of adsorbates on surface of solids by infrared spectroscopy and chemometrics, *Analytica Chimica Acta*, 891 (2015) 79-89.
- [22] C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *Journal of colloid and interface science*, 47 (1974) 755-765.
- [23] K.C. Ng, H. Chua, C. Chung, C. Loke, T. Kashiwagi, A. Akisawa, B.B. Saha, Experimental investigation of the silica gel–water adsorption isotherm characteristics, *Applied Thermal Engineering*, 21 (2001) 1631-1642.
- [24] Y. Liu, Q. Ma, H. He, Comparative study of the effect of water on the heterogeneous reactions of carbonyl sulfide on the surface of α -Al₂O₃ and MgO, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9 (2009) 6273-6286.
- [25] F. Rojas, I. Kornhauser, C. Felipe, J. Esparza, S. Cordero, A. Domínguez, J. Riccardo, Capillary condensation in heterogeneous mesoporous networks consisting of variable connectivity and pore-size correlation, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4 (2002) 2346-2355.
- [26] M. Chen, B. Coasne, R. Guyer, D. Derome, J. Carmeliet, Role of hydrogen bonding in hysteresis observed in sorption-induced swelling of soft nanoporous polymers, *Nature Communications*, 9 (2018) 3507.
- [27] M.B. Altamirano, S. Cordero, G. Román, A.G. Goicochea, Adsorption—Desorption Processes on Mesoscopic Pores Connected to Microscopic Pores of Complex Geometry Using the Ising Model, *Adsorption Science & Technology*, 33 (2015) 307-319.
- [28] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K. Sing, Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications, Academic press 2013.
- [29] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, *Surface Science Reports*, 48 (2003) 53-229.
- [30] M.A. Henderson, The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited, *Surface Science Reports*, 46 (2002) 1-308.
- [31] G.K. Rajahmundry, C. Garlapati, P.S. Kumar, R.S. Alwi, D.N. Vo, Statistical analysis of adsorption isotherm models and its appropriate selection, *Chemosphere*, 276 (2021) 130176.
- [32] O.M. Akpa, E.I. Unuabonah, Small-sample corrected Akaike information criterion: an appropriate statistical tool for ranking of adsorption isotherm models, *Desalination*, 272 (2011) 20-26.
- [33] A.M. Schrader, J.I. Monroe, R. Sheil, H.A. Dobbs, T.J. Keller, Y. Li, S. Jain, M.S. Shell, J.N. Israelachvili, S. Han, Surface chemical heterogeneity modulates silica surface hydration, *Proc Natl Acad Sci U S A*, 115 (2018) 2890-2895.
- [34] Y. Berro, M. Badawi, F. El Haj Hassan, M. Kassir, F. Tielens, Water-silanol interactions on the amorphous silica surface: A dispersion-corrected DFT investigation, *Journal of Molecular Liquids*, 320 (2020) 114496.
- [35] M. Vigdorowitsch, A. Pchelintsev, L. Tsygankova, E. Tanygina, Freundlich Isotherm: An Adsorption Model Complete Framework, *Applied Sciences*, 2021.

- [36] A. Mudhoo, C.U. Pittman, The Dubinin-Radushkevich models: Dissecting the ps/p to cs/ce replacement in solid-aqueous interfacial adsorption and tracking the validity of $E = 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ for assigning sorption type, *Chemical Engineering Research and Design*, 198 (2023) 370-402.
- [37] K.H. Chu, Revisiting the Temkin isotherm: dimensional inconsistency and approximate forms, *Industrial & engineering chemistry research*, 60 (2021) 13140-13147.
- [38] C. Cardenas, D. Farrusseng, C. Daniel, R. Aubry, Modeling of equilibrium water vapor adsorption isotherms on activated carbon, alumina and hopcalite, *Fluid Phase Equilibria*, 561 (2022) 113520.
- [39] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal*, 156 (2010) 2-10.
- [40] X. Chen, Modeling of Experimental Adsorption Isotherm Data, *Information*, 6 (2015) 14-22.
- [41] N.G. Mostafa, A.F. Yunnus, A. Elawwad, G. Kyzas, Adsorption of Pb(II) from Water onto ZnO, TiO₂, and Al₂O₃: Process Study, Adsorption Behaviour, and Thermodynamics, *Adsorption Science & Technology*, 2022 (2022) 7582756.
- [42] M. Abbas, Experimental investigation of titanium dioxide as an adsorbent for removal of Congo red from aqueous solution, equilibrium and kinetics modeling, *Journal of Water Reuse and Desalination*, 10 (2020) 251-266.
- [43] M.A. Ajala, A.S. Abdulkareem, J.O. Tijani, A.S. Kovo, Adsorptive behaviour of rutile phased titania nanoparticles supported on acid-modified kaolinite clay for the removal of selected heavy metal ions from mining wastewater, *Applied Water Science*, 12 (2022) 19.
- [44] H.-T. Oh, S.-J. Lim, J.H. Kim, C.-H. Lee, Adsorption Equilibria of Water Vapor on an Alumina/Zeolite 13X Composite and Silica Gel, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 62 (2017) 804-811.
- [45] F. Haghseresht, G. Lu, Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents, *Energy & Fuels*, 12 (1998) 1100-1107.
- [46] B. Grünberg, T. Emmeler, E. Gedat, I. Shenderovich, G.H. Findenegg, H.H. Limbach, G. Buntkowsky, Hydrogen bonding of water confined in mesoporous silica MCM-41 and SBA-15 studied by ¹H solid-state NMR, *Chemistry*, 10 (2004) 5689-5696.
- [47] S. Liu, P. Wu, G. Fu, S. Zhang, Y. Yang, X. Huai, M. Xu, Characterization of Water Vapor Sorption Performance and Heat Storage of MIL-101 (Cr) Complex MgCl₂, LiCl/LaCl₃ System for Adsorptive Thermal Conversion, *ACS Omega*, 9 (2024) 509-519.
- [48] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American chemical society*, 60 (1938) 309-319.
- [49] H. Freundlich, Über die adsorption in lösungen, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 57 (1907) 385-470.
- [50] M. Dubinin, The equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, 1947, pp. 327-329.
- [51] M. Temkin, Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts, *Acta physiochim. URSS*, 12 (1940) 327-356.
- [52] L. Zhuravlev, The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 173 (2000) 1-38.
- [53] J.-P. Gallas, J.-M. Goupil, A. Vimont, J.-C. Lavalley, B. Gil, J.-P. Gilson, O. Miserque, Quantification of water and silanol species on various silicas by coupling IR spectroscopy and in-situ thermogravimetry, *Langmuir*, 25 (2009) 5825-5834.
- [54] G. Busca, Structural, surface, and catalytic properties of aluminas, *Advances in catalysis*, Elsevier 2014, pp. 319-404.
- [55] S. Benkoula, O. Sublemontier, M. Patanen, C. Nicolas, F. Sirotti, A. Naitabdi, F. Gaie-Levrel, E. Antonsson, D. Aureau, F.X. Ouf, S. Wada, A. Etcheberry, K. Ueda, C. Miron, *Water*

- adsorption on TiO₂ surfaces probed by soft X-ray spectroscopies: bulk materials vs. isolated nanoparticles, *Sci Rep*, 5 (2015).
- [56] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by powders and porous solids, 1999.
- [57] A. Dąbrowski, Adsorption — from theory to practice, *Advances in Colloid and Interface Science*, 93 (2001) 135-224.
- [58] K. Wu, W. Li, S. Zhao, W. Chen, X. Zhu, G. Cui, Z. Liu, Q. Liu, X. Zhang, X. Zhang, Cobalt tuned copper sulfide on montmorillonite: Peroxidase-like activity, catalytic mechanism and colorimetric sensing of hydrogen peroxide, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 602 (2020) 125063.
- [59] J.A.S. Costa, R.A. de Jesus, D.O. Santos, J.F. Mano, L.P. Romao, C.M. Paranhos, Recent progresses in the adsorption of organic, inorganic, and gas compounds by MCM-41-based mesoporous materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, 291 (2020) 109698.
- [60] G. Herzberg, B.L. Crawford Jr, Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules, *The Journal of Physical Chemistry*, 50 (1946) 288-288.
- [61] S.C. Ringwald, J.E. Pemberton, Adsorption interactions of aromatics and heteroaromatics with hydrated and dehydrated silica surfaces by Raman and FTIR spectroscopies, *Environmental science & technology*, 34 (2000) 259-265.
- [62] N. Asprion, H. Hasse, G. Maurer, FT-IR spectroscopic investigations of hydrogen bonding in alcohol–hydrocarbon solutions, *Fluid Phase Equilibria*, 186 (2001) 1-25.
- [63] R.L. Brinkley, R.B. Gupta, Hydrogen bonding with aromatic rings, *AIChE Journal*, 47 (2001) 948-953.
- [64] W. Xu, N. Wang, Y. Chen, J. Chen, X. Xu, L. Yu, L. Chen, J. Wu, M. Fu, A. Zhu, In situ FT-IR study and evaluation of toluene abatement in different plasma catalytic systems over metal oxides loaded γ -Al₂O₃, *Catalysis Communications*, 84 (2016) 61-66.
- [65] B. Athokpam, S.G. Ramesh, R.H. McKenzie, Effect of hydrogen bonding on the infrared absorption intensity of OH stretch vibrations, *Chemical Physics*, 488 (2017) 43-54.
- [66] C. Vittoni, G. Gatti, I. Braschi, E. Buscaroli, G. Golemme, L. Marchese, C. Bisio, Toluene Adsorption by Mesoporous Silicas with Different Textural Properties: A Model Study for VOCs Retention and Water Remediation, *Materials*, 13 (2020) 2690.
- [67] A. Simon-Masseron, J. Marques, J.M. Lopes, F.R. Ribeiro, I. Gener, M. Guisnet, Influence of the Si/Al ratio and crystal size on the acidity and activity of HBEA zeolites, *Applied Catalysis A: General*, 316 (2007) 75-82.
- [68] Y. Li, M. Wei, L. Liu, Q. Xue, B. Yu, Adsorption of toluene on various natural soils: Influences of soil properties, mechanisms, and model, *Science of the Total Environment*, 740 (2020) 140104.
- [69] T. Gordymova, A. Budneva, A. Davydov, IR spectra of toluene adsorbed on γ -Al₂O₃, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 20 (1982) 113-117.
- [70] C.-K. Lee, S.-K. Fen, H.-P. Chao, S.-S. Liu, F.-C. Huang, Effects of pore structure and surface chemical characteristics on the adsorption of organic vapors on titanate nanotubes, *Adsorption*, 18 (2012) 349-357.
- [71] H. Lin, J. Long, Q. Gu, W. Zhang, R. Ruan, Z. Li, X. Wang, In situ IR study of surface hydroxyl species of dehydrated TiO₂: towards understanding pivotal surface processes of TiO₂ photocatalytic oxidation of toluene, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (2012) 9468-9474.
- [72] F. Zaccheria, F. Santoro, E.D. Iftitah, N. Ravasio, Brønsted and lewis solid acid catalysts in the valorization of citronellal, *Catalysts*, 8 (2018) 410.
- [73] S.R. Batool, V.L. Sushkevich, J.A. van Bokhoven, Factors Affecting the Generation and Catalytic Activity of Extra-Framework Aluminum Lewis Acid Sites in Aluminum-Exchanged Zeolites, *ACS Catalysis*, 14 (2024) 678-690.

- [74] Z. Bo, M. Cao, H. Zhang, Y. Wang, J. Yan, K. Cen, K.K. Ostrikov, X. Tu, Enhancing plasma-catalytic toluene oxidation: Unraveling the role of Lewis-acid sites on δ -MnO₂, *Chemical Engineering Journal*, 481 (2024) 148399.
- [75] Y. Harima, T. Fujita, Y. Kano, I. Imae, K. Komaguchi, Y. Ooyama, J. Ohshita, Lewis-acid sites of TiO₂ surface for adsorption of organic dye having pyridyl group as anchoring unit, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 16364-16370.
- [76] J. Yu, X. Wang, L. Chen, G. Lu, G. Shi, X. Xie, Y. Wang, J. Sun, Enhanced adsorption and visible-light photocatalytic degradation of toluene by CQDs UiO-66 MOG with hierarchical pores, *Chemical Engineering Journal*, 435 (2022) 135033.
- [77] S.K. Parida, S. Dash, S. Patel, B.K. Mishra, Adsorption of organic molecules on silica surface, *Advances in Colloid and Interface Science*, 121 (2006) 77-110.
- [78] Y. Viisanen, M. Lbadaoui-Darvas, A. Alvarez Piedehierro, A. Welti, A. Nenes, A. Laaksonen, Water Vapor Adsorption–Desorption Hysteresis Due to Clustering of Water on Nonporous Surfaces, *Langmuir*, 40 (2024) 20311-20321.
- [79] J.A. van Bokhoven, N. Danilina, Aluminum in Zeolites: Where is it and What is its Structure?, *Zeolites and Catalysis* 2010, pp. 283-300.
- [80] A. Müller, H. Bögge, M. Henry, Coordination chemistry under confined conditions: a simplified illustrative view, *Comptes rendus. Chimie*, 8 (2005) 47-56.
- [81] S.M. Baumler, T.M. Reidy, G.J. Blanchard, Diffusional motion as a gauge of fluidity and interfacial adhesion. Supported alkylphosphonate monolayers, *Journal of Colloid and Interface Science*, 468 (2016) 145-155.
- [82] D. Shajari, A. Bahari, P. Gill, Fast and simple detection of bovine serum albumin concentration by studying its interaction with gold nanorods, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 543 (2018) 118-125.
- [83] E.C. DeCanio, D.A. Storm, J.W. Bruno, FT-IR Analysis of Toluene Hydrogenation Reactions on Reduced Alumina Supported Catalysts, in: K.J. Smith, E.C. Sanford (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier 1992, pp. 231-238.
- [84] E.P. Hessou, L.A. Bédé, H. Jabraoui, A. Semmeq, M. Badawi, V. Valtchev, Adsorption of toluene and water over cationic-exchanged Y zeolites: A DFT exploration, *Molecules*, 26 (2021) 5486.
- [85] C.W. Kanyi, D.C. Doetschman, J.T. Schulte, K. Yan, R.E. Wilson, B.R. Jones, C.O. Kowenje, S.-W. Yang, Linear, primary monohaloalkane chemistry in NaX and NaY faujasite zeolites with and without NaO-treatment: Zeolites as nucleophilic reagents II, *Microporous and Mesoporous Materials*, 92 (2006) 292-299.
- [86] H. Yamashita, Y. Ichihashi, M. Anpo, M. Hashimoto, C. Louis, M. Che, Photocatalytic decomposition of NO at 275 K on titanium oxides included within Y-zeolite cavities: The structure and role of the active sites, *The Journal of Physical Chemistry*, 100 (1996) 16041-16044.
- [87] Y. Ho, G. McKay, The sorption of lead (II) ions on peat, *Water research*, 33 (1999) 578-584.
- [88] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 87 (2015) 1051-1069.
- [89] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical society*, 40 (1918) 1361-1403.
- [90] D.M. Ruthven, *Principles of adsorption and adsorption processes*, 1984.
- [91] A. Corma, P. Esteve, A. Martínez, S. Valencia, *J. Catal.*, 152 (1995) 18.
- [92] M. Dubinin, The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces, *Chem. Rev.*, 60 (1960) 235.

- [93] H. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. chem*, 57 (1906) 1100-1107.
- [94] B. Bering, M. Dubinin, V. Serpinsky, Theory of volume filling for vapor adsorption, *Journal of colloid and interface science*, 21 (1966) 378-393.
- [95] M. Nagao, Y. Suda, Adsorption of benzene, toluene, and chlorobenzene on titanium dioxide, *Langmuir*, 5 (1989) 42-47.
- [96] K.A. Cychosz, M. Thommes, Progress in the physisorption characterization of nanoporous gas storage materials, *Engineering*, 4 (2018) 559-566.
- [97] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure and Applied Chemistry*, 57 (1985) 603-619.
- [98] G. Busca, Acidity and basicity of zeolites: A fundamental approach, *Microporous and Mesoporous Materials*, 254 (2017) 3-16.
- [99] F. Lónyi, J. Valyon, On the interpretation of the NH₃-TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite, *Microporous and Mesoporous materials*, 47 (2001) 293-301.
- [100] A. Corma, From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis, *Chemical Reviews*, 97 (1997) 2373-2420.
- [101] J.C. Groen, L.A. Pfeffer, J. Pérez-Ramírez, Pore size determination in modified micro-and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis, *Microporous and mesoporous materials*, 60 (2003) 1-17.
- [102] C. Li, Y.-W. Chen, Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method, *Thermochimica Acta*, 256 (1995) 457-465.
- [103] R. Gounder, E. Iglesia, The roles of entropy and enthalpy in stabilizing ion-pairs at transition states in zeolite acid catalysis, *Accounts of chemical research*, 45 (2012) 229-238.
- [104] H.O. Seo, D.H. Kim, K.-D. Kim, E.J. Park, C.W. Sim, Y.D. Kim, Adsorption and desorption of toluene on nanoporous TiO₂/SiO₂ prepared by atomic layer deposition (ALD): influence of TiO₂ thin film thickness and humidity, *Adsorption*, 19 (2013) 1181-1187.
- [105] B. Szyja, K. Brodzik, Modeling the adsorption of aromatic compounds on the TiO₂/SiO₂ catalyst, *J Mol Model*, 13 (2007) 731-737.
- [106] R.-B. Zhang, Photodegradation of toluene using silica-embedded titania, *Journal of non-crystalline solids*, 351 (2005) 2129-2132.
- [107] J. Mo, Y. Zhang, Q. Xu, R. Yang, Effect of TiO₂/adsorbent hybrid photocatalysts for toluene decomposition in gas phase, *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2009) 276-281.
- [108] A. Corma, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 614.
- [109] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and applied chemistry*, 87 (2015) 1051-1069.
- [110] S. Fu, Q. Fang, A. Li, Z. Li, J. Han, X. Dang, W. Han, Accurate characterization of full pore size distribution of tight sandstones by low-temperature nitrogen gas adsorption and high-pressure mercury intrusion combination method, *Energy Science & Engineering*, 9 (2021) 80-100.
- [111] M. Takeuchi, R. Kurosawa, J. Ryu, Vibrational spectroscopic evaluation of hydrophilic or hydrophobic properties of oxide surfaces, *Journal of Raman Spectroscopy*, 53 (2022) 1793-1804.
- [112] C. Moreno-Castilla, Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon*, 42 (2004) 83-94.
- [113] X. Meng, L. Jin, C. Yang, L. Shi, N. Liu, Z. Ma, Adsorption of toluene on silicalite-1/NaY composites: Influence of NaY pretreatment on hydrophobic properties, *Applied Organometallic Chemistry*, 35 (2021) e6118.

- [114] C. Radke, J. Hu, Asphaltene Adsorption from Toluene Onto Silica through Thin Water Layers, 2019 AIChE Annual Meeting, AIChE, 2019.
- [115] L. Cao, Z. Gao, S.L. Suib, T.N. Obee, S.O. Hay, J.D. Freihaut, Photocatalytic Oxidation of Toluene on Nanoscale TiO₂ Catalysts: Studies of Deactivation and Regeneration, *Journal of Catalysis*, 196 (2000) 253-261.
- [116] B.N.R. Winayu, W.-H. Mao, H. Chu, Combination of rGO/S, N/TiO₂ for the enhancement of visible light-driven toluene photocatalytic degradation, *Sustainable Environment Research*, 32 (2022) 34.
- [117] Y.A. Çetin, L. Escorihuela, B. Martorell, F. Serratos, Revisiting Water Adsorption on TiO₂ and ZnO Surfaces: An SCC-DFTB Molecular Dynamics Study, *ACS Omega*, 10 (2025) 4449-4457.
- [118] S. Liu, Y. Peng, T. Yan, Y. Zhang, J. Crittenden, J. Li, Modified silica adsorbents for toluene adsorption under dry and humid conditions: impacts of pore size and surface chemistry, *Langmuir*, 35 (2019) 8927-8934.
- [119] B.S. Bal'zhinimaev, E.A. Paukshtis, A.V. Toktarev, E.V. Kovalyov, M.A. Yaranova, A.E. Smirnov, S. Stompel, Effect of water on toluene adsorption over high silica zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials*, 277 (2019) 70-77.
- [120] E. Hessou, L. Bédé, H. Jabraoui, A. Semmeq, M. Badawi, V. Valtchev, Adsorption of Toluene and Water over Cationic-Exchanged Y Zeolites: A DFT Exploration, *Molecules*, 26 (2021) 5486.
- [121] H. Fan, P.S.J. Lakey, E.S. Frank, D.J. Tobias, M. Shiraiwa, V.H. Grassian, Comparison of the Adsorption–Desorption Kinetics of Limonene and Carvone on TiO₂ and SiO₂ Surfaces under Different Relative Humidity Conditions, *The Journal of Physical Chemistry C*, 126 (2022) 21253-21262.
- [122] L. Chen, X. He, H. Liu, L. Qian, S.H. Kim, Water Adsorption on Hydrophilic and Hydrophobic Surfaces of Silicon, *J. Phys. Chem. C*, 122 (2018) 11385.
- [123] M. Kraus, U. Trommler, F. Holzer, F.-D. Kopinke, U. Roland, Competing adsorption of toluene and water on various zeolites, *Chemical Engineering Journal*, 351 (2018) 356-363.
- [124] K.I. Hadjiivanov, G.N. Vayssilov, Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule, (2002).
- [125] T. Žumbar, A. Ristić, G. Dražić, H. Lazarova, J. Volavšek, A. Pintar, N. Zabukovec Logar, N.N. Tušar, Influence of Alumina Precursor Properties on Cu-Fe Alumina Supported Catalysts for Total Toluene Oxidation as a Model Volatile Organic Air Pollutant, *Catalysts*, 11 (2021) 252.
- [126] A. Heinen, J. Peters, H. Bakkum, Competitive adsorption of water and toluene on modified activated carbon supports, *Applied Catalysis A: General*, 194-195 (2000) 193-202.
- [127] B.O. Adebayo, A. Krishnamurthy, A.A. Rownaghi, F. Rezaei, Toluene Abatement by Simultaneous Adsorption and Oxidation over Mixed-Metal Oxides, *Industrial & engineering chemistry research*, 59 (2020) 13762-13772.
- [128] S. Yamada, S. Hung, W. Thompson, M. Fayer, Effects of pore size on water dynamics in mesoporous silica, *The Journal of Chemical Physics*, 152 (2020) 154704.
- [129] H.O. Seo, D.H. Kim, K.D. Kim, E.J. Park, C.W. Sim, Y.D. Kim, Adsorption and Desorption of Toluene on Nanoporous TiO₂/SiO₂ Prepared by Atomic Layer Deposition (ALD): Influence of TiO₂ Thin Film Thickness and Humidity, *Adsorption*, 19 (2013) 1181.
- [130] Y.L.-Q. FANG Yu-Tang*, LIU Yan-Shan, GAO Xue-Nong, Study on Monolithic Ti-Doped Silica Gel Adsorbent Based on Ceramic Fiber, *Acta Chimica Sinica*, 64 (2006) 515-520.
- [131] V. Boffa, L. Parmeggiani, A.H. Nielsen, G. Magnacca, Hydrophilicity and surface heterogeneity of TiO₂-doped silica materials for membrane applications, *Microporous and Mesoporous Materials*, 221 (2016) 81-90.

- [132] Z. Yang, Q. Li, M.R. Gray, K.C. Chou, Structures of water molecules at solvent/silica interfaces, *Langmuir*, 26 (2010) 16397-16400.
- [133] S. Reshetnikov, I. Kurzina, A. Livanova, E. Meshcheryakov, L. Isupova, Effect of Li, Na and K Modification of Alumina on its Physical and Chemical Properties and Water Adsorption Ability, *Materials*, 12 (2019) 4212.
- [134] G. Arbiv, S. Radhakrishnan, A.F. Morais, C.V. Chandran, D. Vandenabeele, D. Dom, K. Duerinckx, C.E. Kirschhock, E. Breynaert, Competitive Adsorption of Toluene and Water in MFI-type Zeolites, *arXiv preprint arXiv:2509.10219*, (2025).
- [135] J. Chen, C. Sun, Z. Huang, F. Qin, H. Xu, W. Shen, Fabrication of Functionalized Porous Silica Nanocapsules with a Hollow Structure for High Performance of Toluene Adsorption–Desorption, *ACS Omega*, 5 (2020) 5805-5814.
- [136] M. Galan-Fereres, L.J. Alemany, R. Mariscal, M.A. Banares, J.A. Anderson, J.L.G. Fierro, Surface Acidity and Properties of Titania-Silica Catalysts, *Chemistry of Materials*, 7 (1995) 1342-1348.
- [137] F. Chu, Y. Zheng, B. Wen, L. Zhou, J. Yan, Y. Chen, Adsorption of toluene with water on zeolitic imidazolate framework-8/graphene oxide hybrid nanocomposites in a humid atmosphere, *RSC advances*, 8 (2018) 2426-2432.
- [138] B. Gu, T.L. Mehlhorn, L. Liang, J.F. McCarthy, Competitive adsorption, displacement, and transport of organic matter on iron oxide: I. Competitive adsorption, *Geochimica et cosmochimica acta*, 60 (1996) 1943-1950.
- [139] J. Dai, Y. Song, First Principles Study on the Interaction Mechanisms of Water Molecules on TiO₂ Nanotubes, *Materials*, 9 (2016) 1018.
- [140] Y. Wang, T. Yokoi, S. Namba, T. Tatsumi, Effects of dealumination and desilication of beta zeolite on catalytic performance in n-hexane cracking, *Catalysts*, 6 (2016) 8.
- [141] K. Chen, J. Kelsey, J.L. White, L. Zhang, D. Resasco, Water Interactions in Zeolite Catalysts and Their Hydrophobically Modified Analogues, *ACS Catalysis*, 5 (2015) 7480-7487.
- [142] J. Zhan, C. Zhang, Y. Zhang, M. Jia, Optimizing the Hydrophobic Environment of Zeolite-Based Catalysts for Promoted Application in Heterogeneous Catalysis, *Molecules*, 30 (2025).
- [143] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhoat, Hydroxyl Groups on γ -Alumina Surfaces: A DFT Study, *Journal of Catalysis*, 211 (2002) 1-5.
- [144] H. Zhou, S. Gao, W. Zhang, Z. An, D. Chen, Dynamic adsorption of toluene on amino-functionalized SBA-15 type spherical mesoporous silica, *RSC Advances*, 9 (2019) 7196-7202.
- [145] H. Watanabe, K. Fujikata, Y. Oaki, H. Imai, Dynamic adsorption of toluene on pore-size tuned supermicroporous silicas, *Microporous and Mesoporous Materials*, 214 (2015) 41-44.
- [146] P.A. Russo, M.M.L.R. Carrott, P.J.M. Carrott, Hydrocarbons adsorption on templated mesoporous materials: effect of the pore size, geometry and surface chemistry, *New Journal of Chemistry*, 35 (2011) 407-416.
- [147] A.L. Myers, J.M. Prausnitz, Thermodynamics of mixed-gas adsorption, *AIChE journal*, 11 (1965) 121-127.
- [148] Amrutha, G. Jeppu, C.R. Girish, B. Prabhu, K. Mayer, Multi-component Adsorption Isotherms: Review and Modeling Studies, *Environmental Processes*, 10 (2023) 38.
- [149] A. Basu, S.S. Ali, S.S. Hossain, M. Asif, A review of the dynamic mathematical modeling of heavy metal removal with the biosorption process, *Processes*, 10 (2022) 1154.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse est d'étudier l'hydrophilie et l'hydrophobicité de matériaux oxydes simples et mixtes, en reliant la polarité de surface, la texture poreuse et la sélectivité vis-à-vis de deux molécules sondes de polarité contrastée : l'eau et le toluène. Pour atteindre cet objectif, une démarche méthodologique progressive a été mise en place, combinant spectroscopie IRTF, isothermes d'adsorption et modélisation thermodynamique.

La première étape de l'étude a consisté à analyser l'adsorption des corps purs. Les spectres IRTF ont permis d'identifier la nature des interactions entre chaque molécule et les sites de surface, révélant la forte affinité de l'eau pour les matériaux riches en hydroxyles ou en sites acides (SiO_2 , Al_2O_3) et l'adsorption plus sélective du toluène, notamment en présence de centres polarisables ou de sites Ti^{4+} . Les isothermes expérimentales ont confirmé ces comportements, tandis que la modélisation a montré que le modèle de Freundlich décrivait le plus fidèlement l'adsorption monocomposant. Sa capacité à capturer l'hétérogénéité énergétique des matériaux a motivé son utilisation dans le cadre de l'IAST pour l'étude de l'adsorption compétitive.

La seconde étape a porté sur la compétition eau-toluène, afin d'évaluer l'hydrophobicité réelle des surfaces en conditions mixtes. Les spectres IRTF ont mis en évidence des mécanismes de substitution ou de coexistence selon la nature des sites :

- sur la silice, l'introduction de l'eau conduit à un remplacement quasi total du toluène, bien que celui-ci puisse rester partiellement piégé dans les pores étroits ;
- sur l'alumine et les AlSi, la coexistence des deux molécules est favorisée par la diversité et la densité des sites acides, conduisant à une compétition asymétrique dépendante du scénario d'adsorption;
- sur TiO_2 et TiSi, l'adsorption est partagée, traduisant la coexistence de sites favorables à l'eau (Ti-OH) et de centres capables de stabiliser le cycle aromatique.

Les isothermes compétitives ont montré que la compétition dépend non seulement de la polarité de surface mais aussi de la texture poreuse, des phénomènes de confinement et de la séquence d'introduction des adsorbats. L'ajustement aux modèles théoriques a confirmé l'intérêt de l'approche IAST-Freundlich pour décrire les tendances globales de sélectivité et l'effet de l'hétérogénéité énergétique des surfaces, bien que ses limites apparaissent dès lors que les effets texturaux, cinétiques ou d'hystérésis dominent.

Enfin, un indice d'hydrophobicité (IH) a été proposé afin de quantifier la sélectivité relative des surfaces en conditions compétitives. Les valeurs expérimentales ont permis

d'établir une hiérarchie cohérente avec l'adsorption des corps purs, en mettant en évidence une hydrophilie robuste pour TiO_2 et 20 % AlSi ($\text{IH} < 1$ quelles que soient les conditions), une compétition asymétrique dépendante du scénario pour l'alumine, un comportement transitionnel pour 50 % AlSi avec des valeurs d' IH s'étendant de $< 0,5$ à > 1 selon la composition du mélange, ainsi qu'une hydrophobicité apparente de la silice liée au confinement du toluène dans des pores étroits.. Les prédictions IAST–Freundlich ont globalement reproduit ces tendances mais ont sous-estimé les phénomènes de piégeage et d'irréversibilité, confirmant que la sélectivité réelle résulte d'un équilibre complexe entre chimie de surface, architecture poreuse et dynamique d'échange.

Au terme de ce travail, il apparaît que l'hydrophobicité d'un matériau n'est pas une propriété strictement liée à sa composition chimique, mais qu'elle émerge de l'interaction entre polarité des sites, structure et connectivité des pores, et modes de compétition entre les molécules adsorbées. La méthodologie développée dans cette thèse – combinant IRTF, isothermes et modélisation IAST–Freundlich – constitue un cadre robuste pour analyser cette synergie.

Les perspectives ouvertes par ce travail sont doubles. Sur le plan méthodologique, l'intégration de modèles capables de représenter explicitement l'hétérogénéité spatiale et les effets de confinement permettrait d'améliorer la prédiction des isothermes mixtes. Sur le plan applicatif, la modification contrôlée de surface (greffage organosilicié, dopage métallique) ou l'extension à des systèmes catalytiques réels offrirait de nouvelles voies pour relier hydrophobicité, adsorption compétitive et réactivité, ouvrant ainsi la voie à la conception rationnelle de matériaux performants dans des environnements où l'eau et les composés organiques coexistent.

Publication

PAPER



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2026, 28, 471

Deciphering competitive water–toluene adsorption mechanisms on oxide surfaces

Mouna Wissem Guellil,  * Abderrahim Choukchou-Braham, Chewki Ziani-Cherif and Sanâa El Korso

Understanding how polar and nonpolar molecules compete for oxide surfaces is essential for controlling interfacial reactivity and hydrophobicity. Herein, we report the coupling of *in situ* FTIR spectroscopy with an extended IAST–Freundlich model to quantitatively probe water–toluene co-adsorption on SiO₂, Al₂O₃, and TiO₂. This integrated approach links vibrational fingerprints to thermodynamic parameters, revealing both site selectivity and surface restructuring under mixed-vapor conditions. Quantitative analysis shows that SiO₂ exhibits the highest water uptake owing to its large surface area, while TiO₂ features stronger but more localized hydroxyl interactions; Al₂O₃ displays intermediate, reversible adsorption governed by Lewis acidity. Spectral evolutions distinguish three competitive regimes: water displacement by toluene on SiO₂, co-adsorption on Al₂O₃, and complete water-driven substitution on TiO₂. The combined FTIR–IAST framework establishes a consistent hierarchy of adsorption affinities and offers a transferable strategy for quantitative spectroscopic evaluation of competitive adsorption on heterogeneous catalysts.

Received 23rd August 2025,
Accepted 17th November 2025

DOI: 10.1039/d5cp03230j

rsc.li/pccp

Introduction

Water rarely acts as a passive spectator in catalytic systems; it competes strongly with organic molecules for adsorption sites on oxide surfaces, reshaping interfacial equilibria at the molecular scale. Understanding this competition is essential for optimizing catalytic performance, selective separations, and the rational design of functional oxide materials.

A persistent challenge in heterogeneous catalysis lies in the competitive adsorption between water and hydrocarbons, particularly under humid conditions where water can drastically modify adsorption equilibria and catalyst activity.^{1–8} Transition-metal oxides, such as SiO₂, Al₂O₃, and TiO₂, are widely employed due to their tunable acidity, hydrophilicity, and hydroxyl-group distribution.^{4–7} Similar Al₂O₃-based materials have been investigated for catalytic transformations, highlighting the importance of their surface chemistry and acid–base properties.⁹ However, the molecular mechanisms governing the competition between polar and nonpolar adsorbates remain poorly quantified, especially under realistic mixed-adsorbate environments.

The water/toluene pair provides an instructive model system: water forms strong hydrogen bonds with surface hydroxyls, whereas toluene interacts mainly through van der Waals forces with surface oxygen atoms.¹⁰ These contrasting adsorption modes enable the direct probing of site specificity, polarity effects, and surface restructuring phenomena.

Conventional techniques such as gravimetry and calorimetry^{10–12} provide only limited molecular insight. Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy offers direct access to vibrational fingerprints of adsorbate–surface interactions,^{13–16} yet it lacks a quantitative thermodynamic framework to describe multicomponent equilibria. Comparable vibrational approaches have been applied to probe molecules and oxide interactions, including CO₂ and methane activation on transition metal oxides.¹⁷

To address this gap, we have combined real-time FTIR spectroscopy with the ideal adsorbed solution theory (IAST) modeling to elucidate the competitive adsorption of water and toluene on SiO₂, Al₂O₃, and TiO₂. This integrated approach bridges spectroscopy and thermodynamics, providing quantitative insight into the hydrophilicity–hydrophobicity balance, surface site competition, and adsorption selectivity. Beyond the specific water–toluene system, the combined FTIR–IAST framework developed here can be readily extended to other hydrocarbon–water pairs and oxide supports relevant to liquid-phase oxidation, dehydration, or separation processes in industrial contexts,^{18–20} thereby guiding the design of catalysts and separation materials for humid or mixed-feed conditions.

Experimental

Materials

Tetraethyl orthosilicate (Si(OC₂H₅)₄, Aldrich, 99.99%); aluminum tri-*sec*-butanolate (Al[OCH(CH₃)C₂H₅]₃, Aldrich, > 99%); titanium propoxide (Ti[OCH(CH₃)₂]₄, Sigma-Aldrich, 98%);

Laboratory of Catalysis and Synthesis in Organic Chemistry, Chemistry Department, University of Tlemcen, Tlemcen, Algeria. E-mail: wissemguellil.univtlm@gmail.com

nitric acid (HNO₃, Aldrich, >99%); hydrochloric acid (HCl, 37%); acetic acid (CH₃COOH, Aldrich, >99%); ethanol (CH₃CH₂OH, Aldrich, >99.99%); and 2-propanol (CH₃-CHOH-CH₃, Aldrich, >99%) were utilized without additional purification.

Preparation

All catalysts were prepared through an acid-catalyzed sol-gel process, exemplified by the synthesis of SiO₂ using the method outlined by Wang.²¹ In a beaker, 10.17 mL of tetraethyl orthosilicate (TEOS) was mixed with 7.85 mL of ethanol and 4 mL of nitric acid. The mixture was stirred for 15 minutes with the dropwise addition of 4.25 mL of nitric acid, and then stirring was continued for 2 hours. The resulting gel was dried in a sand bath at 60 °C for 12 hours. Subsequently, the product was further dried at 120 °C overnight and ultimately calcined at 400 °C for 4 hours with a heating rate of 5 °C min⁻¹.

Characterization of the catalysts

Diffraction patterns of the catalysts were obtained through X-ray diffraction (XRD) experiments performed on a Rigaku Mini Flex 600 diffractometer equipped with a copper anticathode (Cu K α). The diffraction patterns were recorded at room temperature in the 2 θ range between 10° and 80° with a step of 0.01° and an acquisition time of 2° min⁻¹.

The textural properties of the materials, including specific surface area, pore volume, and pore size, were determined using the nitrogen adsorption-desorption technique. Measurements were conducted using the NOVA 1000^c device (Quantachrome Instruments).

The catalysts' acid sites, including type, number, and strength, were characterized by *in situ* IR spectroscopy using pyridine as a probe molecule. IR spectra were acquired using a Nicolet Magna 550 FTIR spectrometer (resolution: 4 cm⁻¹, 128 scans). The sample, compressed into a disc (approximately 10–20 mg; 2 cm²), was activated under high vacuum (10⁻⁵ torr) at 400 °C for 2 hours and then cooled to room temperature. A saturating quantity of pyridine (~0.5 torr) was introduced at this temperature for 10 minutes (equilibrium time). Subsequently, the temperature was gradually increased to desorb the pyridine, obtaining spectra that define the acid strength. Different spectra were generated by subtracting the spectra of the activated catalyst from the spectra obtained after pyridine adsorption (or desorption).

Pure gas adsorption: water/toluene

To evaluate the hydrophobic/hydrophilic properties of the oxides through the competitive adsorption of the gas mixture water/toluene, we first had to study the adsorption of pure components. To achieve this, a self-supporting material sample disk (2 cm², approximately 15–20 mg) was subjected to mechanical compression (below 500 kg cm⁻²). Subsequently, this compressed disk was positioned within a quartz infrared cell for heating and vacuum treatment to activate the catalyst (at 450 °C overnight, under a pressure of 10⁻⁵ torr) and adsorb precise amounts of gases. Once the adsorption equilibrium was reached (15 min), various spectra obtained were subtracted

from the spectrum of the activated catalyst. These spectra were collected to assist us in qualitatively studying the interactions of adsorbates with our materials and quantifying the adsorption of each gas on the surface of the oxides by measuring the intensity of the adsorption peaks.

Complementary information regarding the preparation of self-supported pellets, calibration of absorbance intensities and estimation of experimental uncertainties is provided below to strengthen the quantitative accuracy of the FTIR data. Integrated absorbances were normalized to the specific surface area of each oxide to account for the large differences in textural properties among SiO₂, Al₂O₃, and TiO₂. The molar absorption coefficients (ϵ) used for the quantitative estimation of adsorbed species were taken from literature data for the selected vibrational bands (ν_{OH} for H₂O and ν_{CH} or ν_{CC} for toluene).^{22,23} Repeated measurements performed on the same material showed excellent reproducibility in both band intensities and isotherm shapes. The FTIR cell was evacuated before each experiment, under secondary vacuum when the same probe molecule was reused, and through repeated pumping cycles when switching between H₂O and toluene. Background spectra were systematically collected before adsorption, and all spectra were processed by subtraction of the pre-treated sample reference to eliminate any residual contributions from gas impurities (CO₂, H₂O). Considering the uncertainties associated with the literature ϵ values and baseline corrections, the estimated error on the absolute quantities adsorbed is within $\pm 20\%$, which does not affect the relative comparison between samples.²⁴

Theoretical models of adsorption

By fitting our experimental data to various theoretical models, we aimed to deepen the understanding of adsorption phenomena, guide the design of adsorbent materials, and facilitate the analysis and prediction of experimental results. Based on the nature of our adsorbents and the data collected from the experiments, we selected four two-parameter theoretical models, detailed below.

Langmuir isotherm model. This model assumes monolayer adsorption, where adsorption can only occur on a finite (fixed) number of well-defined, identical, and equivalent localized sites, without lateral or steric interactions.²⁵ The Langmuir isotherm pertains to homogeneous adsorption, where each molecule has constant enthalpies and a constant sorption activation energy (all sites have the same affinity for the adsorbate).²⁶ This model is suitable for a wide range of experimental data and can be expressed as follows:

$$Q = \frac{Q_{\text{max}} K_L p}{1 + K_L p} \quad (1)$$

where Q_{max} is the maximum adsorbed quantity ($\mu\text{mol m}^{-2}$) and K_L is the Langmuir equilibrium constant (kPa^{-1}). The Langmuir model allows for the estimation of maximum adsorption values that experiments may not be able to reach. The constant K_L represents the affinity between the adsorbent and the adsorbate.

Freundlich isotherm model. The Freundlich isotherm is the earliest established relationship describing non-ideal and reversible adsorption. This empirical model is applicable to multi-layer adsorption, with a non-uniform distribution of heat and adsorption affinities on a heterogeneous surface.²⁷ Within this framework, the strongest binding sites are occupied initially, and the binding strength diminishes as site occupancy increases.²⁸ The model can be expressed as follows:

$$Q = K_F \left(\frac{p}{p^\circ} \right)^{1/n} \quad (2)$$

where K_F is the Freundlich constant ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{kPa}^{1/n}$) and n is the Freundlich exponent. The shape of the isotherm will depend on the value of $1/n$, which represents the adsorption intensity and can provide critical insights into the mechanisms governing the compound's adsorption on the adsorbent. Depending on the value of $1/n$, the slope, ranging between 0 and 1, serves as a measure of the adsorption intensity or surface heterogeneity, and becomes increasingly heterogeneous as it approaches zero. A value less than one implies a chemisorption process, while $1/n$ greater than one indicates cooperative adsorption.²⁹

Dubinin–Radushkevich isotherm model. The Dubinin–Radushkevich isotherm³⁰ is an empirical model originally developed to account for the adsorption of subcritical vapours on microporous solids using a pore-filling mechanism. It is frequently employed to elucidate the adsorption process³¹ with a Gaussian energy distribution on a heterogeneous surface.³² Considering that the sorption behaviour is influenced by the porous structure of the sorbent, the isotherm can be represented as follows:

$$Q = Q_D \exp(-B_D \varepsilon^2) \quad (3)$$

with

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{p} \right) \quad (4)$$

where Q_D is the Dubinin–Radushkevich model constant ($\mu\text{mol m}^{-2}$), B_D is also the Dubinin–Radushkevich model constant ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$), and ε is the Polanyi potential. The average adsorption energy, E , is calculated by the following equation:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_{DR}}} \quad (5)$$

Temkin model isotherm. The Temkin equation proves to be highly effective in predicting gas-phase equilibrium.³³ This isotherm includes a factor that explicitly takes into account adsorbent–adsorbate interactions. By excluding extremely low and high concentration values, the model assumes that the heat of adsorption for all molecules in the layer decreases linearly rather than logarithmically with coverage.³⁴ The derivation of the Temkin equation is marked by a uniform distribution of binding energies.³⁰ The Temkin isotherm is commonly expressed in the following form:

$$Q = \frac{RT}{b_{Te}} \ln(A_{Te} p) \quad (6)$$

where b_{Te} represents the Temkin constant related to the heat of sorption (J mol^{-1}), and A_{Te} is the constant for the Temkin isotherm (kPa^{-1}).

Competitive adsorption of water/toluene

The competitive adsorption experiment of water and toluene was conducted using the same experimental setup and under identical temperature and equilibrium time conditions as for pure component adsorption. The activated adsorbent was exposed to different partial pressures, allowing the observation of the influence of each adsorbate on the adsorption of the other. To achieve different partial pressures, we began by adsorbing approximately 15 torr of water. Once equilibrium was reached, the toluene valve was opened for adsorption, and the compartment valve was used to release some water, maintaining a total pressure close to 15 torr. This process increases the toluene amount as the water amount decreases. The same protocol was then applied in reverse, starting with toluene adsorption followed by water, resulting in an increase in water amount as the toluene amount decreased. After reaching equilibrium, spectra were collected, and each component was identified and quantified by integrating characteristic peaks.

Mixture adsorption model predictions

Two types of behaviour can be encountered when presenting the adsorption isotherm in a binary mixture. Type 1 behaviour corresponds to weak preferential adsorption of component i relative to j , while type 2 behaviour represents strong preferential adsorption of component i relative to j . In the latter case, no classical form of the international union of pure and applied chemistry (IUPAC) classification adequately describes the isotherm of molecule j .

In our study, we have used two theoretical models to describe the competitive adsorption of a binary mixture: the generalized Langmuir model and the ideal adsorbed solution theory (IAST), which, among other parameters, incorporates Freundlich parameters.

Generalized Langmuir model. This model naturally assumes that the adsorption of each constituent, taken individually, follows a Langmuir-type isotherm (monolayer adsorption and homogeneous adsorbent surface).³⁵ Additionally, it posits that the species in the mixture compete for the same adsorption sites, and the maximum adsorption capacity is identical for all. This model is thermodynamically rigorously accurate only if the third condition is met. In this case, the extended form of the Langmuir model for competition among N species is as follows:

$$Q_{c,i} = \frac{Q_{\max} \cdot K_{L,i} \cdot p_i}{1 + \sum_j K_{L,j} \cdot p_j} \quad (7)$$

where $Q_{\max}$ and $K_{L,i}$ are the parameters of the single-solute isotherm in the Langmuir model for the pure component.

The widely recognized IAS theory has undergone comprehensive scrutiny in the literature.³⁶ The theory posits that the adsorbed phase behaves as an ideal solution of the adsorbed components, and the reduced spreading pressure (π_i^*) of all

components in the mixture, in their standard states, is equivalent to the reduced spreading pressure of the adsorbed mixture (π^*).

$$\pi_1^* = \pi_2^* = \dots = \pi_n^* = \pi^* \quad (8)$$

The equilibrium of the adsorbed phases, visualized as a two-dimensional setup and likened to an ideal gas phase, is depicted by an equation akin to Raoult's law for vapor–liquid equilibrium (VLE).

$$P \cdot y_i = x_i \cdot P_i^\circ \quad (9)$$

where P_i° is the pressure of the pure component i at the same spreading pressure of the mixture, P is the total adsorptive pressure, and y_i and x_i are the mole fractions of component i in the gas (vapor) phase and in the adsorbed phase, respectively.³⁷

The following conditions^{38,39} were then applied to estimate the composition of the adsorbed phase:

$$\sum x_i = 1 \quad (10)$$

$$\sum y_i = 1 \quad (11)$$

Finally, knowing x_i , it is possible to calculate the amount of each component adsorbed by the solid phase using the following equation:⁴⁰

$$n_i = n_T \cdot x_i \quad (12)$$

Results and discussion

Characterization

XRD patterns for SiO₂, Al₂O₃, and TiO₂ samples are depicted in Fig. 1. The SiO₂ diffractogram displays a single broad peak around $2\theta = 24^\circ$, indicating the amorphous nature of silica.⁴¹ The Al₂O₃ spectrum reveals the presence of boehmite AlO(OH), though it is not well-crystallized.⁴² Finally, the TiO₂ spectrum exhibits characteristic peaks of the anatase phase at $2\theta = 25^\circ$, 37° , 72° , 48.08° , 53.81° , 54.61° , 62.57° and 70.21° , corresponding to planes (101), (004), (200), (105), (211) (204), (116), and (220), respectively.⁴³

The textural properties of the samples were analyzed using N₂ adsorption isotherms at -200°C (Fig. 2). Specific surface areas, as well as micro-, meso-, and total pore volumes, are summarized in Table 1. The adsorption isotherms exhibit a type IV classification according to IUPAC standards,⁴⁴ indicating mesoporous characteristics. TiO₂ shows an H1-type hysteresis loop, suggesting a broad and uniform pore size distribution,^{45,46} whereas SiO₂ and Al₂O₃ exhibit H2-type loops, characteristic of interconnecting mesopores.⁴⁵

The analysis of the acidity of the mesoporous SiO₂, Al₂O₃, and TiO₂ materials *via* pyridine adsorption, followed by IR spectroscopy, revealed significant differences among these materials in terms of the nature and number of acidic sites. Fig. 3 illustrates the IR spectra of the materials after pyridine desorption at 150°C , a temperature at which physisorbed

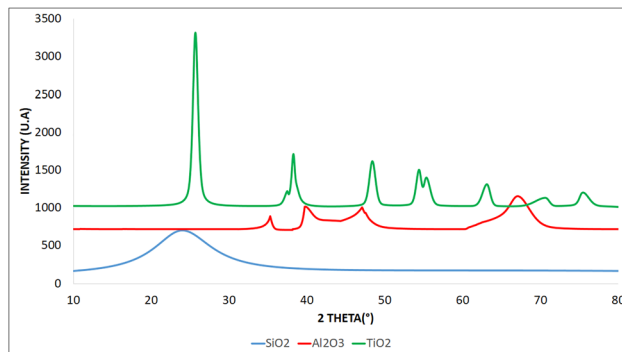


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of various materials.

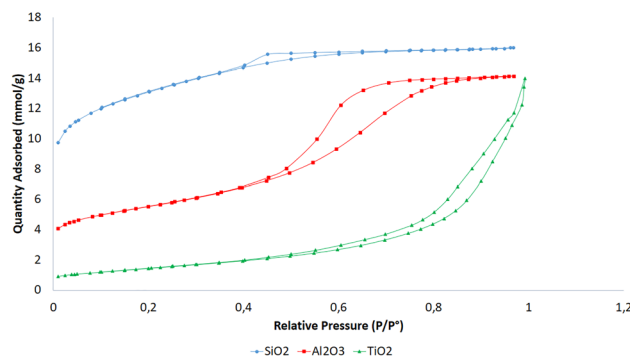


Fig. 2 N₂ adsorption isotherms across varied oxides.

Table 1 Texture parameters derived from the N₂ adsorption

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂
A_{BET} (m ² g ⁻¹)	596	286	119
D (nm)	3.95	6.37	14.61
V_{total} (cm ³ g ⁻¹)	0.29	0.52	0.48
Acidity of Lewis (μmol g ⁻¹)	0	323	196

pyridine is removed. The results show that for SiO₂, no characteristic bands of Brønsted or Lewis acidity are observed, confirming that silica is a neutral material, as is widely reported in the literature.⁴⁷ In contrast, the spectrum of Al₂O₃ exhibits four characteristic bands at 1448, 1492, 1576, and 1614 cm⁻¹, attributed to Lewis sites, and potentially mixed Brønsted–Lewis sites around 1492 cm⁻¹. The persistence of the bands at 1455 and 1623 cm⁻¹ up to 250°C suggests good thermal stability of the Lewis sites, with a possible contribution from a small amount of Brønsted sites. Quantitatively, alumina shows a high number of Lewis sites at 150°C ($323\ \mu\text{mol g}^{-1}$), which decreases to $161\ \mu\text{mol g}^{-1}$ at 250°C , reflecting the progressive desorption of weakly bound pyridine molecules. It is worth noting that the calcination protocol strongly governs the surface chemistry of these oxides. The chosen treatment temperature ensures partial dehydroxylation without inducing structural phase transitions, thus maintaining comparable textural properties among samples. Calcination under more

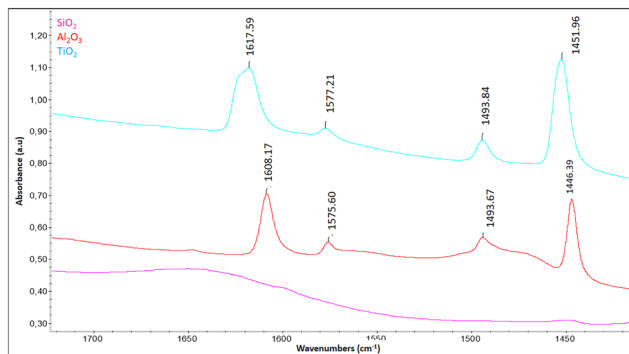


Fig. 3 FTIR spectra of SiO₂, Al₂O₃, and TiO₂ after pyridine desorption at 150 °C.

severe or milder conditions would modify the crystalline structure and the distribution of surface hydroxyls, leading to different proportions and strengths of acid sites.^{48,49} These results are consistent with reports on mesoporous alumina in the literature, where similar values have been observed.⁵⁰

For TiO₂, the spectrum displays characteristic bands at 1445, 1491, 1575, and 1604 cm⁻¹, confirming the predominance of Lewis acid sites (Ti⁴⁺) and the possible coexistence of mixed Brønsted–Lewis sites near 1491 cm⁻¹. Upon heating to 200 °C, these bands become less resolved, consistent with the desorption of weakly bound pyridine and spectral broadening effects. Quantitatively, TiO₂ exhibits a Lewis acidity of 196 μmol g⁻¹ at 150 °C, decreasing to 63 μmol g⁻¹ at 250 °C, indicating lower thermal stability of its acidic sites compared with alumina.⁵¹

This attenuation in Lewis-band intensity agrees with DFT and FTIR studies reporting pyridine coordination to Ti⁴⁺ centers and their susceptibility to surface hydroxylation and carbonate contamination.^{47,52} However, the persistence of residual Ti⁴⁺–pyridine bands after calcination suggests that rehydroxylation does not fully neutralize Lewis acidity, reflecting a slightly higher thermal robustness in our TiO₂ samples than typically observed for mesoporous titania.⁴⁸

Thus, these results highlight a hierarchy in the acidity of the studied materials, with Al₂O₃ exhibiting the highest acidity, followed by TiO₂, and finally SiO₂, which is neutral, as shown in Table 1. The possible presence of mixed sites, suggested by the bands around 1490 cm⁻¹, may contribute to specific catalytic properties, particularly for reactions where interactions with both Brønsted and Lewis sites are critical. Finally, the mesoporous nature of these materials enhances the accessibility of acidic sites, further increasing their appeal for catalytic applications, as confirmed by several studies.⁵³

Adsorption of pure gases

Pure component water spectra. The intrinsic characteristics of the three oxides studied significantly influence their interaction with water.^{54,55} SiO₂, with its neutral surface dominated by silanols, contrasts with the acidic properties of Al₂O₃ and TiO₂, which play a central role in their adsorption mechanisms. The FT-IR spectra (Fig. 4), recorded under water vapor partial

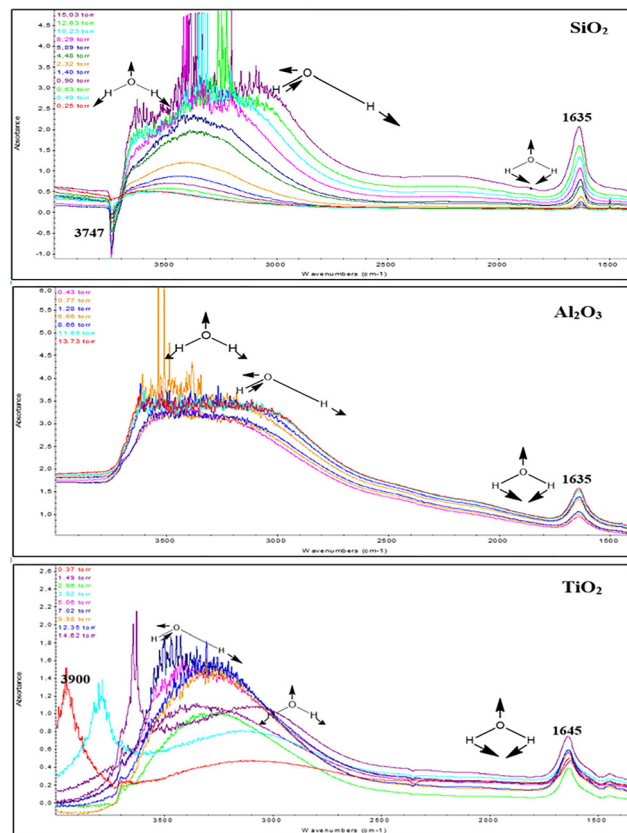


Fig. 4 FTIR spectra depicting the adsorption of water on oxides.

pressures ranging from 0.1 Torr to 15 Torr (equivalent to approximately 0.5%–67% humidity based on Antoine's equation), reveal distinct adsorption behaviors shaped by the chemical nature of the surfaces. These spectra, corrected for gas-phase contributions, provide insights into water–surface interactions. The presence of surface hydroxyl groups on all three oxides prior to H₂O adsorption is confirmed,⁵⁶ while small anomalies between 3600 and 3800 cm⁻¹ are attributed to residual gas-phase water absorptions after spectral subtraction.⁵⁷

For SiO₂, the OH stretching bands (ν_{sym} , ν_{asym}) between 3700 and 2600 cm⁻¹ highlight diverse interactions, ranging from isolated silanols (sharp band at 3747 cm⁻¹) to OH groups involved in extensive hydrogen-bonded networks.⁵⁸ The progressive consumption of isolated silanols is evidenced by the marked decrease and red shift of the 3747 cm⁻¹ band.^{59,60} Concurrently, the broadening of the ν_{OH} bands reflects increased hydrogen bonding. These findings confirm the strong hydrophilic nature of SiO₂ and the formation of a dense hydrogen-bonded network under water vapor, consistent with earlier studies.⁶¹ The H₂O bending band at 1635 cm⁻¹ further supports the presence of molecularly adsorbed water, with its intensity increasing with humidity.

For Al₂O₃, bands in the 3500–3600 cm⁻¹ region, characteristic of strongly bound OH vibrations, suggest water–surface interactions dominated by hydrogen bonding. Unlike SiO₂, no distinct band corresponds to isolated hydroxyls, suggesting

their absence or masking due to competitive interactions. The broad intensity observed in this region reflects a high water retention capacity,⁶² though the noisy and saturated spectra indicate interpretative complexity, potentially due to strong polarization effects of water molecules on acidic sites. The pronounced band at 1630–1640 cm^{-1} further confirms molecular water adsorption. These results align with the literature, where Al_2O_3 is described as an intermediate material,^{63,64} capable of significant water adsorption but with limited specificity in distinguishing interaction types.

For TiO_2 , the spectrum exhibits similarities to Al_2O_3 in the OH region but also reveals distinctive behaviors. A sharp band at 3800 cm^{-1} , attributed to isolated hydroxyls on active sites, diminishes rapidly with increasing humidity, indicating the high reactivity of these sites toward water. Additionally, a broad band between 3200 and 3400 cm^{-1} illustrates the formation of hydrogen-bonded networks at higher humidity. Notably, the appearance of a band at 2380 cm^{-1} , linked to asymmetric vibrations of confined CO_2 , signals residual interactions between the material and external molecules.⁶⁵ This could indirectly indicate a partially modified or contaminated surface, a hypothesis frequently discussed in studies on TiO_2 .¹⁴ Finally, the 1640 cm^{-1} band indicates the bending of adsorbed water, with a more moderate intensity compared to Al_2O_3 .

These findings underscore the pivotal role of surface chemistry in governing water adsorption. SiO_2 facilitates hydrogen bonding through its silanol groups, while Al_2O_3 and TiO_2 involve more complex interactions due to their acidic hydroxyls and active sites. The gradual evolution of spectral features with increasing water vapor pressure also highlights a transition from molecular adsorption to stronger interactions, and in some cases, localized capillary condensation, particularly for Al_2O_3 . These observations align with existing literature while offering additional insights into the unique behaviors of each material.

The extent and nature of water adsorption are intrinsically linked to the textural and chemical properties of the oxides. The high surface area of SiO_2 enhances its ability to form extensive hydrogen-bonded networks, whereas the larger pore diameters of Al_2O_3 and TiO_2 influence both water retention and capillary condensation effects. Additionally, the presence of Lewis acid sites on Al_2O_3 and TiO_2 introduces specific interactions, modifying the adsorption dynamics compared to the purely physisorptive behavior observed for SiO_2 . These combined effects contribute to the observed spectral variations, particularly in the OH stretching region, where differences in intensity and band broadening reflect distinct water-surface interactions across the materials.

Upon exposure to water vapor, dried surfaces engage in continuous interactions with gaseous molecules, leading to water condensation. The O–H stretching vibrations, forming a broad band around 3400 cm^{-1} , reflect contributions from both isolated and hydrogen-bonded hydroxyl groups. This region is often challenging to interpret due to overlapping signals and contrasts with the sharper and more distinct H–O–H bending band at approximately 1645 cm^{-1} . The latter offers a reliable

measure for quantifying adsorbed water, reducing uncertainties inherent to the O–H stretching region.^{66,67}

Pure component toluene spectra. The FTIR analysis of toluene adsorption on SiO_2 , Al_2O_3 , and TiO_2 (Fig. 5) reveals distinct interactions depending on the surface characteristics of each oxide. The evolution of the characteristic toluene bands (1605 cm^{-1} , 1495 cm^{-1} , and the C–H stretching region between 3086 and 2876 cm^{-1}) with increasing pressure confirms a progressive adsorption on all three materials.⁶⁸ On Al_2O_3 and TiO_2 , the broadening and attenuation of the OH bands (~ 3600 – 3200 cm^{-1}) indicate significant OH– π interactions,^{69–72} whereas this effect is considerably weaker on SiO_2 , suggesting a lower affinity for hydroxyl groups.

These differences are closely related to the textural and chemical properties of the materials. Despite its high specific surface area (596 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) and narrow pores (3.95 nm), SiO_2 exhibits limited adsorption, likely due to the absence of Lewis acid sites and its strong hydrophilicity, which preferentially interacts with polar molecules rather than toluene.⁷³ In contrast, Al_2O_3 , with a lower specific surface area (286 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) but a high density of Lewis acid sites (323 $\mu\text{mol g}^{-1}$), shows enhanced adsorption, as Lewis sites play a crucial role in interacting with the π -electrons of toluene.^{74,75} TiO_2 , despite having the lowest specific surface area (119 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) and an intermediate density of Lewis acid sites (196 $\mu\text{mol g}^{-1}$), still

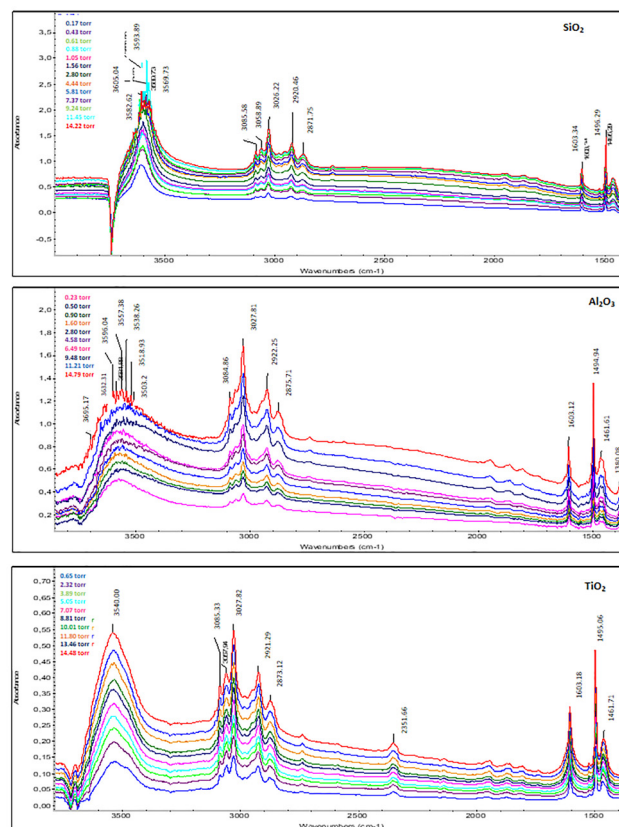


Fig. 5 FTIR spectra depicting the adsorption of toluene on oxides.

exhibits notable adsorption, likely facilitated by its wider pores (14.61 nm), which improve molecular accessibility.⁷⁶

These findings align with literature reports, which emphasize that adsorption efficiency is governed not only by surface area but also by surface acidity and pore structure.⁷⁷ While SiO₂ features a mesoporous structure, its lack of Lewis acid sites limits strong interactions with toluene. Al₂O₃ benefits from pronounced surface acidity, enhancing adsorption through π -electron interactions. TiO₂ highlights the critical role of molecular accessibility, as its larger pores facilitate the diffusion and interaction of adsorbates. Therefore, optimizing adsorption performance for applications in separation and catalysis requires a balanced design that integrates specific surface area, acidity, and pore accessibility.

Adsorption isotherms of pure components. The adsorption of water and hydrocarbons is governed by the surface chemistry of the material, coverage ratio, and pore size. Given that the estimated molecular diameter of water is 0.275 nm, while that of toluene is significantly larger, despite conformational variations, adsorption in xerogels with relatively large pores (Table 1) is strongly influenced by capillary condensation at high relative pressure.⁷⁸

To quantify adsorption from FTIR spectra, we used an adapted form of the Beer–Lambert law:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (13)$$

For solid samples (thin pellets), the product $c \cdot l$ represents the amount of absorbing species interacting with the infrared beam and can be rewritten as $c \cdot l = n/S$, where n is the amount of adsorbed species and S is the surface of the pellet. The integrated absorbance is then related to the number of

adsorption sites through the equation:

$$n = \frac{A \cdot S}{\varepsilon} \quad (14)$$

where A is the integrated absorbance (cm^{−1}), ε the molar extinction coefficient (cm μ mol^{−1}), and S the surface of the pellet (cm²). This equation allows a direct correlation between spectroscopic data and the quantity of adsorbed species. The adsorption capacity of each material was determined by integrating the specific absorption bands of water (1760–1560 cm^{−1}) and toluene (1514–1480 cm^{−1}), ensuring that these regions were well separated to enable accurate quantification.

This methodological approach ensures robust and reproducible adsorption isotherms, minimizing uncertainties associated with overlapping signals. Such FTIR-based quantification techniques have been extensively validated in the literature for studying adsorption on porous materials and heterogeneous catalysts.⁷⁹ The estimated uncertainty of $\pm 20\%$ in the absolute quantification, mainly arising from the use of literature ε values and baseline correction, does not affect the comparative trends observed among materials, as the same calibration and normalization procedures were systematically applied.

Table 2 summarizes the linearization parameters and statistical metrics of the different theoretical models studied.

Langmuir model. The Langmuir model parameters in Table 2 indicate that SiO₂ exhibits a high adsorption capacity for water, but with low affinity.⁸⁰ This behavior aligns with the hydrophilic nature of amorphous silica,^{81,82} where surface silanol groups promote interactions with water molecules. However, the mesoporous structure limits the formation of high-affinity specific bonds. In contrast, Al₂O₃ and TiO₂ display lower adsorption capacities but significantly higher affinity

Table 2 The Langmuir, Freundlich, D–R and Temkin isotherm parameters for the water and toluene adsorption

Parameters	Water			Toluene		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂
Langmuir model						
$Q_{\max}$ (μ mol m ^{−2})	9.10	14.18	15.76	0.36	0.52	0.06
K_L (m ³ μ mol ^{−1})	0.62	42.87	85.77	52.74	0.04	7.17
R^2	0.996	0.976	0.814	0.924	0.773	0.788
RMSE	2.14	0.65	1.59	0.05	0.49	0.02
AIC	22.23	−2.67	12.33	−74.28	−10.03	−77.25
Freundlich model						
K_F (μ mol m ^{−2} kPa ^{1/n})	20.04	17.12	19.44	0.57	0.79	0.08
N	0.98	4.44	5.41	3.12	3.68	3.59
R^2	0.998	0.965	0.984	0.988	0.966	0.951
RMSE	0.43	0.55	0.41	0.02	0.04	0.003
AIC	−16.1	−5.57	−12.09	−104	−59.46	−109.8
Dubinin–Radushkevich model						
Q_D (μ mol m ^{−2})	9.35	15.02	16.95	0.44	0.62	0.069
E (kJ mol ^{−1})	3839	7593	8948	7004	7950	6798
R^2	0.985	0.921	0.993	0.931	0.994	0.989
RMSE	2.92	2.68	2.31	0.08	0.12	0.01
AIC	29.73	19.80	19.07	−62.45	−38.20	−86.28
Temkin model						
b_T (J mol ^{−1})	42.58	947.77	1994.88	375.88	490.83	222.32
A (KPa ^{−1})	864	1062	1008	30 096	21 027	173 378
R^2	0.776	0.982	0.944	0.990	0.872	0.880
RMSE	2.09	0.39	0.66	0.14	0.06	0.004
AIC	21.75	−11.14	−3.55	−46.29	−51.14	−102.7

constants (K_L).⁸³ This can be attributed to the presence of Lewis acid sites on Al_2O_3 and TiO_2 ,^{84,85} which strengthens interactions with water molecules, thereby increasing adsorption energy despite a lower capacity.⁸⁶

For toluene adsorption, SiO_2 shows low capacity but high affinity,⁸⁷ suggesting effective retention of toluene in limited quantities. This behavior can be ascribed to the weak polarity of toluene, which interacts primarily *via* van der Waals dispersion forces with non-functionalized silica surfaces.^{88,89} Conversely, Al_2O_3 exhibits the highest adsorption capacity but the lowest affinity,⁹⁰ likely due to the presence of moderately polar Lewis sites that provide more available adsorption sites without strong specific interactions, thereby reducing overall affinity.¹² TiO_2 , with its crystalline structure and pore distribution, demonstrates the lowest adsorption capacity and moderate affinity.

Freundlich model. The Freundlich model results reveal distinct adsorption behaviors for water and toluene on oxides. For water, the Freundlich capacity coefficient (K_F) follows the trend $SiO_2 > TiO_2 > Al_2O_3$,⁹¹ indicating a slightly higher adsorption capacity for SiO_2 . The Freundlich exponent (N) values suggest that water adsorption on SiO_2 is nearly linear with an S-type convex isotherm, whereas adsorption on Al_2O_3 and TiO_2 follows a more favorable L-type concave isotherm.^{56,92}

For toluene, K_F values indicate that Al_2O_3 has the highest adsorption capacity, while TiO_2 has the lowest. The N values suggest favorable adsorption across all oxides, with Al_2O_3 being slightly more favorable than SiO_2 and TiO_2 . Notably, hydrophilicity is inversely proportional to the total pore volume (Table 1), highlighting the role of pore accessibility in water retention.⁹³ The toluene adsorption trend ($Al_2O_3 > SiO_2 > TiO_2$) further confirms that oleophilicity does not necessarily correlate with hydrophobicity.⁹⁴ Toluene adsorption on Al_2O_3 is enhanced by Lewis acid sites (Al^{3+}),⁹⁵ whereas SiO_2 interacts mainly through van der Waals forces. TiO_2 , with its less interactive surface, exhibits the lowest toluene adsorption.

Dubinin–Radushkevich model. The Dubinin–Radushkevich (D–R) model parameters further distinguish adsorption behaviors. For water, TiO_2 shows the highest adsorption energy, reflecting strong interactions.⁹⁶ In contrast, for toluene, Al_2O_3 exhibits the highest adsorption energy and capacity,⁹⁷ consistent with its Lewis acid sites. TiO_2 , with its less interactive surface, displays the lowest adsorption. The analysis of adsorption energy (E) trends highlights the influence of pore size and volume, aligning with Pires.⁹⁸ These findings reinforce the role of site distribution in defining hydrophilicity trends, as captured by the D–R model.

Temkin model. The Temkin model results corroborate previous findings. For water, TiO_2 exhibits the highest initial adsorption energy (b_T), followed by Al_2O_3 and SiO_2 , while Al_2O_3 has the highest affinity (A). This aligns with the Langmuir and Freundlich models, where TiO_2 and Al_2O_3 demonstrate strong affinities, despite SiO_2 's higher capacity. For toluene, Al_2O_3 again shows the highest b_T , followed by SiO_2 and TiO_2 , while TiO_2 has the highest affinity (A). Although the Langmuir and Freundlich models indicate lower affinity for TiO_2 , the

Temkin model suggests otherwise, likely due to differing model assumptions.⁹⁹ Despite slight discrepancies, all models converge on similar adsorption trends, reinforcing their robustness in capturing adsorption behavior.¹⁰⁰

Statistical evaluation of isotherm fitting highlights the Freundlich model as the most suitable for the majority of materials. Higher R^2 values indicate superior fit compared to Langmuir, and lower RMSE values, measuring the average deviation between experimental and predicted values, confirm better predictive accuracy, particularly for water adsorption. Akaike information criterion (AIC) values further support this trend, showing a stronger alignment with the Freundlich model. This is further illustrated in Fig. 6, where the experimental isotherms closely follow the Freundlich predictions, particularly at low and moderate pressures, while deviations are more pronounced for the Langmuir model at higher pressures.

For toluene, Freundlich again provides the best fit, as evidenced by lower RMSE and AIC values. In contrast, the Langmuir model exhibits limitations, especially for TiO_2 . The overall analysis suggests that the Freundlich model best describes adsorption on heterogeneous surfaces with variable site energies, unlike Langmuir's monolayer assumption. This indicates that the studied materials possess a diverse range of active sites, likely associated with cation coordination and accessible hydroxyl groups.

Competitive adsorption

The competitive adsorption between water and toluene is strongly influenced by the surface properties of the oxides, particularly their hydrophilicity, porosity, and Lewis acidity. The FTIR spectral analysis (Fig. 7) highlights the critical role of adsorption affinity and the sequence of introduction in determining selective interactions. At the molecular scale, the evolution of the IR bands reflects both the competition for surface sites and the restructuring of the interfacial hydrogen-bond network upon displacement.

For SiO_2 , the high specific surface area (Table 1) and the presence of silanol groups promote moderate water adsorption, despite its low affinity. This limited hydrophilicity, combined with the apolar nature of toluene, allows toluene to progressively replace water when introduced second. The corresponding attenuation of the ν_{OH} band and the growth of aromatic $\nu_{C=C}$ vibrations confirm the stepwise displacement of weakly bound water molecules by toluene. Conversely, when toluene is adsorbed first, the incomplete recovery of the ν_{OH} intensity upon water introduction demonstrates that water cannot fully reoccupy the same sites, revealing a strong site-blocking effect and limited reversibility. This behaviour aligns with the Freundlich isotherm, characteristic of weakly specific and reversible adsorption.^{101,102}

In contrast, Al_2O_3 exhibits a more balanced competitive adsorption due to its moderate surface area and higher Lewis acidity. Persistent ν_{OH} bands after toluene introduction indicate strong interactions of water with Lewis sites, while the appearance of aromatic $\delta_{C=C}$ bands suggests partial

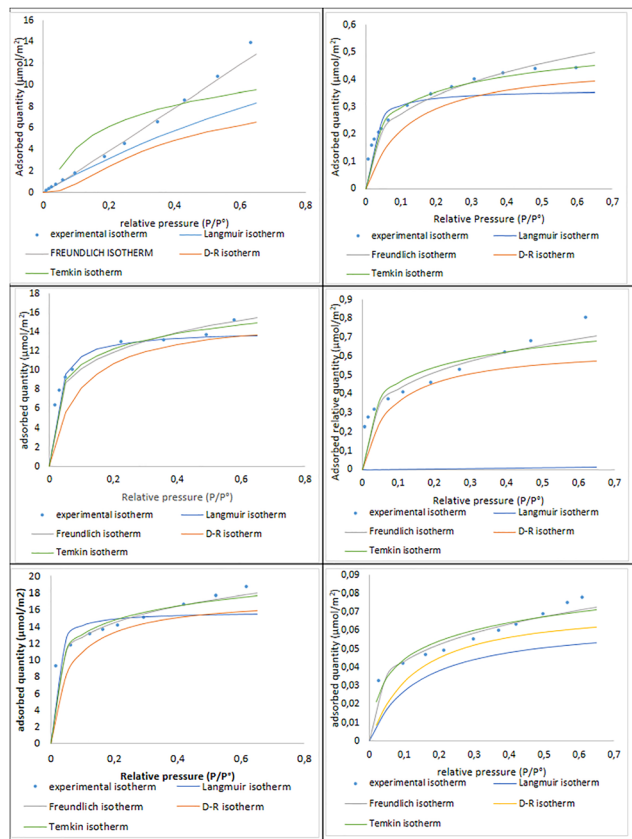


Fig. 6 Theoretical models compared to experimental results for the adsorption isotherms of simple components, water and toluene, on oxides.

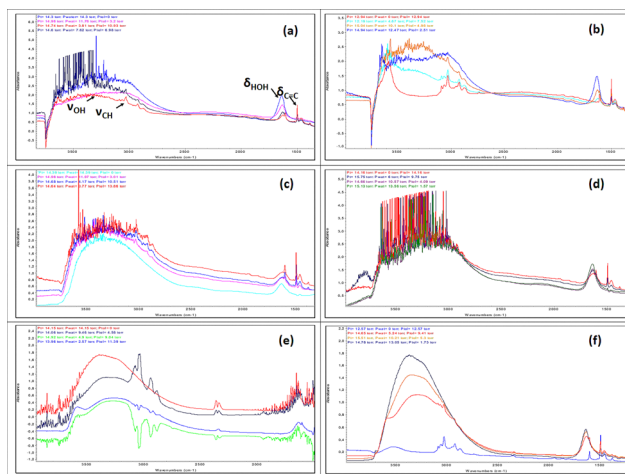


Fig. 7 FTIR spectra of competitive adsorption: water-first (a), (c) and (e) vs. toluene-first (b), (d) and (f) on SiO_2 , Al_2O_3 , and TiO_2 , respectively.

co-adsorption. This simultaneous presence of both signatures indicates that the two molecules can coexist on distinct but energetically coupled sites, implying limited displacement and local restructuring of the hydrogen-bond network around the coordinated water. Even when toluene is adsorbed first, water

can effectively replace it, reflecting the polar nature of Al_2O_3 and moderate competition compared to SiO_2 .^{103,104}

TiO_2 , despite its lower surface area and larger pore size, strongly favors water adsorption. FTIR spectra reveal negative toluene bands in competitive conditions, highlighting TiO_2 's high hydrophilicity and strong interaction with water *via* Lewis acid sites and a hydroxylated surface network. The concurrent recovery of intense ν_{OH} stretching bands is evidence of surface reorganization upon co-adsorption, where hydrogen-bonded networks are re-established and toluene is fully displaced. In the reverse sequence, water displaces toluene entirely, underscoring TiO_2 's selective adsorption of polar molecules. This complete spectral inversion illustrates a dynamic restructuring of the surface, confirming TiO_2 's strong preference for water and the instability of adsorbed toluene under humid conditions. In the reverse sequence, water displaces toluene entirely, underscoring TiO_2 's selective adsorption of polar molecules. Such reversible replacement and reformation of OH groups illustrate a molecular-level reorganization of the surface, typical of amphoteric oxides and consistent with recent spectroscopic investigations of molecule–oxide interactions.¹⁸

These molecular-scale spectral evolutions collectively demonstrate that the competitive behavior is not limited to adsorption strength but also involves site accessibility, hydrogen-bond rearrangement, and surface reorganization, which govern the observed selectivity trends among the three oxides.

To derive competitive adsorption isotherms from FTIR spectra, the contribution of gas-phase species was first subtracted to isolate the adsorbed fraction of each component. Quantification was then performed by integrating the characteristic bands of water ($1760\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$) and toluene ($1514\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$), carefully selecting regions to prevent spectral overlap. The resulting integrated absorbance values were converted into adsorbed amounts using the adapted Beer–Lambert relation (eqn (14)), allowing for the reliable estimation of surface coverage.

Fig. 8 and 9 further corroborate these findings through adsorption isotherm analysis. For water adsorption (Fig. 8), competitive isotherms generally show reduced uptake compared to pure-component adsorption, particularly on SiO_2 , where the isotherm transitions from linear to type III. This shift suggests a change in adsorption mechanisms that is likely driven by displacement or partial inhibition due to toluene co-adsorption.¹⁰⁵ Conversely, Al_2O_3 and TiO_2 exhibit increased water uptake under competitive conditions, which may result from the preferential adsorption of water over toluene on Lewis acid sites and possible exclusion effects that increase access to hydroxylated domains.^{106,107} This behavior might also reflect the limited accessibility of non-polar molecules like toluene to polar surface regions, indirectly favoring water adsorption.¹⁰⁸

For toluene adsorption (Fig. 9), uptake decreases across all materials, reflecting strong competition with water for adsorption sites. The reduction is most pronounced on TiO_2 , with the maximum uptake decreasing by approximately 68% under competitive conditions, likely due to its strong hydrophilicity

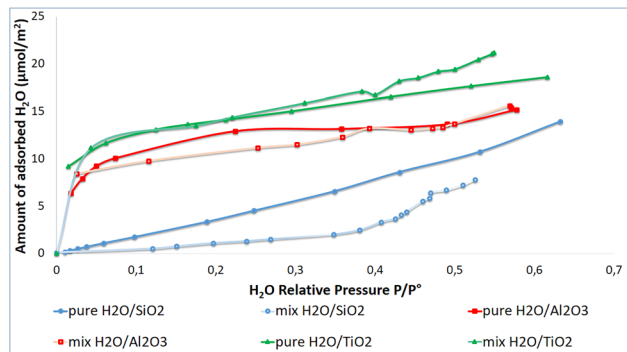


Fig. 8 Comparison of H₂O adsorption isotherms obtained under pure and competitive H₂O/toluene conditions on SiO₂, Al₂O₃ and TiO₂. Water uptake decreases under competitive conditions for SiO₂, indicating displacement by toluene, whereas it slightly increases for Al₂O₃ and TiO₂ due to the preferential adsorption of water on Lewis acid sites.

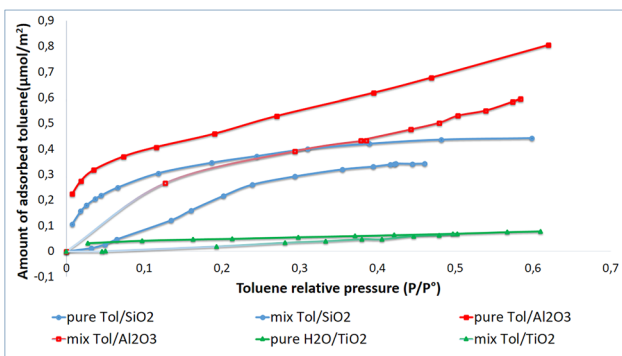


Fig. 9 Comparison of the toluene adsorption isotherms obtained under pure and competitive H₂O/toluene conditions on SiO₂, Al₂O₃ and TiO₂. Toluene uptake decreases in all the cases, with the most pronounced reduction on TiO₂, highlighting its strong hydrophilicity and preferential water adsorption. SiO₂ and Al₂O₃ retain partial adsorption capacity under mixed conditions.

and high affinity for water,¹⁰⁹ which hinders toluene access to active sites. On SiO₂ and Al₂O₃, toluene uptake remains more significant but still declines under competitive conditions, likely due to partial site-sharing and surface polarity mismatch.

These observations emphasize the critical role of surface chemistry in governing competitive adsorption. On SiO₂ and Al₂O₃, relatively reversible adsorption allows displacement between water and toluene depending on their partial pressures and surface affinities. In contrast, TiO₂'s strong hydration tendency and the stability of water adsorption make the replacement of water by toluene less favorable, leading to nearly irreversible water-dominated surface coverage. This complex interplay between adsorbate-adsorbent and adsorbate-adsorbate interactions determines adsorption selectivity and competition in mixed systems.

Mixture adsorption model predictions

In order to accurately study the competitive adsorption of water and toluene on SiO₂, Al₂O₃, and TiO₂, two theoretical prediction

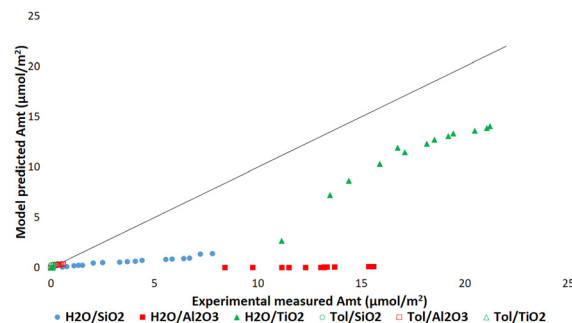


Fig. 10 Experimental and predicted adsorption quantities from the generalized Langmuir model for H₂O/toluene on SiO₂, Al₂O₃ and TiO₂. The model underestimates adsorption at higher pressures, particularly for TiO₂.

models were tested: the generalized Langmuir and the IAST-Freundlich model. The IAST-Freundlich model was selected due to its ability to incorporate the Freundlich isotherm. The latter was selected because it integrates the empirical Freundlich isotherm, previously identified as the best descriptor of pure-component adsorption.¹⁰² This approach combines the spreading pressure formalism of IAST with the heterogeneity of Freundlich adsorption. It thus offers a flexible representation of non-ideal competition on surfaces where adsorption sites are not uniform.¹¹⁰ The spreading pressure equation used in the calculations is as follows:

$$\Pi_i = \frac{k_i}{1 - \frac{1}{n_i}} (q_i)^{1-1/n_i} \quad (15)$$

FTIR analysis (Fig. 7) provides critical insights into the molecular interactions occurring during competitive adsorption, complementing the modeling results. For example, the persistence of ν_{OH} bands on Al₂O₃ and the displacement of toluene on TiO₂ are consistent with the model's predicted high selectivity for water.^{63,111} These spectral observations validate the underlying assumptions of the IAST-Freundlich model, particularly regarding surface-specific adsorption affinities.^{79,112}

A graphical comparison between models and experiments (Fig. 10 and 11) confirms that the IAST-Freundlich model better reproduces the data. In contrast, the Langmuir model underestimates adsorption at higher pressures because it cannot represent multilayer adsorption or cooperative effects. This limitation is consistent with previous reports showing that Langmuir-type approaches fail to capture competitive adsorption when intermolecular interactions become significant.¹¹³

Some deviations persist for the H₂O/Al₂O₃ system at low pressures, where the model overestimates adsorption. This discrepancy is attributed to the strong Lewis acidity of Al₂O₃, which enhances water interaction at low coverage.¹¹⁴ Similarly, the overestimation of toluene uptake on SiO₂ and Al₂O₃ reflects the limited representativity of pure-component data under true competition. The FTIR spectra confirm that toluene adsorption is hindered by water occupying active sites—an effect that the model cannot fully capture.¹¹⁵

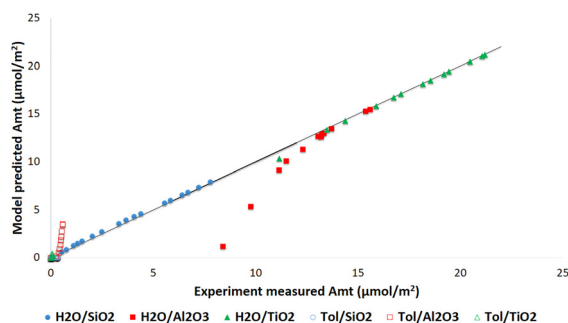


Fig. 11 Experimental and predicted adsorption quantities from the IAST–Freundlich model for H₂O/toluene on SiO₂, Al₂O₃ and TiO₂. The IAST–Freundlich model provides better agreement with the experimental data, especially for the H₂O/SiO₂ and H₂O/TiO₂ systems.

Although the IAST–Freundlich approach provides a convenient framework for describing competitive adsorption, it remains an empirical extension of the Freundlich formalism rather than a fully thermodynamic IAST treatment.^{115,116} In particular, it assumes site independence and neglects lateral interactions between adsorbed molecules, while representing the solid by smoothed single-component isotherms that overlook surface energy heterogeneity.¹¹⁷ Such simplifications may lead to deviations at high coverages or in confined mesoporous domains, where molecular orientation, pore accessibility, and trapping effects become significant. Despite these limitations, the model remains a valuable sensitivity tool for highlighting the interplay between chemical affinity and textural accessibility in determining apparent hydrophobicity.¹¹⁸

Ultimately, the IAST–Freundlich model demonstrates superior predictive capacity when compared to the Langmuir model, particularly for systems where competitive interactions and surface-specific effects play a dominant role. The combination of IR spectral data and theoretical modeling underscores the importance of considering molecular-level interactions for a

better understanding of the adsorption dynamics in mixed systems. This integrative approach highlights the unique contribution of this study in bridging experimental and theoretical insights.¹¹⁹

To facilitate direct comparison between materials, Table 3 compiles the main qualitative and quantitative features of water and toluene adsorption on SiO₂, Al₂O₃, and TiO₂, under both pure and competitive conditions, highlighting the influence of surface chemistry on adsorption selectivity.

Conclusions

This study provides an in-depth analysis of water/toluene competitive adsorption on oxides commonly used in heterogeneous catalysis. Beyond the conventional characterization of adsorption properties, our work stands out by combining IR spectroscopy with advanced modeling (IAST), enabling a more refined understanding of adsorption mechanisms under competitive conditions. The spectroscopic approach offers direct experimental validation of theoretical models, highlighting the need to consider real interaction dynamics at catalytic surfaces.

Our findings demonstrate that the strong hydrophilicity of TiO₂ and Al₂O₃ may hinder their performance in humid environments, whereas SiO₂ appears to be a more suitable support under such conditions. The successful application of the IAST model further underscores the necessity of moving beyond classical isotherms to accurately predict competitive adsorption. By integrating spectroscopic and modeling techniques, this study opens new avenues for the rational optimization of catalytic supports, ensuring greater stability and selectivity in real-world applications where water and hydrocarbons are simultaneously present. The integrated spectroscopic-modeling approach developed in this work thus offers a transferable framework for understanding and predicting competitive adsorption phenomena on oxide surfaces, with potential

Table 3 Comparative qualitative trends derived from Freundlich parameters and FTIR spectral analysis under pure and competitive adsorption conditions

Oxide	Water adsorption (pure)	Toluene adsorption (pure)	Competitive behaviour (water/toluene)	Dominant surface features
SiO ₂	Moderate capacity ($K_F \uparrow$, $N \approx 1$). Linear isotherm. Adsorption occurs mainly <i>via</i> hydrogen bonding on silanols.	Intermediate capacity ($K_F \uparrow$). Favorable adsorption <i>via</i> weak van der Waals and OH– π interactions.	– Toluene replaces weakly adsorbed H ₂ O – Shift from hydrophilic to oleophilic behaviour – Limited reversibility	High surface area; abundant silanols; no Lewis acidity.
Al ₂ O ₃	Lower capacity ($K_F \downarrow$). L-type isotherm; strong interaction with Lewis acid sites (Al ³⁺).	Highest capacity ($K_F \uparrow \uparrow$). Strong Lewis– π and dispersion interactions.	– Co-adsorption regime: both molecules retained – Nearly balanced selectivity and reversible exchange	Moderate surface area; mixed acidity; stable Lewis sites.
TiO ₂	High capacity ($K_F \uparrow$). L-type isotherm; strong H-bonding with surface hydroxyls.	Lowest capacity ($K_F \downarrow$). Weak physisorption on Ti–O–Ti domains.	– H ₂ O completely displaces toluene – Shift to irreversible water selectivity – Surface rehydroxylation	Amphoteric surface; highly hydroxylated; strong Lewis acidity.

relevance to catalytic and separation operations involving other hydrocarbon–water systems.

Future work and perspectives

This study provides a detailed picture of competitive water–toluene adsorption on oxide surfaces; however, several aspects deserve further exploration. In future work, *in situ* FTIR spectroscopy under liquid-phase oxidation or dehydration reaction conditions, systems routinely investigated within our group, could directly reveal the evolution of surface species and the dynamic interplay between adsorbed molecules and active sites. Moreover, density functional theory (DFT) calculations will be pursued to predict IR spectra from realistic surface models, enabling a more rigorous assignment of vibrational features and a quantitative link between experimental and theoretical adsorption energies. Such combined *in situ* and computational approaches will provide a deeper, time-resolved understanding of competitive adsorption and site restructuring phenomena relevant to catalytic and separation processes.

Author contributions

MWG: conceptualization, methodology, investigation, formal analysis, data curation, validation, visualization, writing – original draft, and writing – review & editing. ACB: conceptualization, supervision, project administration, funding acquisition, and writing – review & editing. CZC: supervision and resources. SE: validation and writing – review & editing.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Data availability

All data supporting the findings of this study are available within the article. Additional raw data are available from the corresponding author upon reasonable request.

Acknowledgements

The authors sincerely thank Professor Arnaud Travert (Normandie University, ENSICAEN, CNRS, Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, Caen, France) for his invaluable scientific support, and the Ministry of Higher Education and Scientific Research, Algeria, for the privilege of funding the Franco-Algerian Profas B+ program that enabled this work.

Notes and references

- 1 K. Tanabe and W. F. Hölderich, *Appl. Catal., A*, 1999, **181**, 399–434.
- 2 M. Timofeeva, *Appl. Catal., A*, 2003, **256**, 19–35.

- 3 R. Schlögl, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, **54**, 3465–3520.
- 4 R. Lundy, C. Byrne, J. Bogan, K. Nolan, M. N. Collins, E. Dalton and R. Enright, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 13751–13760.
- 5 A. I. Osman, J. K. Abu-Dahrieh, D. W. Rooney, J. Thompson, S. A. Halawy and M. A. Mohamed, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2017, **92**, 2952–2962.
- 6 J. C. Védrine, *ChemSusChem*, 2019, **12**, 577–588.
- 7 E. Bekhradinasab, M. Haghighi and M. Shabani, *Fuel*, 2025, **379**, 132986.
- 8 C. H. Bolster and G. M. Hornberger, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2007, **71**, 1796–1806.
- 9 M. M. Mohammed, N. S. M. Ali, H. A. Alalwan, A. H. Alminshid and H. Aljaafari, *Results Chem.*, 2021, **3**, 100249.
- 10 F. Göttl, A. Grüneis, T. Bučko and J. Hafner, *J. Chem. Phys.*, 2012, **137**, 114111.
- 11 M. A. Gomez, L. R. Pratt, J. D. Kress and D. Asthagiri, *Surf. Sci.*, 2007, **601**, 1608–1614.
- 12 E. P. Hessou, L. A. Bédé, H. Jabraoui, A. Semmeq, M. Badawi and V. Valtchev, *Molecules*, 2021, **26**, 5486.
- 13 S. U. Rege and R. T. Yang, *Chem. Eng. Sci.*, 2001, **56**, 3781–3796.
- 14 J. R. Brownson, M. I. Tejedor-Tejedor and M. A. Anderson, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 12494–12499.
- 15 T. Xiao, H. Yuan, Q. Ma, X. Guo and Y. Wu, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2019, **132**, 1106–1111.
- 16 S. Alafnan, A. Awotunde, G. Glatz, S. Adjei, I. Alrumaih and A. Gowida, *J. Pet. Sci. Eng.*, 2021, **207**, 109172.
- 17 H. A. Alalwan, A. H. Alminshid, M. M. Mohammed and M. F. Mohammed, *Part. Sci. Technol.*, 2023, **41**, 653–660.
- 18 H. A. Alalwan, A. Alminshid, M. M. Mohammed and M. F. Mohammed, *Chem. Eng. Technol.*, 2023, **46**, 587–594.
- 19 H. H. Kristoffersen and J. H. Chang, *Computational Photocatalysis: Modeling of Photophysics and Photochemistry at Interfaces*, ACS Publications, 2019, pp. 225–238.
- 20 S. Melchers, J. Schneider, A. V. Emeline and D. W. Bahnemann, *Catalysts*, 2018, **8**, 417.
- 21 C.-B. Wang, R. G. Herman, C. Shi, Q. Sun and J. E. Roberts, *Appl. Catal., A*, 2003, **247**, 321–333.
- 22 J.-P. Gallas, J.-M. Goupil, A. Vimont, J.-C. Lavalley, B. Gil, J.-P. Gilson and O. Miserque, *Langmuir*, 2009, **25**, 5825–5834.
- 23 O. Veselý, H. Pang, S. M. Vornholt, M. Mazur, J. Yu, M. Opanasenko and P. Eliášová, *Catal. Today*, 2019, **324**, 123–134.
- 24 A. Gil, *Catal. Today*, 2023, **423**, 114016.
- 25 K. Vijayaraghavan, T. Padmesh, K. Palanivelu and M. Velan, *J. Hazard. Mater.*, 2006, **133**, 304–308.
- 26 S. Kundu and A. K. Gupta, *Chem. Eng. J.*, 2006, **122**, 93–106.
- 27 A. W. Adamson and A. P. Gast, *Physical chemistry of surfaces*, Interscience Publishers, New York, 1967.
- 28 J. Zeldowitsch, *Acta Physicochim. URSS*, 1934, **1**, 961–973.
- 29 F. Haghseresht and G. Lu, *Energy Fuels*, 1998, **12**, 1100–1107.
- 30 M. Dubinin, *Chem. Rev.*, 1960, **60**, 235–241.
- 31 A. Günay, E. Arslankaya and I. Tosun, *J. Hazard. Mater.*, 2007, **146**, 362–371.

- 32 A. Dąbrowski, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2001, **93**, 135–224.
- 33 Y. Kim, C. Kim, I. Choi, S. Rengaraj and J. Yi, *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**, 924–931.
- 34 C. Aharoni and M. Ungarish, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1977, **73**, 456–464.
- 35 J. A. Ritter, S. J. Bhadra and A. D. Ebner, *Langmuir*, 2011, **27**, 4700–4712.
- 36 A. L. Myers and J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, 1965, **11**, 121–127.
- 37 D. Pino, F. Plantier and D. Bessieres, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2014, **117**, 1469–1477.
- 38 J. Zhang, H. Wu, T. J. Emge and J. Li, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 9152–9154.
- 39 V. Goetz, O. Pupier and A. Guillot, *Adsorption*, 2006, **12**, 55–63.
- 40 H. R. Abid, G. H. Pham, H.-M. Ang, M. O. Tade and S. Wang, *J. Colloid Interface Sci.*, 2012, **366**, 120–124.
- 41 B. M. Reddy, P. Lakshmanan and A. Khan, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 16855–16863.
- 42 A. Khazaei, S. Nazari, G. Karimi, E. Ghaderi, K. Mansouri Moradian and Z. Bagherpor, *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2016, **12**, 207–214.
- 43 H. M. Yang and S.-J. Park, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2016, **41**, 33–39.
- 44 S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309–319.
- 45 D. H. Everett and F. S. Stone, *The structure and properties of porous materials*, Butterworths, 1958.
- 46 A. R. Keshavarz, M. Rezaei and F. Yaripour, *Powder Technol.*, 2010, **199**, 176–179.
- 47 M. I. Zaki, M. A. Hasan, F. A. Al-Sagheer and L. Pasupulety, *Colloids Surf., A*, 2001, **190**, 261–274.
- 48 G. Busca, *Advances in catalysis*, Elsevier, 2014, vol. 57, pp. 319–404.
- 49 M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen and H. Toulhoat, *J. Catal.*, 2002, **211**, 1–5.
- 50 T. Onfroy, G. Clet and M. Houalla, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2005, **82**, 99–104.
- 51 F. Can, X. Courtois and D. Duprez, *Catalysts*, 2021, **11**, 703.
- 52 F. Elgayar, E. Jeanneau, P. Bargiela, A. Mesbah, N. Essayem and S. Mishra, *Catal. Sci. Technol.*, 2025, **15**, 6744–6756.
- 53 I. E. Wachs and B. M. Weckhuysen, *Appl. Catal., A*, 1997, **157**, 67–90.
- 54 W. Guo and J. R. Errington, *J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**, 19649–19658.
- 55 J. Yu, C. Y. Jimmy, W. Ho and Z. Jiang, *New J. Chem.*, 2002, **26**, 607–613.
- 56 L. H. Little, A. V. Kiselev and V. I. Lygin, *Infrared Spectra of Adsorbed Species*, Academic Press, London–New York, 1966, 428 pp.
- 57 D. D. Weis and G. E. Ewing, *Anal. Chem.*, 1998, **70**, 3175–3183.
- 58 A. Jentys, G. Warecka, M. Derewinski and J. A. Lercher, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 4837–4843.
- 59 Y.-T. Lin, G. Agnello, M. Link, Y. Guo, A. N. Zoba, A. Antony, N. J. Smith, J. Banerjee and S. H. Kim, *Langmuir*, 2024, **40**, 1658–1665.
- 60 B. Morrow, I. Cody and L. S. Lee, *J. Phys. Chem.*, 1976, **80**, 2761–2767.
- 61 K. Hadjiivanov, *Advances in Catalysis*, Elsevier, 2014, vol. 57, pp. 99–318.
- 62 T. Richard, L. Mercury, F. Poulet and L. d'Hendecourt, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, **304**, 125–136.
- 63 H. A. Al-Abadleh and V. Grassian, *Langmuir*, 2003, **19**, 341–347.
- 64 K. Hass, W. Schneider, A. Curioni and W. Andreoni, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 5527–5540.
- 65 M. Driessen and V. Grassian, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 16519–16522.
- 66 A. Goodman, E. Bernard and V. Grassian, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 6443–6457.
- 67 D. Eisenberg and W. Kauzmann, *The structure and properties of water*, OUP, Oxford, 2005.
- 68 G. Herzberg and B. L. Crawford Jr, *J. Phys. Chem.*, 1946, **50**, 288.
- 69 N. Aspiron, H. Hasse and G. Maurer, *Fluid Phase Equilib.*, 2001, **186**, 1–25.
- 70 R. L. Brinkley and R. B. Gupta, *AIChE J.*, 2001, **47**, 948–953.
- 71 W. Xu, N. Wang, Y. Chen, J. Chen, X. Xu, L. Yu, L. Chen, J. Wu, M. Fu and A. Zhu, *Catal. Commun.*, 2016, **84**, 61–66.
- 72 B. Athokpam, S. G. Ramesh and R. H. McKenzie, *Chem. Phys.*, 2017, **488**, 43–54.
- 73 S. C. Ringwald and J. E. Pemberton, *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34**, 259–265.
- 74 A. Simon-Masseron, J. Marques, J. M. Lopes, F. R. Ribeiro, I. Gener and M. Guisnet, *Appl. Catal., A*, 2007, **316**, 75–82.
- 75 Y. Li, M. Wei, L. Liu, Q. Xue and B. Yu, *Sci. Total Environ.*, 2020, **740**, 140104.
- 76 C.-K. Lee, S.-K. Fen, H.-P. Chao, S.-S. Liu and F.-C. Huang, *Adsorption*, 2012, **18**, 349–357.
- 77 E. Sarti, T. Chenet, L. Pasti, A. Cavazzini, E. Rodeghero and A. Martucci, *Minerals*, 2017, **7**, 22.
- 78 M. Nagao and Y. Suda, *Langmuir*, 1989, **5**, 42–47.
- 79 A. J. McCue, G. A. Mutch, A. I. McNab, S. Campbell and J. A. Anderson, *Catal. Today*, 2016, **259**, 19–26.
- 80 Z. Z. Xia, C. J. Chen, J. K. Kiplagat, R. Z. Wang and J. Q. Hu, *J. Chem. Eng. Data*, 2008, **53**, 2462–2465.
- 81 L. Zhuravlev, *Colloids Surf., A*, 2000, **173**, 1–38.
- 82 A. M. Schrader, J. I. Monroe, R. Sheil, H. A. Dobbs, T. J. Keller, Y. Li, S. Jain, M. S. Shell, J. N. Israelachvili and S. Han, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2018, **115**, 2890–2895.
- 83 Y. F. Shi, X. J. Liu, H. J. Nie and Y. S. Liu, *Appl. Mech. Mater.*, 2012, **229**, 100–104.
- 84 D. Coster, A. Blumenfeld and J. Fripiat, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 6201–6211.
- 85 K. Nakajima, R. Noma, M. Kitano and M. Hara, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 16028–16033.
- 86 V. Shapovalov and T. N. Truong, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 9859–9863.
- 87 W. Zhang, Z. Qu, X. Li, Y. Wang, D. Ma and J. Wu, *J. Environ. Sci.*, 2012, **24**, 520–528.

- 88 M. Hernández, J. Velasco, M. Asomoza, S. Solís, F. Rojas and V. Lara, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, **43**, 1779–1787.
- 89 C. Vittoni, G. Gatti, I. Braschi, E. Buscaroli, G. Golemme, L. Marchese and C. Bisio, *Materials*, 2020, **13**, 2690.
- 90 N. G. Mostafa, A. F. Yunnus and A. Elawwad, *Adsorpt. Sci. Technol.*, 2022, **2022**, 7582756.
- 91 T. Morimoto, M. Nagao and J. Imai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1971, **44**, 1282–1288.
- 92 M. T. Amin, A. A. Alazba and M. Shafiq, *Sustainability*, 2015, **7**, 15302–15318.
- 93 Y. Xie, H. Fan, M. Che, Y. Liu, C. Liu, X. Hu and B. Teng, *Molecules*, 2024, **29**, 5251.
- 94 M. Takeuchi, R. Kurosawa and J. Ryu, *J. Raman Spectrosc.*, 2022, **53**, 1793–1804.
- 95 J. Wang, H. Chen and Q. Li, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2000, **69**, 277–284.
- 96 Z. Zhao, Z. Li and Z. Zou, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 7430–7441.
- 97 T. A. Gordymova, A. A. Budneva and A. A. Davydov, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1982, **20**, 113–117.
- 98 J. Pires, M. Pinto, J. Estella and J. C. Echeverría, *J. Colloid Interface Sci.*, 2008, **317**, 206–213.
- 99 K. H. Chu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2021, **60**, 13140–13147.
- 100 Q. Hu, R. Lan, L. He, H. Liu and X. Pei, *J. Environ. Manage.*, 2023, **329**, 117104.
- 101 I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 1918, **40**, 1361–1403.
- 102 H. Freundlich, *J. Phys. Chem.*, 1906, **57**, 1100–1107.
- 103 K. Sing, *Colloids Surf., A*, 2001, **187**, 3–9.
- 104 J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin and K. Sing, *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*, Academic Press, 2013.
- 105 J. Farrell, C. Manspeaker and J. Luo, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2003, **59**, 205–214.
- 106 W. Zhao, Y. Tang, Y. Wan, L. Li, S. Yao, X. Li, J. Gu, Y. Li and J. Shi, *J. Hazard. Mater.*, 2014, **278**, 350–359.
- 107 G. Yan and D. G. Vlachos, *J. Phys. Chem. C*, 2024, **128**, 16996–17005.
- 108 S. Wang, P. Jiao, Z. Zhang and Q. Niu, *Molecules*, 2024, **29**, 3745.
- 109 D. Taffa, M. Kathiresan and L. Walder, *Langmuir*, 2009, **25**, 5371–5379.
- 110 J. Porter, G. McKay and K. Choy, *Chem. Eng. Sci.*, 1999, **54**, 5863–5885.
- 111 C. Luo, Z. D. Hood, A. B. Martinson and A. S. Hock, *J. Phys. Chem. C*, 2024, **128**, 17038–17046.
- 112 B. Baumgartner, J. Hayden, A. Schwaighofer and B. Lendl, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2018, **1**, 7083–7091.
- 113 Q. Jin, L. Huang, A. Li and A. Shan, *Chemosphere*, 2017, **185**, 518–528.
- 114 A. P. Kulkarni and D. S. Muggli, *Appl. Catal., A*, 2006, **302**, 274–282.
- 115 A. Amrutha, G. Jeppu, C. Girish, B. Prabhu and K. Mayer, *Environ. Processes*, 2023, **10**, 38.
- 116 A. Basu, S. S. Ali, S. S. Hossain and M. Asif, *Processes*, 2022, **10**, 1154.
- 117 G. Fraux, A. Boutin, A. H. Fuchs and F.-X. Coudert, *Adsorption*, 2018, **24**, 233–241.
- 118 X. Hou, Y. Zheng, X. Ma, Y. Liu and Z. Ma, *Molecules*, 2021, **26**, 1130.
- 119 H. Ablat, X. Nurmamat, X. Ma, Q. Xie and Z. Zhao, *Water Environ. Res.*, 2023, **95**, e10867.

ملخص

تتناول هذه الأطروحة دراسة خاصية المحبة للماء والمنافرة له في المواد التحفيزية، من خلال تتبع امتزاز الماء والتولوين ، وذلك على الأكاسيد البسيطة والمواد الهجينة من نوع سيليك- (IRTF) باستخدام تقنية التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء معدن. وقد أظهرت دراسة الأطياف ومنحنيات الامتزاز التأثير البارز لقطبية السطح وكثافة المواقع الحامضية وبنية المسامية هو الأكثر Freundlich في تحديد طبيعة وقوة التفاعلات بين السطح الصلب والجزيئين الممتزئين. كما تبين أن نموذج لدراسة الامتزاز التنافسي. وأظهر Freundlich-IAST ملاءمة لوصف امتزاز المركبات النقية، مما مهد لاستخدام نموذج ، موفرًا بذلك رؤية متكاملة كشفت عن اختلافات Langmuir هذا النموذج قدرة تنبؤية عالية تفوقت على النماذج المبنية على واضحة في انتقائية المواد تبعًا لطبيعة السطح وآليات الامتزاز، ومسلطة الضوء على العوامل المتكاملة في خاصية الهيدروفوبية ضمن هذه الأنظمة.

الكلمات المفتاحية: مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه ، الامتزاز ، الكارهية للماء، الماء

Résumé

Cette thèse examine les propriétés hydrophiles et hydrophobes de matériaux catalytiques à travers l'étude de l'adsorption de l'eau et du toluène par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), sur des oxydes simples et des matériaux hybrides silice-métal. L'analyse des spectres infrarouges et des isothermes d'adsorption met en évidence le rôle déterminant de la polarité de surface, de la densité des sites acides et de la structure poreuse dans la nature et l'intensité des interactions entre la surface solide et les molécules adsorbées. Il est montré que le modèle de Freundlich décrit le plus fidèlement l'adsorption des corps purs, ce qui a motivé l'utilisation du formalisme Freundlich-IAST pour l'étude de l'adsorption compétitive. Cette approche présente une forte capacité prédictive, supérieure à celle des modèles dérivés de Langmuir, et permet une compréhension intégrée des différences de sélectivité des matériaux en fonction de leur chimie de surface et des mécanismes d'adsorption, en mettant en lumière les facteurs gouvernant l'hydrophobicité dans ces systèmes.

Mots clés : IRTF, adsorption, hydrophobicité, eau

Abstract

This thesis investigates the hydrophilic and hydrophobic properties of catalytic materials by monitoring the adsorption of water and toluene using Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR) on simple oxides and silica-metal hybrid materials. The analysis of infrared spectra and adsorption isotherms highlights the key roles of surface polarity, acid site density, and pore structure in governing the nature and strength of interactions between the solid surface and the adsorbed molecules. It is shown that the Freundlich model provides the most suitable description of pure-component adsorption, which motivated the use of the Freundlich-IAST framework to analyze competitive adsorption. This approach exhibits a strong predictive capability, outperforming Langmuir-based models, and offers an integrated understanding of the differences in material selectivity as a function of surface chemistry and adsorption mechanisms, thereby elucidating the factors controlling hydrophobicity in such systems.

Key words: FTIR, adsorption, hydrophobicity, water

