

Sommaire

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Revue bibliographique	
I.1. Introduction.....	3
I.2. Généralités.....	3
I.3. Historique des matériaux mésoporeux	5
I.4. Choix des phases structurantes	8
I.5. Structure et caractéristiques texturales des matériaux choisis	8
I.5.1. FSM-16.....	8
.....	9
I.5.3. MCM-48.....	9
.....	9
I.6. Les tensioactifs	10
I.6.1 Définition	10
I.6.2. Comportement des tensioactifs dans l'eau et diagrammes des phases.....	11
I.6.3. Différents types de tensioactifs utilisés	14
I.6.3.1. Tensioactif cetyl trimethyl ammonium bromure (CTAB).....	15
I.6.3.2. Pluronic 123	15
I.7. Les différents types d'interactions organique-inorganique	16
I.8. Synthèse des matériaux mésoporeux	18
I.9. Mécanisme de formation des Matériaux mésoporeux.....	19
I.9.1. FSM-16.....	19
I.9.2. Famille M41S	21
I.9.3. SBA-15.....	24
I.10. Influence des conditions de synthèse sur l'évolution structurale et texturale des matériaux mésoporeux.....	27
I.10.1. Influence de la longueur des chaînes du tensioactif	27
I.10.2. Influence du contre-ion du tensioactif.....	28
I.10.3. Influence de la concentration du tensioactif.....	29
I.10.4. Influence de la source de silice	29
I.10. 5. Influence du pH du milieu réactionnel	30
I.10.5.Influence de la température	30

I.11. Quelques propriétés des matériaux mésoporeux	31
I.11.1 Incorporation d'aluminium	31
I.11.2. Hydrophobie / hydrophilie de la surface de la MCM-41	33
I.11.3. Diamètre des pores	34
I.12. Applications.....	34
I.12.1. Catalyseurs acides	35
I.12.2. Catalyseurs Basiques.....	36
I.12.3. Catalyseurs redox	36
I.12.4. Supports catalytiques.....	37
I.12.5. Adsorption.....	37
I.13. Références bibliographiques.....	39

Chapitre II : Méthodes de Synthèses et Techniques Expérimentales

II. 1. Introduction	44
II.2. Préparation des échantillons	44
II.2.1. Synthèse de Si-FSM-16 et Al-FSM-16	44
II.2.1.1. Synthèse de Si-Kanémite et Al-Kanémite	44
II.2.1.1.1. Réactifs utilisés.....	44
II.2.1.1.2. Procédé de synthèse de Si-Kanémite et Al-Kanémite	45
II.2.1.2. Réactifs utilisés.....	45
II.2.1.3. Procédé de synthèse de Si-FSM-16 et Al-FSM-16	45
II.2.2. Synthèse de Si-MCM-41, Si-MCM-48, Al-MCM-41 et Al-MCM-48.....	47
II.2.2.1. Réactifs utilisés.....	47
II.2.2.2. Procédé de synthèse de Si-MCM-41 et Si-MCM-48.....	47
II.2.2.3. Procédé de synthèse de Al-MCM-41 et Al-MCM-48	49
II.2.3. Synthèse de Si-SBA-15 et Al-SBA-15.....	51
II.2.3.1. Réactifs utilisés.....	51
II.2.3.2. Procédé de synthèse de Si-SBA-15	51
II.2.3.3. Procédé de synthèse de Al-SBA-15.....	53
II.3. Techniques de caractérisation des échantillons utilisés	54
II.3.1. Diffraction de Rayons X	54
II.3.2. Analyse chimique	57
II.3.3 Manométrie d'adsorption d'azote.....	57

II.3.3.1. Principe de la manométrie d'adsorption d'azote	57
II.3.3.2. Calcul de la surface spécifique : la théorie BET	60
II.3.3.3. Calcul du volume poreux	61
II.3.3.4. Détermination de la distribution poreuse	62
II.3.4. Microscopie électronique à Transmission (MET	64
II.3.5. Adsorption-désorption des vapeurs d'eau	65
II.3.6. Zétamétrie	66
II.4. Références bibliographiques	67

Chapitre III : Synthèses et caractérisation des matériaux mésoporeux

III.1. Introduction	68
III.2. Synthèse de Si-FSM-16 et Al-FSM-16	68
III.2.1. Etude par diffraction de rayons X (DRX	68
III.2.1.1. Si-FSM-16.....	68
III.2.1.2. Al-FSM-16	68
III.2.1.3. Discussion	70
III.2.2. Analyse chimique	71
III.2.3. Etude par Manométrie d'adsorption d'azote à 77 K	71
III.2.4. Microscopie électronique à Transmission (MET	75
III.2.5. Adsorption-désorption de vapeurs d'eau.....	76
III.2.6. Zétamétrie.....	78
III.3. Synthèse de Si-MCM-41 et Al-MCM-41	79
III.3.1. Etude par diffraction des rayons X (DRX)	79
III.3.1.1. Si-MCM-41	79
III.3.1.2. Al-MCM-41	79
III.3.1.3. Discussion	81
III.3.2. Analyse chimique	81
III.3.3. Etude par Manométrie d'adsorption d'azote à 77 K	82
III.3.4. Microscopie électronique à Transmission (MET	85
III.3.5. Zétamétrie.....	86
III.4. Synthèse de Si-MCM-48 et Al-MCM-48	87
III.4.1. Etude par diffraction des rayons X (DRX	87
III.4.1.1. Si-MCM-48	87

III.4.1.2. Al-MCM-48	87
III.4.1.3. Discussion	89
III.4.2. Analyse chimique	90
III.4.3. Etude par Manométrie d'adsorption d'azote à 77 K	91
III.4.4. Microscopie électronique à Transmission (MET)	94
III.4.5. Zétamétrie.....	95
III.5. Synthèse de Si-SBA-15 et Al-SBA-15.....	96
III.5.1. Etude par diffraction des rayons X (DRX).....	96
III.5.1.1. Si-SBA-15	96
III.5.1.2. Al-SBA-15	96
III.5.1.2. Discussion	98
III.5.2. Analyse chimique par fluorescence X.....	99
III.5.3. Etude par Manométrie d'adsorption d'azote à 77 K	100
III.5.4. Microscopie électronique à Transmission (MET)	103
III.5.5. Adsorption-désorption des vapeurs d'eau	104
III.5.6. Zétamétrie.....	106
III.6. Conclusion	107
III.7. Références bibliographiques.....	108

Chapitre IV : Synthèse de biodiésel par estérification d'acide gras

IV. 1. Introduction.....	109
IV.2. Etude bibliographique sur les biodiésels	109
IV.2. 1. Historique des biocarburants.....	109
IV.2.2. Définition des biocarburants	110
IV.2.3. Pourquoi produire des biocarburants	110
IV.2.4. Différents biocarburants.....	110
IV.2.5. Différentes générations de biocarburants	111
IV.2.5.1. Première génération	111
IV.2.5.2. Deuxième génération.....	113
IV.2.5.3. Troisième génération	114
IV.2. 6. Le biodiesel comme carburant	115
IV.2.6.1. Définition et propriétés de biodiesel	115
IV.2. 6. 2. Les avantages et les inconvénients de biodiesels.....	116

IV.2.6. 3. Comment produire du biodiésel	117
IV.2.6. 3.1. Microémulsion	117
IV.2.6. 3.2. Pyrolyse.....	117
IV.2.6. 3.3. Dilution	118
IV.2.6. 3.4. Transestérification.....	118
IV.2.6. 3.5. Estérification	119
IV.2.6.4. Synthèse du biodiesel par estérification des acides gras.....	119
IV.2.6.4.1. Les acides gras	119
IV.2.6.4.2. Procédés d'estérification des acides gras	120
IV.2.6.4.3. Mécanisme de la réaction.....	122
IV.2.6.4.4. Estérification par catalyse acide homogène et hétérogène	122
IV.2.6.4.4.1. Les catalyseurs homogènes acides	122
IV.2.6.4. 4.2. Les catalyseurs hétérogènes acides	125
IV.3. Application de la Synthèse de biodiésel par les catalyseurs étudiés.....	133
IV.3.1. Synthèse de biodiésel par les matériaux Al-FSM-16 et Al-SBA-15 pour différents rapport SiO ₂ /Al ₂ O ₃	133
IV.3.1.1. Préparation de la forme protonée des matériaux.....	133
IV.3.1.2. Procédé de synthèse d'ester d'acide gras	133
IV.3.1.3. Résultats	135
IV.3.2. Effet de quelques paramètres sur la synthèse de biodiésel par le catalyseur H-Al-SBA-15.....	136
IV.3.2.1. L'effet du teneur en aluminium	136
IV.3.2.2. L'effet du temps	137
IV.3.2.3. L'effet de la longueur de la chaine grasse.....	137
IV.3.2.4. L'effet de la substitution de méthanol par l'éthanol	138
IV.3.3. Discussion	139
IV.3.3. Réutilisation de catalyseur	140
IV.4. Conclusion	141
IV.5. Références bibliographiques	142
Conclusion générale.....	144
Annexes	147

Liste des figures

Chapitre I : Revue bibliographique

Figure I.1: Classification matériaux poreux selon IUPAC	4
Figure I.2 : Représentation schématique des matériaux constituant la famille des M41S :A) ;MCM-41, B) MCM-48, C) MCM-50	5
Figure I.3 : Structure de la FSM-16 et MCM-41	8
Figure I.4 : Structure de la MCM-48	9
Figure I.5 : Structure de la SBA-15	10
Figure I.6: Représentation schématique d'une molécule de tensioactif.....	10
Figure I.7 : Structures micellaires les plus communes: A) sphère, B) cylindre, C) bicouche, D) micelles inverses, E) liposomes	11
Figure I.8 : Modification du paramètre g.....	12
Figure I.9: Diagramme de phase du CTAB dans l'eau.	13
Figure I.10: Diagramme de phase du P123 dans l'eau	14
Figure I.11 : Formule développé de CTAB	15
Figure I.12 : Copolymère à blocs P123	15
Figure 1.13 : Interactions entre molécules de tensioactif et silanols de surface ; a), b) cas du tensioactif cationique ; c), d) anionique ;e), f) neutre ou non ionique	17
Figure I.14 : Exemple d'un schéma simplifié de la synthèse des matériaux mésoporeux hexagonaux de type SBA-15.....	19
Figure I.15 : Mécanisme de formation de FSM-16.....	20
Figure I.16: Mécanisme transcriptif LCT	21
Figure I.17 : Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM	22
Figure I.18: Mécanisme de formation des MCM-41 selon Chen et al.....	23
Figure I.19: Mécanisme d'auto-assemblage entre le tensioactif et les ions silicates conduisant à un matériau de type MCM-41 proposé par Galarneau et coll	24
Figure I.20 : Schéma de mécanisme d'un matériau mésoporeux de type SBA-15.....	24
Figure I.21 : Mécanisme de formation proposé par Mesa et coll	26
Figure I.22 : Schéma de sites acides de Lewis et Bronsted	32

Chapitre II : Méthodes de Synthèses et Techniques Expérimentales

Figure II. 1 : Organigramme de synthèse de la Si-FSM-16 et Al-FSM-16	46
---	----

Figure II.2 : Organigramme de synthèse de la Si-MCM-41 et Si-MCM-48	48
Figure II.3 : Organigramme de synthèse de la Al-MCM-41 et Al-MCM-48.....	50
Figure II.4 : Organigramme de synthèse de la Si-SBA-15	52
Figure II.5 : Organigramme de synthèse de Al-SBA-15	53
Figure II.6 : Schéma illustrant la loi de Bragg.....	55
Figure II.7: Représentation schématique de l'arrangement hexagonal des canaux.....	55
Figure II.8 : Différents types des isothermes par adsorption d'azote	58
Figure II.9 : Isotherme d'adsorption - désorption d'un matériau mésoporeux	59
Figure II.10: Différents types de boucle d'hystérèse selon la classification de l'IUPAC..	60
Figure II.11 : Courbe de t-plot.....	62
Figure II.12 : Représentation schématique des différentes parties d'une isotherme d'adsorption de vapeur et des mécanismes de fixation d'eau associés	65

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des matériaux mésoporeux

Figure III.1: Diffractogrammes de RX de Al-FSM-16 pour différents rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a) Aluminate de sodium, b) Isopropoxyde d'aluminium, c) Hydroxyde d'aluminium, d) Sulfate d'aluminium.....	69
Figure III.2 : Isothermes d'adsorption-désorption des matériaux FSM-16.....	72
Figure III.3 : Courbe de distribution poreuse (méthode DFT) des matériaux FSM-16.....	73
Figure. III.4: Clichés MET des matériaux : a) Si-FSM-16, b) Al-FSM-16-100, c) Al-FSM-16-75.....	75
Figure III.5 : Isothermes d'adsorption-désorption de vapeurs d'eau de Si-FSM-16, Al-FSM-16-100, Al-FSM-16-75 et Al-FSM-16-50.....	77
Figure III.6 : Potentiel Zéta de Si-FSM-16 et Al-FSM-16	78
Figure III.7 : Diffractogrammes de RX de Al-MCM-41 pour différents rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a) Aluminate de sodium, b) Isopropoxyde d'aluminium, c)hydroxyde d'aluminium, d) sulfate d'aluminium	80
Figure III.8 : Isothermes d'adsorption-désorption de la MCM-41	82
Figure III. 9 : Distribution de la taille des pores de Si-MCM-41 et Al-MCM-41.....	83
Figure III.10 : Clichés MET : a) Si-MCM-41, b) Al-MCM-41-100, c) Al-MCM-41-75	85
Figure III.11 : Potentiel Zéta de la MCM-41	86

Figure III.12: Diffractogrammes de RX de Al-MCM-48 pour différents rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a) Aluminate de sodium, b) Isopropoxyde d'aluminium, c) hydroxyde d'aluminium, d) sulfate d'aluminium.	88
Figure III.13 : Isothermes d'adsorption-désorption de la MCM-48.....	91
Figure III. 14 : Distribution de la taille des pores de Si-MCM-48 et Al-MCM-48.....	92
Figure III.15 : Clichés MET : a) Si-MCM-48, b) Al-MCM-48-100, c) Al-MCM-48-75	94
Figure III.16 : Potentiel Zéta de MCM-48 et Al-MCM-48	95
Figure III.17: Diffractogrammes de Al-SBA-15 pour différents rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a) Aluminate de sodium, b) Isopropoxyde d'aluminium, c) Hydroxyde d'aluminium, d) Sulfate d'aluminium	97
Figure III.18. : Isothermes d'adsorption-désorption à 77K Si-SBA-15 et Al-SBA-15	100
Figure III.19 : Distribution de la taille des pores NLDFT de Si-SBA-15 et Al-SBA-15. axe des ordonnées à droite: courbes de distribution du volume poreux différentiel, axe y à gauche: volume poreux cumulatif	101
Figure III.20 : Images TEM de (a) Si-SBA-15, (b) Al-SBA-15-100 et (c) Al-SBA-15-75, (d) diffraction électronique de Al-SBA-15-75.....	104
Figure III.21 : Isothermes d'adsorption-désorption de vapeurs d'eau de Si-SBA-15, Al-SBA-15-100 et Al-SBA-15-75.....	105
Figure III.22: Potentiel Zeta de Si-SBA-15 et Al-SBA-15	106

Chapitre IV : Synthèse de biodiésel par estérification d'acide gras

Figure IV.1 : La filière des huiles végétales ou du biodiesel.....	111
Figure IV.2: La filière éthanol ou filière alcool [10.....	112
Figure IV.3 : Procédé de production d'éthanol 2 ^{ème} Génération voie biochimique.....	113
Figure IV.4 : Procédé de biodiesel 2 ^{ème} Génération voie thermochimique	114
Figure IV.5 : Les filières de production de biocarburants de troisième génération.....	115
Figure IV.6: Réaction générale de la transestérification.....	118
Figure IV.7: Réaction de transestérification des triglycérides avec l'alcool	119
Figure IV.8: Réaction générale de l'estérification	119
Figure IV.9: Acide laurique ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	120
Figure IV.10 : Acide oléique ($\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}_2$	120
Figure IV.11: Acide linoléique ($\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$	120
Figure IV.12: Réaction d'hydrolyse d'une huile végétale	121

Figure IV.13: Réaction d'estérification d'un acide gras	121
Figure IV.14 : Mécanisme de la réaction d'estérification d'acide gras par le méthanol catalysée par un acide	122
Figure IV.15 : Réaction d'estérification d'acide oléique par l'éthanol en présence de catalyseur SnCl_2	123
Figure IV.16 : Réaction d'estérification d'acide palmitique par méthanol en présence de catalyseur H_2SO_4	124
Figure IV.17 : Catalyseur liquide ionique.....	124
Figure IV.18: Réaction d'estérification d'acide oléique par méthanol en présence de catalyseur liquide ionique.....	125
Figure IV.19 : Réaction d'estérification d'acide octanoïque par méthanol en présence de catalyseur solide acide.....	126
Figure IV.20 : Réaction de transesterification de tricaprylins (a) et d'estérification d'acide oléique (b) par l'éthanol en présence de la zircone modifiée.....	127
Figure IV.21 : Réaction d'estérification d'acide palmitique par méthanol en présence de $(\text{NH}_4)_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	128
Figure IV.22 : Réaction d'estérification d'acide hexanoïque par le méthanol en présence des hétéropolyacides à base de tungstène.....	128
Figure IV.23 : Réaction de transestérification de propanoate d'éthyle par le méthanol en présence des hétéropolyacides à base de tungstène.....	129
Figure IV.24 : Réaction de transestérification d'hexanoate d'éthyle par le méthanol en présence des hétéropolyacides à base de tungstène.....	129
Figure IV.25 : Réaction d'estérification d'acide palmitique par le méthanol, éthanol et isopropanol en présence du catalyseur Al-MCM-41.....	130
Figure IV.26 : Effet du rapport Si/Al de Al-MCM-41 sur la réaction d'estérification d'acide palmitique par différents alcools.....	131
Figure IV.27: Schéma de la réaction d'estérification d'acide laurique par un alcool en présence d'acide 12-tungstophosphorique ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) supporté par MCM-41	131
Figure IV.28: Réaction d'estérification d'acide laurique par méthanol en présence de catalyseur mésoporeux	134
Figure IV.29: Représentation schématique du mécanisme d'estérification proposé.....	140

Liste des tableaux

Chapitre I : Revue bibliographique

Tableau I. 1 : Différentes structures mésoporeuses	7
Tableau I.2 : Structures de différents types de triblocs copolymères	28

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des matériaux mésoporeux

Tableau III.1 : Résultats du paramètre de maille de la FSM-16 (obtenue avec l'aluminate comme source de silice	70
Tableau III. 2 : Analyse chimique pour différents rapports molaires de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (obtenue avec l'aluminate comme source de silice.....	71
Tableau III.3. Caractéristiques texturales des matériaux FSM-16	74
Tableau III.4 : Evolution du paramètre de maille de la MCM-41.....	81
Tableau III.5 : Analyse chimique de Al-MCM-41.....	81
Tableau III.6 : Caractéristiques structurales et texturales des MCM-41	84
Tableau III.7 : Résultats du paramètre de maille de la MCM-48 et Al-MCM-48 à partir de l'hydroxyde d'aluminium	89
Tableau III.8: Analyse chimique de Al-MCM-48.....	90
Tableau III.9 : Caractéristiques structurales et texturales des MCM-48.....	93
Tableau III.10 : Résultats du paramètre de maille de la SBA-15.....	99
Tableau III.11 : Analyse chimique de Al-SBA-15.....	99
Tableau III. 12 : Propriétés texturales de Si-SBA-15 et Al-SBA-15	103

Chapitre IV : Synthèse de biodiésel par estérification d'acide gras

Tableau IV.1 : Résultats d'optimisation de la réaction d'estérification d'acide laurique en présence d'acide 12-tungstophosphorique ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) supporté par MCM-41	132
Tableau IV.2 : L'influence du rapport ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) de Al-FSM-16 protoné et non protoné sur le rendement de la réaction.....	135
Tableau IV.3 : Influence du catalyseur SBA-15 protoné avec différents rapports ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) sur le rendement de la réaction.....	135
Tableau IV.4 : L'influence du temps sur le rendement de la réaction d'estérification d'acide laurique en présence du catalyseur H-Al-SBA-15 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$	136

Tableau IV.5 : L'influence de la longueur de la chaîne grasse sur le rendement de la réaction d'estérification d'acide laurique en présence du catalyseur H-Al-SBA-15 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$	137
--	------------

Tableau IV.6: L'influence de la substitution du méthanol par l'éthanol sur le rendement de la réaction d'estérification d'acide laurique en présence du catalyseur H-Al-SBA-15 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$	137
---	------------

Introduction générale

Introduction générale

La catalyse représente une thématique incontournable de la chimie moderne. Elle occupe une place stratégique dans la recherche de procédés de synthèse plus écologiques, plus économiques. Elle justifie largement sa place dans les 12 principes de la chimie verte. La catalyse homogène est moins utilisée dans l'industrie chimique car elle est à l'origine de problèmes de corrosion et de pollution. Pour cela l'utilisation de la catalyse hétérogène est plus attractive d'un point de vue économique et plus propre puisqu'on peut récupérer le catalyseur par simple filtration et le réutiliser.

L'apparition de nouvelles familles de catalyseurs solides a généré une accélération importante du développement de la catalyse hétérogène dont le but d'apporter des solutions plus économiques dans la protection de l'environnement et de la santé humaine. Dans ce cadre, il nous a paru intéressant d'étudier les matériaux poreux eu égard aux propriétés qui les caractérisent comme catalyseurs verts, plus particulièrement les matériaux mésoporeux pour le traitement des grosses molécules, ces matériaux ayant l'avantage de présenter des pores plus larges.

Depuis leur découverte dans les années 90, les matériaux mésoporeux structurés font l'objet d'un nombre croissant d'études. Généralement élaborés par voie sol-gel, ils résultent de la polymérisation de précurseurs inorganiques en présence de molécules amphiphiles organiques qui jouent le rôle d'agents structurants. Ces matériaux possèdent des propriétés particulières telles qu'un arrangement régulier des canaux, une taille de pore modulable de 2 à 30 nm supérieure aux zéolithes ainsi qu'une surface spécifique très élevée pouvant aller jusqu'à 1500 m²/g. Différents types de tensioactifs et de précurseurs inorganiques ont été utilisés pour synthétiser des matériaux présentant des structures variées. Les chercheurs ont par la suite incorporés des hétéroéléments dans les structures silicatées agrandissant encore le champ d'application. Ces caractéristiques permettent d'entrevoir leur utilisation dans les domaines de la catalyse et de la photocatalyse, de l'adsorption, de la chromatographie etc....

Aujourd'hui, ces matériaux sont de plus en plus étudiés dans d'autres domaines et en particulier dans ceux liés à la chimie verte et à la valorisation des bioressources, telles que la synthèse de biodiesel et la transformation des polysaccharides.

Introduction générale

L'objectif de ce travail est d'étudier la synthèse de plusieurs types de matériaux mésoporeux tels que FSM-16, MCM-41, MCM-48 et SBA-15, d'en faire une étude comparative dans leur fonctionnalisation par l'incorporation d'aluminium, d'étudier l'effet de la source d'aluminium pour différents rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Cette fonctionnalisation donne lieu à des propriétés acides, que nous avons testées puis nous avons évalué le comportement de deux matériaux dans la réaction d'estérification des acides gras par des alcools pour produire le biodiesel.

Notre manuscrit est structuré en quatre chapitres.

Le premier chapitre rassemble une revue bibliographique générale sur les matériaux mésoporeux, de la naissance des différentes familles de ces matériaux ainsi que leurs mécanismes de synthèse qui seront brièvement discutés. Nous décrivons leurs propriétés et les applications.

Au niveau du deuxième chapitre il est reporté les produits employés, les protocoles de synthèses des matériaux étudiés, ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées lors de ce travail.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats de caractérisation des différents matériaux synthétisés et leur fonctionnalisation par l'aluminium. Les paramètres examinés sont l'effet de la source d'aluminium et l'effet du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Dans le quatrième et dernier chapitre, nous avons choisi les matériaux présentant les meilleures performances (Al-FSM-16 et Al-SBA-15), c-à-d les plus stables hydrothermiquement et les plus hydrophobes, pour être testés dans la réaction d'estérification des acides gras par des alcools à courte chaîne (méthanol, éthanol). Ce chapitre est divisé en deux parties, la première est consacrée à une étude bibliographique où nous présentons tout d'abord les biocarburants en général, puis le biodiesel comme biocarburant de première génération, ses propriétés physicochimiques ainsi que les différents procédés de synthèse. La deuxième partie résume les résultats obtenus de cette estérification en modifiant quelques paramètres tels que l'effet de la variation de la chaîne des acides gras et des alcools.

Enfin, une conclusion mettra en exergue l'ensemble des résultats obtenus.

Chapitre I

Revue Bibliographique

I.1. Introduction

Ce premier chapitre, aborde quelques notions de base nécessaires à la compréhension du travail présenté dans ce mémoire. Dans un premier temps, nous donnerons un rappel historique sur les matériaux mésoporeux. Nous présenterons ensuite, brièvement, les structures et les caractéristiques texturales des matériaux choisis. Puis les interactions ayant lieu entre le tensioactif et la phase inorganique afin de comprendre la synthèse et le mécanisme de formation de ces types des matériaux. Deuxièmement, nous décrirons les différents paramètres influençant la synthèse sur l'évolution structurale et texturale, puis nous donnerons quelques propriétés intéressantes de ces matériaux.

Enfin, les applications potentielles de ces matériaux seront également exposées.

I.2. Généralités

Les matériaux poreux sont des matériaux présentant un grand nombre de cavités dont l'existence crée une surface interne importante. Ces matériaux sont abondamment utilisés industriellement en tant qu'adsorbants, catalyseurs ou encore supports de catalyseurs. D'après les recommandations prévues par l'IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), les matériaux sont classés en trois catégories, en fonction de la taille de leurs pores [1,2] on distingue :

- Les matériaux microporeux, dont le diamètre des pores est inférieur à 2 nm.
- Les matériaux mésoporeux, dont le diamètre des pores est compris entre 2 et 50 nm.
- Les matériaux macroporeux, dont le diamètre des pores est supérieur à 50 nm.

Les zéolithes font partie des matériaux microporeux. On regroupe les matériaux microporeux et mésoporeux dans la famille des matériaux nanoporeux (taille de pores inférieure à 50 nm).

La variété des topologies de zéolithes et de leur composition chimique confère à ces dernières des propriétés pour des applications dans l'échange ionique, l'adsorption et catalyse. Tout cela contribue à faire des zéolithes des matériaux très répandus dans le monde industriel. En raison de la taille de leurs pores, ces matériaux permettent seulement aux petites molécules d'entrer et de réagir, produisant une sélectivité de taille.

Le principal inconvénient est la faiblesse de la taille d'ouverture de pores, qui entraîne notamment des limitations diffusionnelles et des bouchages de pores donc une réduction de leur potentiel d'application dans un certain nombre de domaines. Il était donc nécessaire de

Chapitre I : Revue Bibliographique

mettre au point des matériaux ayant des pores plus larges c'est-à-dire des mésopores pour le traitement de grosses molécules. C'est ainsi qu'au début des années 1990, des scientifiques de la compagnie Mobil ont proposé les premières synthèses des matériaux siliciques possédant des mésopores uniformes et ordonnés en utilisant des molécules tensioactives. Ces matériaux mésoporeux sont constitués de murs de silice amorphe, organisés à longue distance en mésopores cylindriques réguliers. Une telle organisation de la mésoporosité se traduit par des surfaces spécifiques extrêmement importantes et une distribution de taille de pores bien définies. Suite à cette découverte, un intérêt croissant fut porté aux matériaux mésoporeux. La **Figure I.1** présente les trois catégories de matériaux.

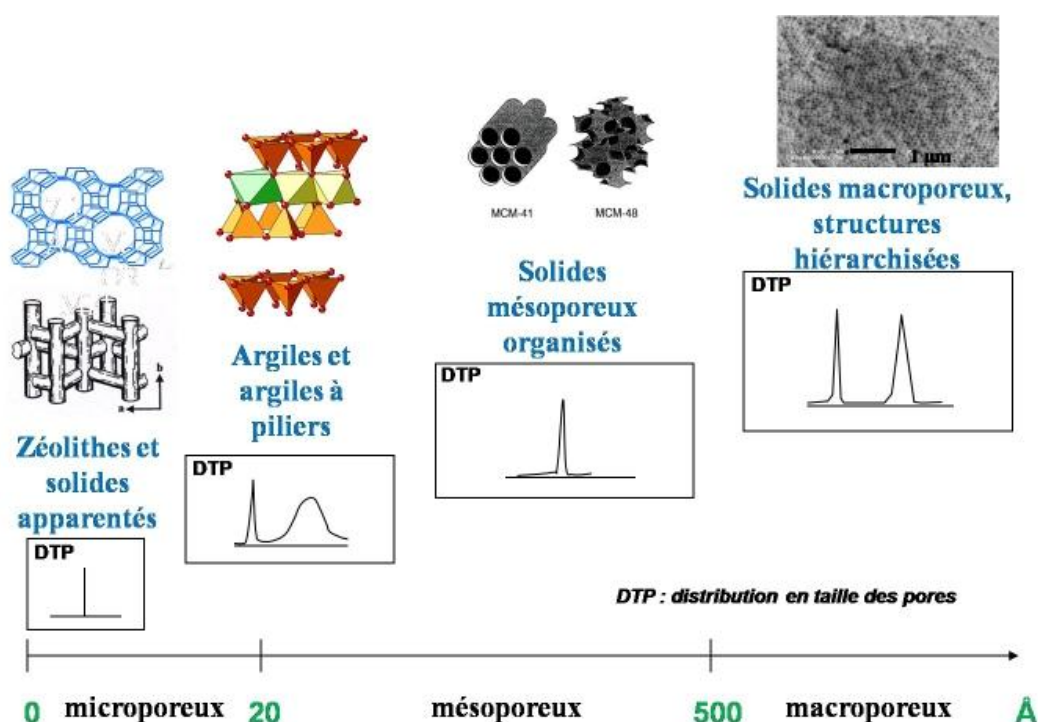


Figure I.1: Classification des matériaux poreux selon l'IUPAC.

I.3. Historique des matériaux mésoporeux

L'histoire des matériaux mésoporeux a commencé en 1990 quand Yanagisawa et al.[3] réussirent à synthétiser un matériau mésoporeux à partir d'une silice lamellaire nommée Kanémite et de micelles de tensioactifs cationiques. Les matériaux obtenus sont appelés FSM-n (*FSM : Folded Sheets Materials*) avec $12 < n < 18$.

En 1991, une équipe de recherche de la société Mobil Oil dépose un brevet sur des matériaux similaires, obtenus en introduisant dans un milieu de synthèse précurseur de zéolithes ces mêmes agents tensioactifs de type ammonium quaternaire [4].

En 1992, une nouvelle famille de silicates et aluminosilicates, appelée M41S, a été découverte par Beck et al. [5,6,7]. Ces matériaux ont été préparés à partir de micelles de tensioactifs cationiques. Cette famille (M41S), composée de trois classes de MCM (Mobil Crystalline Material) : des matériaux de symétrie hexagonale appelés MCM-41, des matériaux de symétrie cubique appelés MCM-48 et des matériaux de symétrie lamellaire nommés MCM-50 (*Figure I.2*).

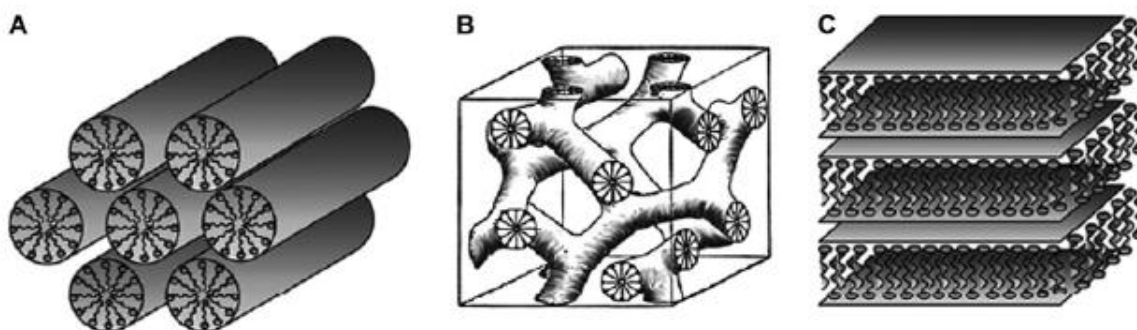


Figure I.2 : Représentation schématisée des matériaux constituant la famille des M41S :A) MCM-41, B) MCM-48, C) MCM-50.

Plus tard, d'autres matériaux mésoporeux ont été découverts avec des pores plus larges. En 1994, Huo et al. rapportent la synthèse des premiers matériaux mésoporeux de type SBA-n (*SBA: Santa Barbara Amorphous*) préparés en milieu acide à partir de tensioactifs anioniques et cationiques [8]. Ces synthèses ont conduit à la formation des matériaux de type SBA-1, SBA-2 et SBA-3 [9,10] analogues aux structures MCM-41. En 1995, Tanev et al. [11]

proposent une nouvelle voie de synthèse en utilisant des tensioactifs neutres. La première famille de matériaux obtenue a été nommée HMS (*HMS : Hexagonal Mesoporous Silica*) synthétisée à partir d'amines primaires, ensuite Pinnavaia et al. [12] ont établi une deuxième famille de matériaux appelée MSU-n (*MSU : Michigan State University*) synthétisée à partir des oxydes polyéthoxylés. En 1998, Zhao et al. ont synthétisé à partir de tensioactif non ionique d'autres types de matériaux de la famille SBA-n comme les SBA-11 et SBA-12 en utilisant des tensioactifs polyoxyéthylés et des matériaux de type SBA-15 et SBA-16 à partir des copolymères à blocs amphiphiles [13,14].

De nombreuses autres structures ont été découvertes au cours des dernières années, telles que les structures de type CMI (*CMI : laboratoire de Chimie des Matériaux inorganiques*)[15], FDU (*Fudan University*)[16], KIT (*Korea advanced Institute of science and Technology*)[17], HOM (*Highly ordered Mesoporous Silica*)[18], Les matériaux MCF (*MesoCellular Foams*) [19], TUD (*Technische Universiteit Delft*) [20] etc.... L'ensemble de ces matériaux est présenté dans le **Tableau I. 1**.

Chapitre I : Revue Bibliographique

Tableau I.1 : Différentes structures mésoporeuses.

Type du matériau	structure	Type de surfactant	Milieu de synthèse	Réf
FSM-16	hexagonal	ionique	Basique	[3]
MCM-41	hexagonal	ionique	Basique	[5,6]
MCM-48	cubique	ionique	Basique	[5,6]
MCM-50	lamellaire	ionique	basique	[5,6]
SBA-1	cubique	ionique	Acide	[9,10]
SBA-2	hexagonal	ionique	Acide	[9,10]
SBA-3	hexagonal	ionique	Acide	[9,10]
MSU	hexagonal (désordonné)	Non ionique	Neutre	[12]
SBA-11	cubique	Non ionique	Acide	[13,14]
SBA-12	hexagonal		Acide	[13,14]
SBA-15	hexagonal	Non ionique	Très acide	[13,14]
SBA-16	cubique	Non ionique	Très acide	[13,14]
KIT-1	hexagonal (désordonné)	ionique	Basique	[17]
HMS	hexagonal (désordonné)	Non ionique	Neutre	[11]
HMM	hexagonal	ionique	Basique	[21]
CMI	hexagonal	Non ionique	acide	[15]
FDU	cubique	Non ionique	acide	[16]
HOM	hexagonal	Non ionique	acide	[18]

I.4. Choix des phases structurées

Le choix s'est porté sur différents types des matériaux mésoporeux tels que FSM-16, MCM-41, MCM-48 et SBA-15, tout d'abord pour l'empilement hexagonal et cubique, la stabilité hydrothermale, l'importance de l'épaisseur des parois et le diamètre des pores. Chaque matériau est différent de l'autre, ainsi la MCM-41 a une structure hexagonale, tandis que la MCM-48 a une structure cubique. La FSM-16 est analogue à la MCM-41 mais elle possède une grande stabilité hydrothermique. La SBA-15 est semblable au matériau MCM-41 mais la SBA-15 a des épaisseurs de mur plus importantes et des diamètres des pores plus larges que la MCM-41, ce qui confère à ces matériaux une grande stabilité hydrothermique et une grande résistance mécanique. La présence de microporosité dans ces matériaux est aussi un critère qui peut jouer son rôle dans le sens où, la diffusion des liquides dans la silice peut en être favorisée.

I.5. Structure et caractéristiques texturales des matériaux choisis

I.5.1. FSM-16

La structure de la FSM-16 (16 faisant référence à C16TMABr), quant à elle, est basée sur l'arrangement hexagonal (**Figure I.3**). Elle possède une structure très proche de celle de la silice MCM-41. Elle appartient au groupe de symétrie (P6mm). Ces matériaux sont caractérisés par la présence de mésopores ordonnés et des surfaces spécifiques pouvant aller jusqu'à 1200 m²/g.



Figure I.3 : Structure de la FSM-16 et MCM-41.

I.5.2. MCM-41

La structure de la MCM-41 est semblable à celle de FSM-16 (**Figure I.3**), caractérisée par la présence de mésopores ordonnés appartenant au groupe de symétrie (P6mm) [5,22]. Ce matériau possède des canaux uniformes ayant des diamètres de 1,5 à 4,5nm selon la longueur de la chaîne de l'agent structurant entre 8 et 18 atomes de carbone [5]. Sa surface spécifique peut atteindre $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ et avec une épaisseur de mur comprise entre 8 à 13 Å (quelques tétraèdres SiO_4).

I.5.3. MCM-48

La MCM-48 a une structure cubique (**Figure I.4**), et des pores constitués de deux réseaux entrelacés. Elle est obtenue pour des concentrations élevées en tensioactif [5,22]. Le groupe d'espace correspondant est (Ia3d). Ce matériau possède presque les mêmes caractéristiques texturales que celles de la MCM-41. Cependant, la MCM-48 est cubique et possède une surface spécifique et un volume poreux élevés. La faible épaisseur de ses murs limite sa stabilité chimique et hydrothermale.

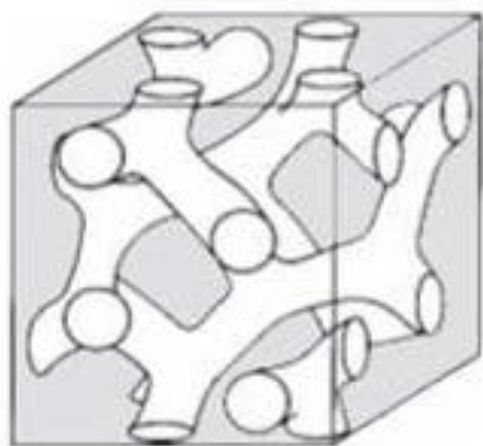


Figure I.4: Structure de la MCM-48.

I.5.4. SBA-15

Ce matériau est constitué de mésopores cylindriques unidimensionnels. Ses pores cylindriques sont interconnectés par des micropores (**Figure I.5**). Il possède une structure mésoporeuse hexagonale de symétrie (P6mm) similaire à celle de la silice MCM-41. Les surfaces spécifiques et les volumes poreux sont légèrement inférieurs à ceux des matériaux

M41S, mais les parois sont plus épaisses allant jusqu'à 4nm : la stabilité thermique est donc supérieure. Les diamètres des pores plus élevés peuvent varier entre 5 et 20 nm.

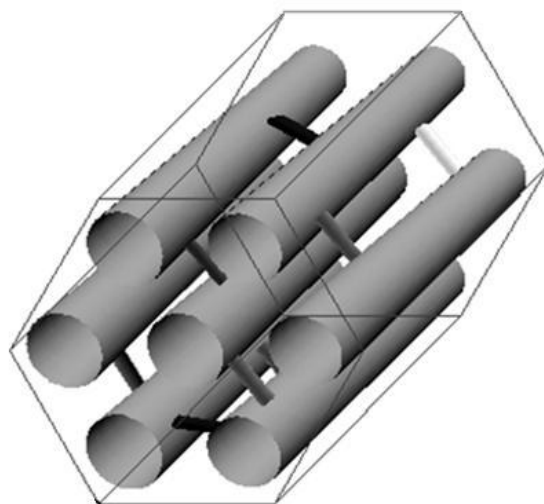


Figure I.5 : Structure de la SBA-15.

I.6. Les tensioactifs

I.6.1 Définition

Le tensioactif, est une molécule amphiphile (**Figure I.6**), présentant une double affinité avec une queue hydrophobe apolaire (insoluble dans l'eau) et une tête hydrophile polaire (soluble dans l'eau) reliées entre elles par une liaison covalente.

:

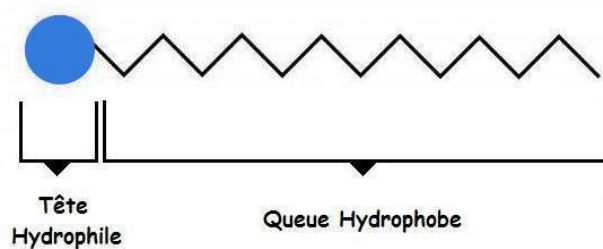


Figure I.6: Représentation schématique d'une molécule de tensioactif.

Les tensioactifs présentant une large gamme de taille, forme, fonctionnalité et charge peuvent être utilisés pour former des mésophases. Ils sont classés selon la nature de leur partie hydrophile puisque celle-ci gouverne leurs propriétés. Il existe quatre familles de tensioactifs :

- **Les tensioactifs anioniques**, avec une tête polaire chargée négativement et un contre-ion de charge positive (sulfate ($\text{ROSO}_3^-\text{M}^+$), sulfonate (RSO_3^-M^+), carboxylate (RCOO^-M^+), phosphate ($\text{ROPO}_3^-\text{M}^+$) avec R = chaîne alkyle et M^+ = contre-ion...) [9,23].
- **Les tensioactifs cationiques**, avec une tête polaire chargée positivement et un contre-ion de charge négative, ce sont généralement les sels d'ammonium quaternaire comme le chlorure et le bromure de céthyltriméthylammonium désignés respectivement par (CTACl) et (CTAB) [9].
- **Les tensioactifs non-ioniques**, avec une tête polaire ne portant pas de charge, sans contre-ion associé; on y trouve les amines primaires et les copolymères blocs [24].
- **Les tensioactifs zwitterioniques** (amphotères) avec une tête polaire portant deux charges compensées entre elles, sans contre-ion associé (sulfonate de 3-iméthyl dodécylamine propane [$\text{C}_{12}\text{H}_{25}^-\text{N}^+(\text{Me})_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3^-$]...)

I.6.2. Comportement des tensioactifs dans l'eau et diagrammes des phases

En solution aqueuse et au-dessus d'une certaine concentration appelée Concentration Micellaire Critique (CMC), ces molécules amphiphiles forment des agrégats micellaires qui s'organisent selon diverses formes (sphères, cylindres, lamelles...). Quelques structures micellaires sont présentées sur la (*Figure I.7*)

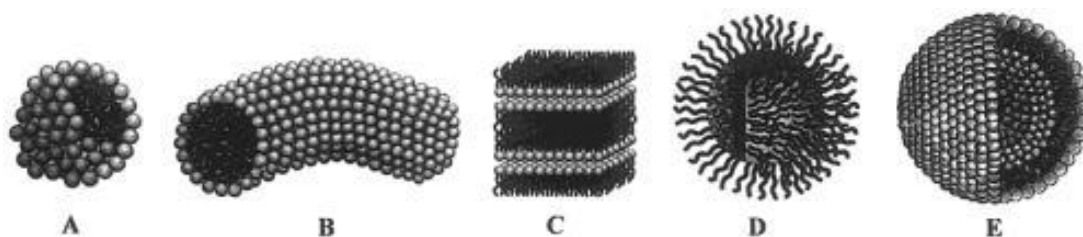


Figure I.7 : Structures micellaires les plus communes:
A) sphère, B) cylindre, C) bicouche, D) micelles inverses, E) liposomes [25,26].

La forme des agrégats (micelles sphériques, cylindriques, bicouches ...) dépend de la nature du tensioactif et de sa concentration. Un paramètre géométrique permet de déterminer l'arrangement micellaire (appelé en anglais «surfactant packing parameter »).

Chapitre I : Revue Bibliographique

Un modèle simple est proposé par Israelachvili et al.[27,28] basé sur des considérations géométriques. Une molécule de tensioactif est alors schématisée par un cône qui est décrit par trois paramètres :

v : volume occupé par la chaîne hydrophobe du tensioactif

l_c : longueur maximale de la chaîne hydrophobe étirée

a_0 : surface occupée de la tête polaire.

Le paramètre d'empilement g est alors défini comme : $g = v/a_0 l_c$. Ce paramètre g donne des informations sur la géométrie des micelles formées et la (**Figure I.8**) permet de se rendre compte des différentes morphologies adoptées.

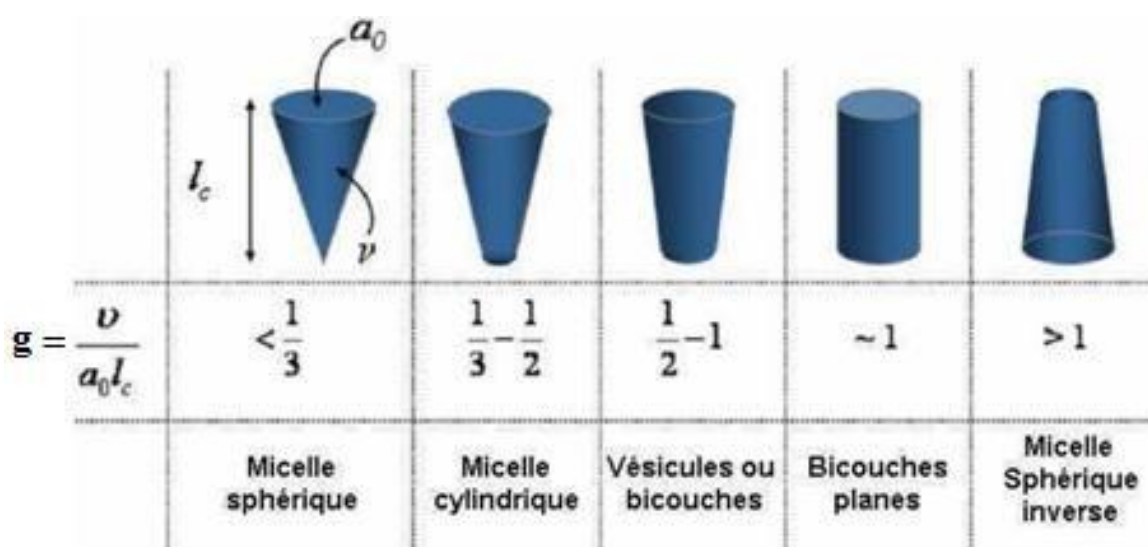


Figure I.8: Modification du paramètre g .

Ce paramètre g est directement lié à la Concentration Micellaire Critique (CMC). Selon cette concentration, différents agrégats se forment (micelles sphériques, cylindriques, lamelles), donnant lieu à différentes mésophases. Pour le tensioactif CTAB, la séquence d'observation de ces phases est généralement présentée dans le diagramme de phase de ce tensioactif dans l'eau, illustré à la (**Figure I.9**).

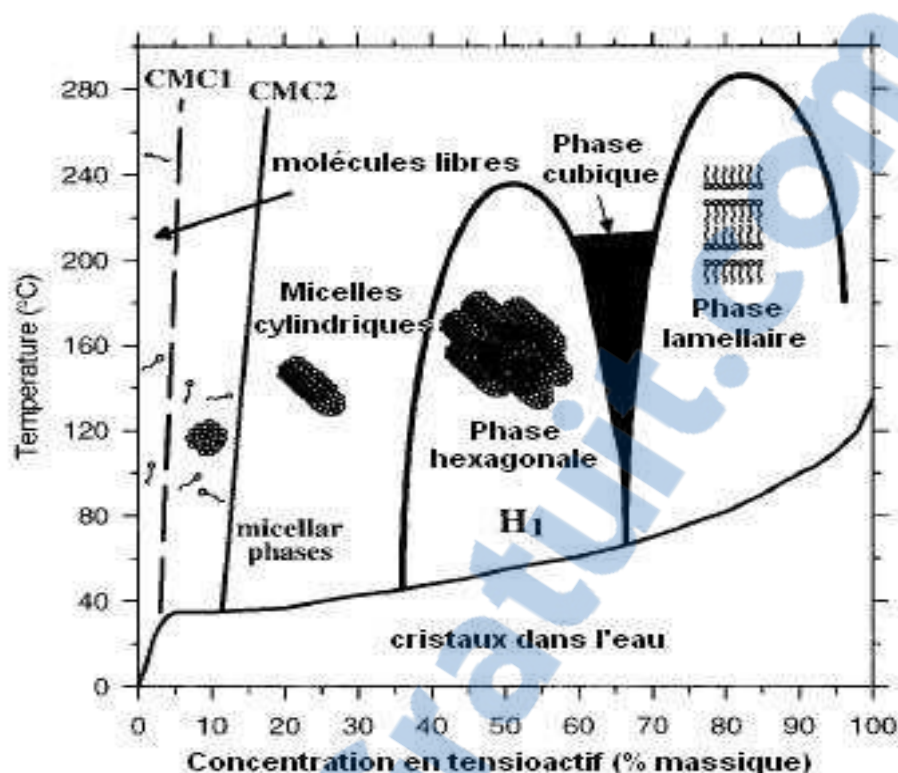


Figure I.9: Diagramme de phase du CTAB dans l'eau [29].

A faible concentration, le tensioactif est présent sous forme de molécules libres dissoutes dans la solution. Lorsque la concentration en tensioactif est légèrement plus importante et atteint la « Concentration Micellaire Critique » (CMC), les molécules individuelles de tensioactif forment de petits agrégats sphériques (micelles). A des concentrations supérieures, lorsque la teneur en solvant présent entre les micelles diminue, ces micelles sphériques peuvent coalescer pour former des micelles cylindriques allongées. Si on augmente encore la concentration en tensioactif, on passe par une phase cubique, avant d'obtenir une phase lamellaire. Pour des concentrations vraiment très élevées, dans certains systèmes, il est possible d'obtenir des « phases inverses », dans lesquelles l'eau est alors emprisonnée à l'intérieur des micelles, et les têtes hydrophiles pointent vers le centre tandis que les queues hydrophobes sont déployées à l'extérieur.

Pour le tensioactif non ionique P123, le diagramme de phase schématisé de ce tensioactif dans l'eau, représenté sur la **Figure I.10**, permet de prévoir le type de structuration adoptée en fonction de ces deux paramètres.

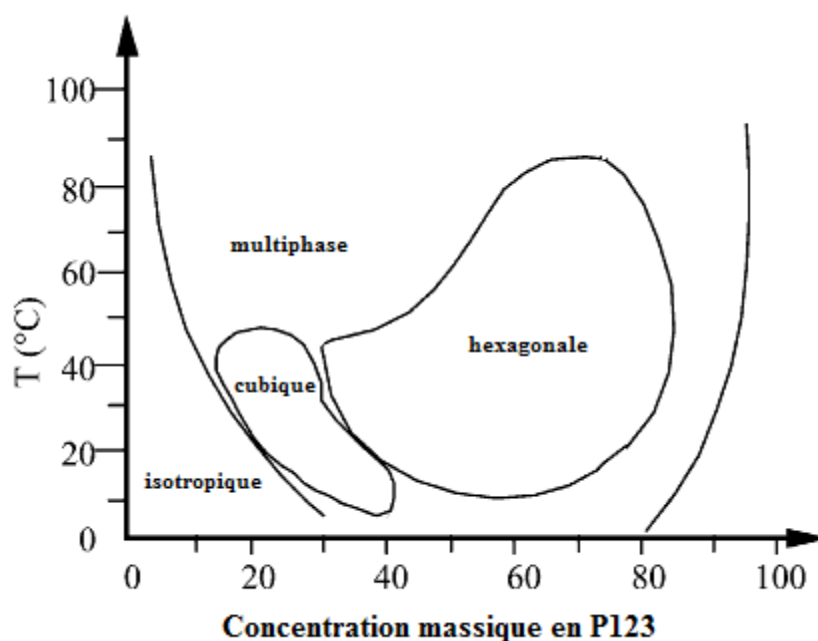


Figure I.10: Diagramme de phase du P123 dans l'eau [30].

Pour une température donnée, on observe sur ce diagramme quatre domaines. Aux faibles concentrations en P123, la solution est isotrope. Si la température est supérieure à la température de micellisation, des micelles sont alors présentes en solution. Lorsque la concentration en P123 augmente, le tensioactif s'arrange de façon à obtenir une mésophase cubique. Aux plus fortes concentrations, le tensioactif donne une mésophase hexagonale. Pour des températures supérieures ou égales à 60°C plusieurs phases peuvent être obtenues.

Toutefois, la géométrie des micelles dépend aussi de la présence de sels dans le milieu, du pH, de la présence de co-structurant, ...etc.

I.6.3. Différents types de tensioactifs utilisés

Au cours de cette étude, deux types de tensioactifs ont été utilisés : un tensioactif cationique, le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB), et un non ionique : un copolymère tribloc, le Pluronic P123.

I.6.3.1. Tensioactif cetyl trimethyl ammonium bromure (CTAB)

Le CTAB a été très largement exploité pour la structuration des matériaux mésoporeux. De formule développée présentée à la **figure I.11** et de masse molaire ($M=364.4 \text{ g.mol}^{-1}$), le CTAB possède une longue chaîne alkyle hydrophobe et une tête hydrophile cationique.

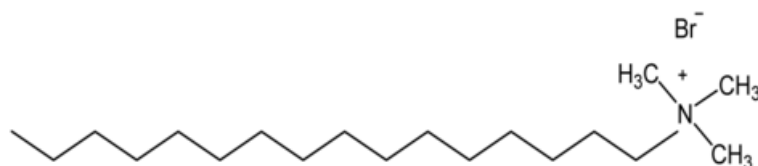


Figure I.11 : Formule développée de CTAB.

I.6.3.2. Pluronic 123

Il a une structure tribloc de type $(EO)_n(PO)_m(EO)_n$ [31], où EO = poly(oxyde d'éthylène), et PO = poly(oxyde de propylène). En particulier, le pluronic P123 de formule $HO(CH_2CH_2O)_{20}(CH_2CH(CH_3)O)_{70}(CH_2CH_2O)_{20}H$ présenté dans la **figure I.12** et de masse molaire 5800 g/mol. Ce copolymère P123 est parmi les pluronic qui possèdent un rapport EO/PO le plus faible, il favorise la formation de mésostructures de type hexagonale 2D qui sont nommées SBA-15[14].

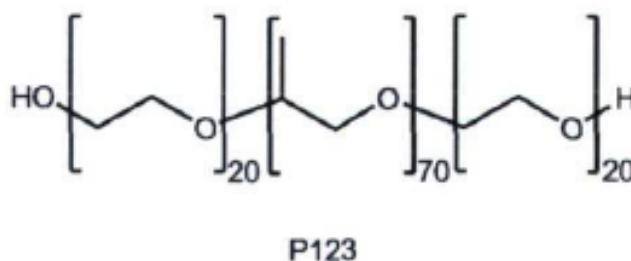


Figure I.12 : Copolymère à blocs P123.



I.7. Les différents types d'interactions organique-inorganique

La formation de la mésophase dépend de la nature du tensioactif et du type d'interaction entre le tensioactif et le précurseur inorganique. Cette formation est réalisée grâce aux interactions s'établissant entre la tête polaire du tensioactif (S) et la phase inorganique (I). Cette dernière peut être chargée positivement ou négativement selon les conditions de synthèse ou peut se présenter sous la forme d'alcoxydes partiellement hydrolysés. Les différents types d'interactions mises en jeu entre ces deux phases ont été mis en évidence. La nature des interactions peut prendre les formes suivantes :

- **Liaisons électrostatiques:**

- les tensioactifs et les espèces inorganiques sont sous forme ionique et de charges opposées : S^+I^- ou S^-I^+ .
- les tensioactifs et les espèces inorganiques sont sous leurs formes ioniques et de même charge et l'interaction se fait par l'intercalation d'un contre-ion (X) : S^+XI^- .

- **Liaisons hydrogène :**

- Les tensioactifs sont non-ioniques et les espèces inorganiques sont sous leurs formes hydroxylées ou faiblement chargées (après leur hydrolyse) : S^0I^0 .
- Les tensioactifs peuvent être des amines à longues chaînes neutres et les précurseurs inorganiques sont sous leurs formes hydroxylées: N^0I^0 . Les amines peuvent être partiellement protonées selon les conditions de synthèse.

- **Liaisons covalentes :**

- Une partie du précurseur inorganique I contient une chaîne alkyle hydrophobe S qui joue le rôle de tensioactif et s'organise en micelles lors de la condensation du réseau inorganique.

Ces différents types d'interactions sont schématisés sur la **Figure I.13**.

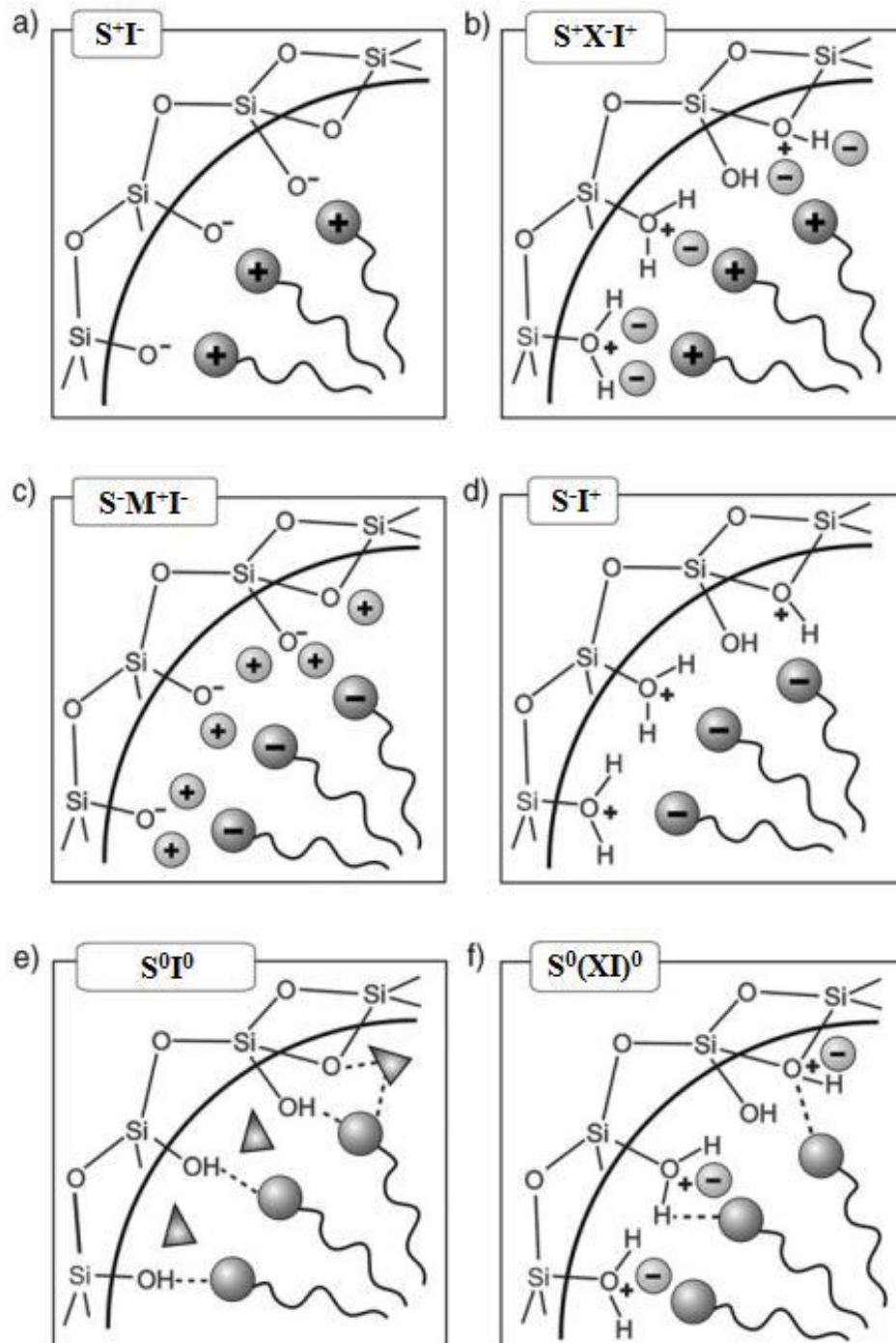


Figure 1.13 : Interactions entre molécules de tensioactif et silanols de surface ; a), b) cas du tensioactif cationique ; c), d) anionique ; e), f) neutre ou non ionique [32].

I.8. Synthèse des matériaux mésoporeux

Généralement la synthèse des matériaux mésoporeux se fait par voie sol-gel, le schéma réactionnel diffère selon les paramètres utilisés (conditions lors de la réaction, précurseur de silice, agent tensioactif) mais les étapes de synthèse sont identiques quel que soit le matériau mésoporeux qu'on voudrait synthétiser (**Figure I.14**). D'une façon générale, les paramètres utilisés sont [5, 6, 33]:

- Conditions (Température, temps).
- Agent tensioactif (agent structurant) anionique, cationique, non-ionique ou neutre pour donner la structure finale du matériau.
- Source de silice (silice fumée, silicate de sodium, TEOS, Ludox.....).
- Solvant (eau, éthanol.....).
- Catalyseur acide, basique ou neutre selon la synthèse désirée.

Les premiers matériaux mésoporeux appelés FSM-16 ont été préparés par un groupe japonais [3] à partir de micelles de tensioactifs cationiques. La synthèse de la phase est basée sur l'intercalation des molécules $C_{16}TMA^+$ entre les feuillets de la kanémite qui est un minéral de composition $NaHSi_2O_5 \cdot 3H_2O$ présentant une structure en feuillets [34]. Cette intercalation des tensioactifs permet de former un réseau hexagonal de mésopores cylindriques après restructuration de l'ensemble.

Pour les matériaux mésoporeux de type MCM-41 et MCM-48, ils sont préparés à partir de micelles de tensioactifs cationiques, les sels d'ammonium quaternaires $C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_3$ (avec $8 < n < 18$) [5, 6].

Les matériaux SBA-15 sont préparés à partir du tensioactif non ionique, c'est le copolymère à blocs Pluronic P123 dans un milieu très acide et selon le mécanisme d'auto-assemblage CTM [13,14].

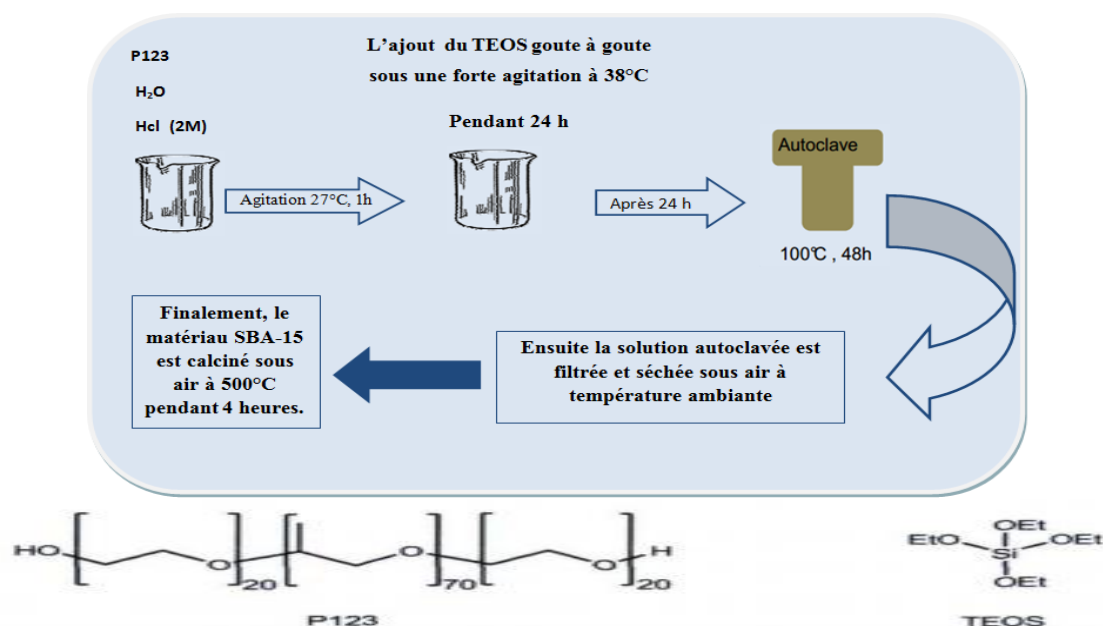


Figure I.14 : Exemple d'un schéma simplifié de la synthèse des matériaux mésoporeux hexagonaux de type SBA-15.

I.9. Mécanisme de formation des Matériaux mésoporeux

I.9.1. FSM-16

Inagaki et al [35-37] ont proposé le mécanisme de: “Folded Sheets Mechanism” (**Figure I.16, voie 1**). La réaction de synthèse est réalisée à des pH supérieurs à 11,5 suivie par l’ajustement du pH. Une valeur de pH égale à 8,5 a permis d’obtenir des matériaux FSM-16 bien ordonnés et possédant une stabilité thermique importante. D’après Inagaki et al [35] les cations présents dans l’espace interfoliaire de la kanémité sont échangés par les cations C_nTMA^+ qui écartent les feuillets. Parallèlement, les feuillets silicatés se réorganisent sous l’influence des tensioactifs cationiques (S^+) qui sont utilisés pour la structuration d’espèces inorganiques anioniques (I^-), nous parlerons de mécanisme de type (S^+I^-).

Par ailleurs, Chen et al, ont signalé que les feuillets de la kanémité sont dissociés pendant la synthèse [38] à des valeurs de pH élevées [37]. En se basant sur les valeurs du pH de synthèse de la KSW-1 entre 8 et 9 d’après Yanagisawa et al [3], Chen et al ont proposé la deuxième voie de formation [14] (**Figure I.15, voie 2**).

O'Brien et al [39] ont étudié aussi le mécanisme de formation de la FSM-16, obtenue selon la méthode d'Inagaki, utilisant la DRX in-situ. Ils ont prouvé la présence d'un intermédiaire réactionnel feuilleté dans la première étape de formation, ce qui est différent de MCM-41, et qui prouve que la kanémite garde sa structure pendant la formation de la FSM-16 même à des pH élevés.

Si le "Folded Sheets Mechanism" est vrai, le complexe C_nTMA -kanémite a une structure orthorhombique et deux différentes épaisseurs de paroi. Par ailleurs, des analyses par MET [37,38] ont montré que l'épaisseur de paroi de ce complexe est presque constante dans chaque matériau. Par suite, la FSM-16 peut être formée à partir de la kanémite à partir d'une structure de symétrie hexagonale.

En conclusion, le mécanisme de formation des matériaux mésoporeux issus de la kanémite n'est pas encore bien mis en évidence. La formation des matériaux KSW-1 et FSM-16 semble différent de celui de la MCM-41.

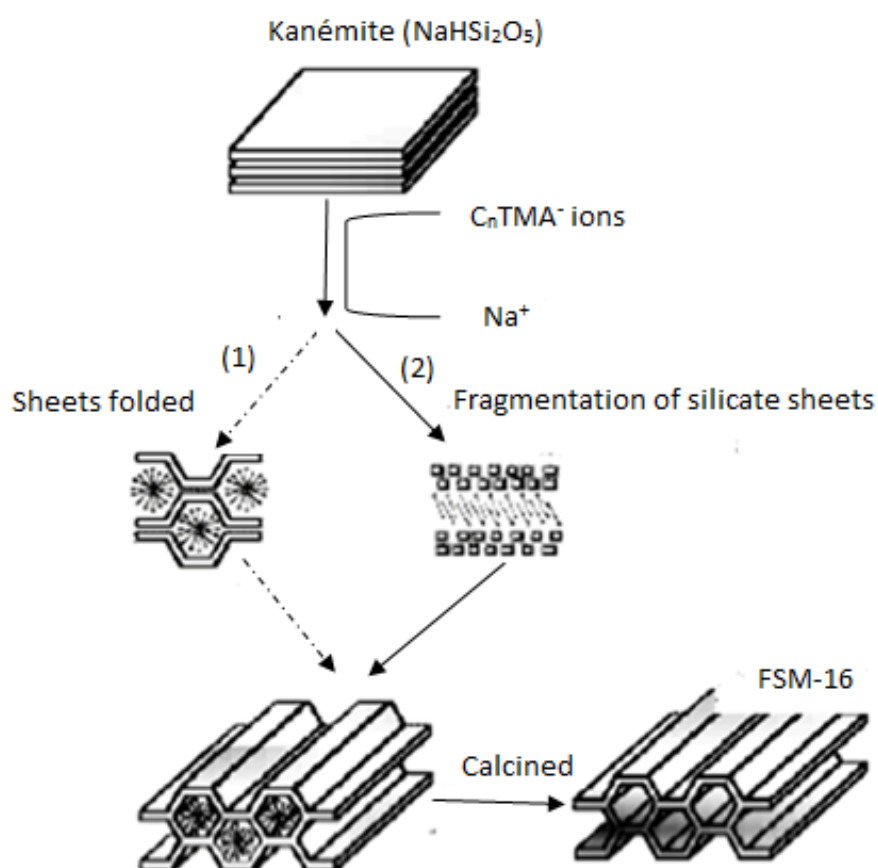


Figure I.15 : Mécanisme de formation de FSM-16 [35-37].

I.9.2. Famille M41S

Après la découverte des matériaux de la famille M41S, de nombreuses recherches ont été consacrées à la compréhension du mécanisme de leur formation. Beck et al. [5-7] ont initialement proposé deux mécanismes :

- **mécanisme transcriptif LCT**

Le mécanisme transcriptif LCT (ou LCT :Liquid Crystal Templating) considère que les molécules de tensioactif forment premièrement la phase cristal liquide autour de laquelle vient se condenser le précurseur silicaté. Des matériaux mésoporeux hautement structurés sont alors obtenus après l'élimination du tensioactif (**Figure I.16**).

Toutefois, il s'avère que celui-ci n'était pas responsable de la formation des matériaux M41S, mais sa validité a été confirmée quelques années plus tard avec d'autres synthèses grâce à l'utilisation de différents types de cristaux liquides. En particulier, pour l'élaboration d'oxydes non silicatés, dont la réactivité des précurseurs est souvent très grande.

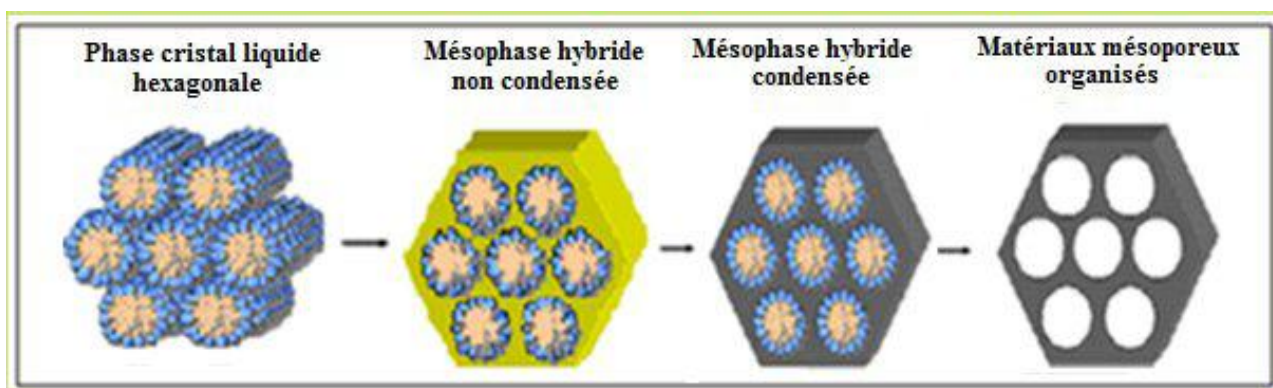


Figure I.16: Mécanisme transcriptif LCT[5-7].

- **Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM**

Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM (ou CTM :Cooperative Templating Mechanism) consiste en une polycondensation d'un précurseur inorganique autour de micelles de tensioactifs (**Figure I.17**).

La première étape de ce mécanisme est associée à la polymérisation intramicellaire et correspond à l'interaction entre les têtes polaires du tensioactif et le précurseur hydrolysé par liaisons électrostatiques ou hydrogène, en fonction de la nature du tensioactif. Le tensioactif

joue un rôle de moule (template) pour la silice. Lors de cette étape, le précurseur recouvre les têtes polaires des micelles (condensation intramicellaire).

La seconde étape est la condensation intermicellaire lors de laquelle les micelles entourées de silice s'auto-organisent ensuite progressivement pour former une mésophase hybride de structure hexagonale. L'élimination des tensioactifs après formation de la structure de silice permet d'obtenir une silice mésoporeuse finale.

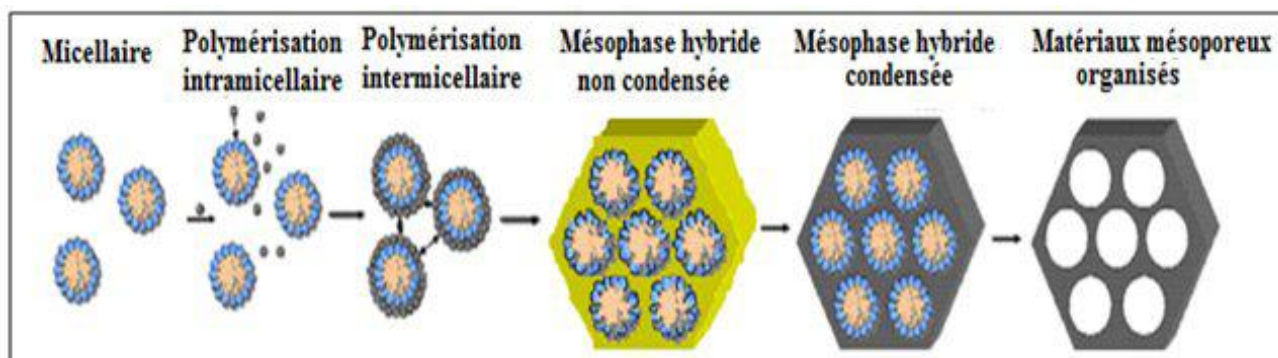


Figure I.17 : Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM [5-7]

Il est difficile, à l'heure actuelle, de dire que le mécanisme est totalement compris. Cependant, il ressort de tous ces travaux que les interactions tensioactif-précurseur de silice sont primordiales, car de celles-ci dépend le contrôle de la structure du matériau obtenu.

Par la suite, plusieurs équipes de chercheurs à travers le monde se sont attachées à essayer de comprendre tous les détails de différents mécanismes proposés, à l'aide de diverses méthodes de caractérisation (SANS, RMN, SAXS, etc.).

Chen et al.[40,41] ont confirmé par des analyses RMN de ^{14}N l'absence de phase cristal liquide en début de synthèse. Ils ont donc proposé que les micelles de tensioactif interagissent avec les précurseurs de silice pour former des tubes de silice s'empilant ensuite selon une symétrie hexagonale (**Figure I.18**). De plus, Vartuli et al.[42] ont montré que les conditions de synthèse utilisées ne permettaient pas de former des cristaux liquides, puisque la concentration en tensioactif dans l'eau a été prise à 25%. Cette hypothèse est confirmée par Regev [43] qui a observé par Cryo-TEM la formation de clusters de micelles allongées induite par l'ajout de la source inorganique. Lee et al.[44] ont également mis en évidence une transition dans la structure des micelles de tensioactif de sphérique à cylindrique par des

mesures de rhéologie. A l'aide des expériences in-situ de diffusion de rayons X et de neutrons à bas angle (SAXS et SANS), ils ont abouti aux mêmes conclusions [45,46]. Les résultats montrent qu'après l'ajout de l'espèce silicatée, les micelles sphériques évoluent vers des particules allongées puis une mésophase est formée. Les matériaux ainsi obtenus présentent des structures poreuses ordonnées et une distribution de taille des pores homogène. En faisant varier le rapport tensioactif/silice, différentes structures sont obtenues.

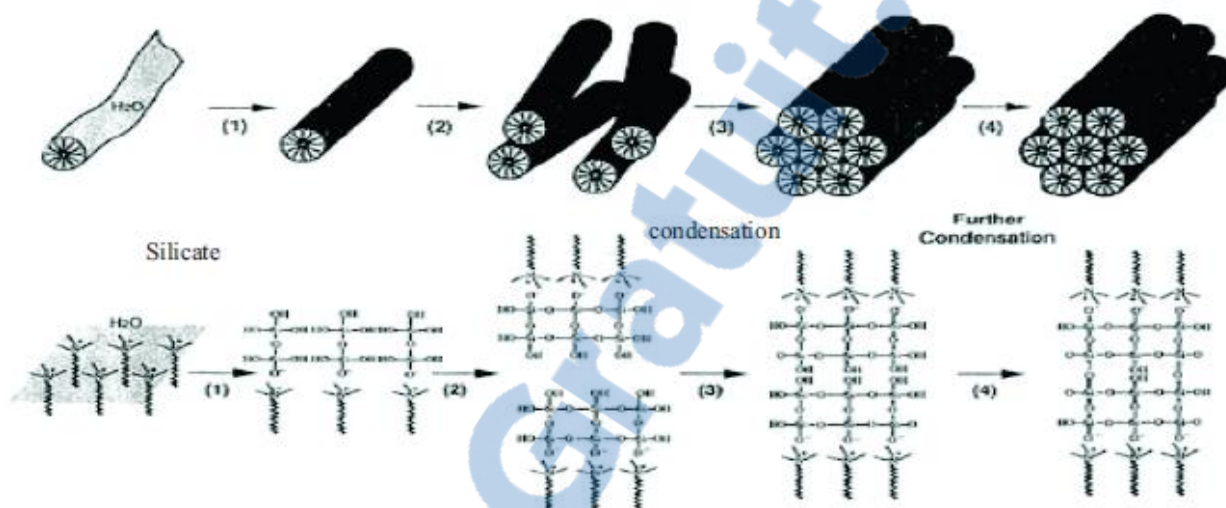


Figure I.18: Mécanisme de formation des MCM-41 selon Chen et al [40].

Plusieurs voies mécanistiques ont été donc avancées, mais la plus communément admise est basée sur un mécanisme de formation coopérative entre espèces minérales et organiques. Ce mécanisme est proposé par l'équipe de Galarneau [47] (*Figure I. 19*) pour une synthèse réalisée à 50°C dans une solution diluée en CTAB. A cette concentration en tensioactif et en l'absence de silicates, seules des micelles sphériques existent. Lors de la formation du solide MCM-41, l'échange du contre-ion du tensioactif (Br⁻) par les anions silicates présents en solution, induit une compensation des charges adéquate, qui est le moteur de la transition micelle sphérique/micelle cylindrique. La réorganisation ultérieure de ces micelles en mésophase hexagonale est contrôlée par la cinétique de condensation des espèces silicates.

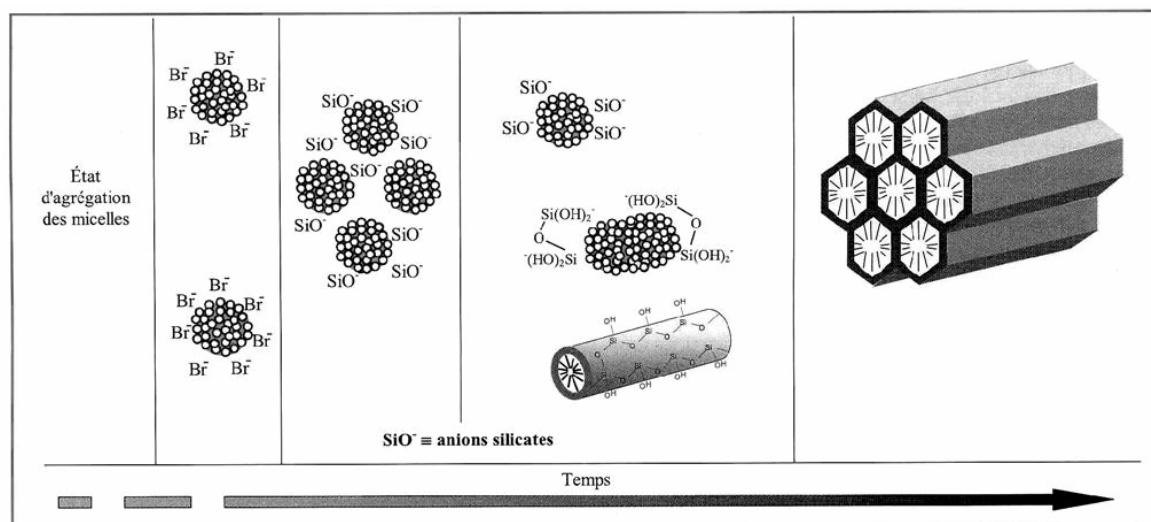


Figure I.19: Mécanisme d'auto-assemblage entre le tensioactif et les ions silicates conduisant à un matériau de type MCM-41 proposé par Galarneau et coll [47].

I.9.3. SBA-15

Le matériau mésoporeux SBA-15 est synthétisé selon le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM [5-7]. Ce dernier, consiste à faire polymériser un précurseur de silice autour de micelles de tensioactif dans une solution aqueuse très acide selon le procédé sol-gel (Figure I.20).

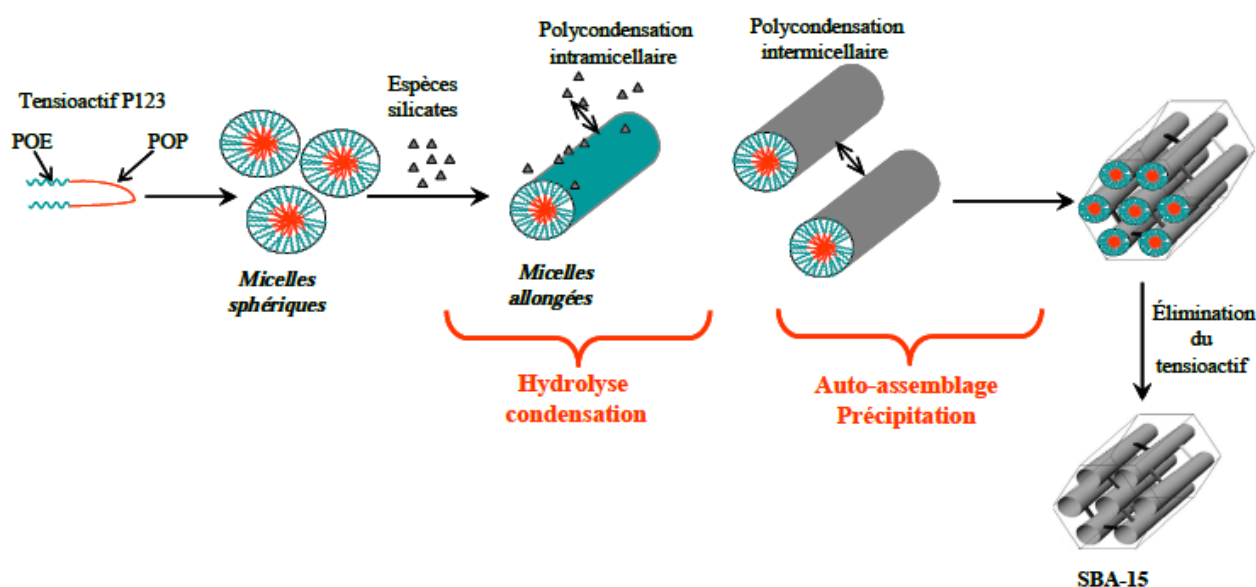


Figure I.20 : Schéma de mécanisme d'un matériau mésoporeux de type SBA-15 [5-7].

Chapitre I : Revue Bibliographique

Plusieurs études ont été menées sur les mécanismes de formation de la SBA-15, et bien qu'il y ait toujours des phénomènes à éclaircir, il semblerait que les interactions entre les chaînes poly (oxyde d'éthylène) et la silice soient primordiales. En effet, c'est en modulant ces interactions (en faisant varier la température de synthèse, ou en ajoutant des agents chimiques) que l'on peut modifier la taille des pores, réduire la microporosité, ou changer l'épaisseur des parois. Ces études ont investigué le mécanisme de formation de SBA-15 à l'aide de différentes techniques de caractérisation *in situ* [48-53].

Yu et coll. [48] ont proposé un mécanisme basé sur la séparation d'une phase colloïdale (colloidal phase separation mechanism (CPSM)), suite à une étude qu'ils ont menée sur le mécanisme de formation de la silice mésoporeuse SBA-15. Ils suggèrent un mécanisme en trois étapes :

1. Auto-assemblage coopératif de composites organiques/inorganiques.
2. Formation d'une nouvelle phase cristal-liquide riche en agrégats tensioactif/espèces siliciques.
3. Séparation de phase et croissance de mésostructures par condensation des espèces siliciques.

Ruthstein et al.[49,50] ont utilisé la spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) pour étudier la migration et la polymérisation de la phase inorganique lors de la formation d'une structure hexagonale 2D à l'aide de copolymère à trois blocs en milieu acide. Ils utilisent le temps pour suivre la chronologie des différentes étapes de formation.

Zholobenko et al. [51] ont suivi à l'aide de mesures SAXS (Small Angle X-Ray Scattering) et de SANS (Small Angle Neutron Scattering) *in situ* les premières étapes de formation de la SBA-15. Le mécanisme qu'ils proposent est constitué de trois étapes. Au cours de la première étape, les travaux montrent que seules des micelles sphériques existent. Dans la seconde étape, des micelles hybrides organique-inorganique se forment et deviennent cylindriques avant précipitation. Durant la troisième étape, l'agrégation de ces micelles pour former une structure hexagonale en deux dimensions a lieu, confirmant que la précipitation est le résultat de l'auto-assemblage de micelles cylindriques. Le processus est achevé par la condensation et la réticulation des espèces silicates conduisant à une mésostructure organisée de type SBA-15.

Mesa et coll. [52,53] ont étudié le mécanisme de formation de SBA-15. Ils suivent leur synthèse par diffusion dynamique de la lumière ce qui leur permet de caractériser et de suivre

l'évolution des micelles et des particules en milieu aqueux. Le mécanisme qu'ils proposent peut être divisé en trois étapes (**Figure I.21**). Tout d'abord, les précurseurs siliciques (TEOS) sont adsorbés dans la micelle de tensioactif où ils s'hydrolysent. Ceci conduit l'acide silicique à se placer préférentiellement dans la couronne de la micelle. On obtient alors des particules colloïdales composites silice/tensioactif en solution. La poursuite de l'hydrolyse des précurseurs siliciques et/ou leur polycondensation entraîne un abaissement des énergies répulsives existant entre les micelles. Le système colloïdal devient alors instable et les composites s'agrègent en particules dont la taille est de l'ordre du micron. Ces particules se comportent alors comme un liquide. La troisième étape consiste alors en la solidification des « particules liquides » par la poursuite de la polycondensation des espèces siliciques.

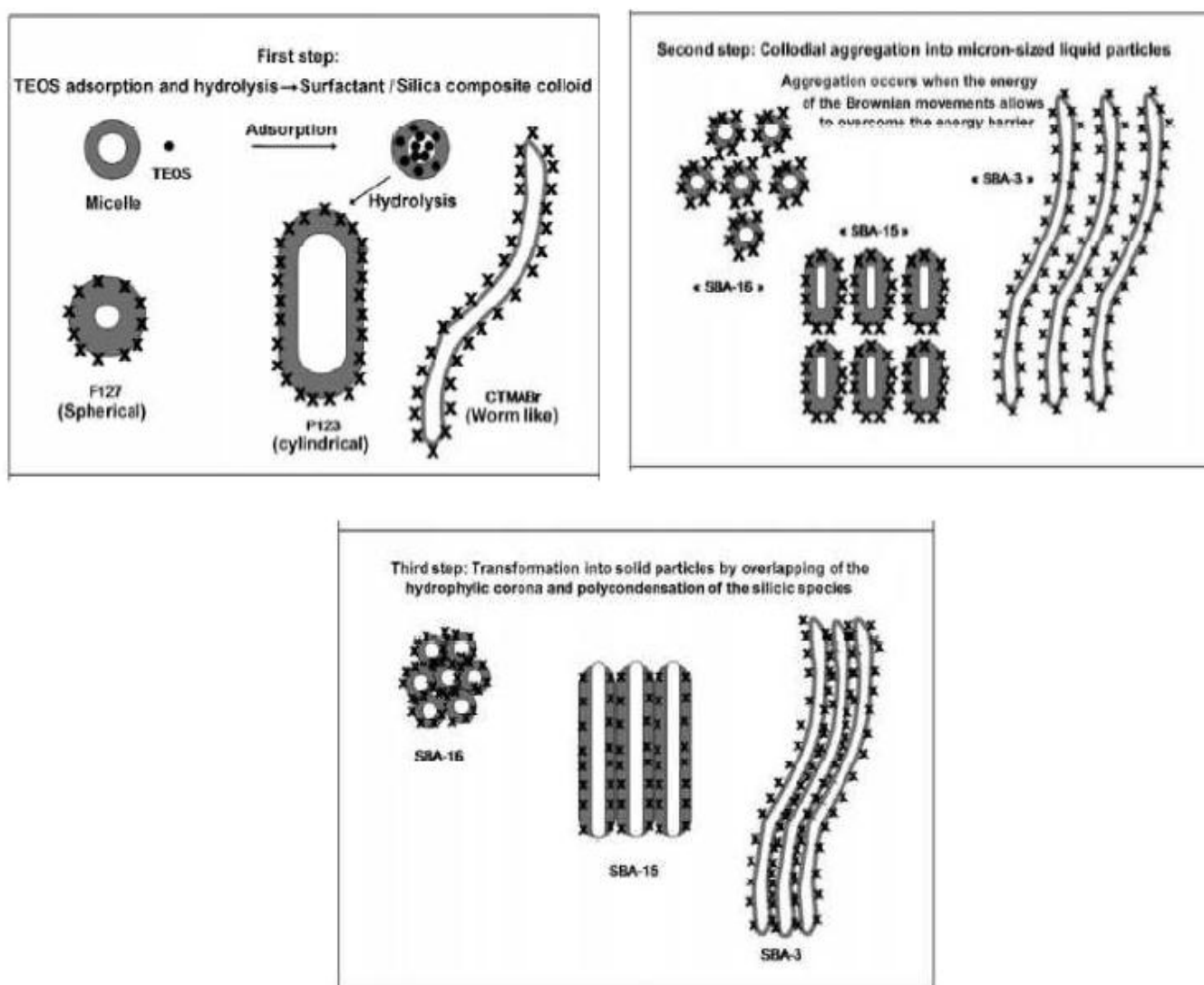


Figure I.21 : Mécanisme de formation proposé par Mesa et coll. [53].

I.10. Influence des conditions de synthèse sur l'évolution structurale et texturale des matériaux mésoporeux

I.10.1. Influence de la longueur des chaînes du tensioactif :

En faisant varier la longueur de la chaîne du tensioactif cationique entre 8 et 18 atomes de carbone, Beck *et al.* [5-7] sont parvenus à préparer des MCM-41 présentant des diamètres de pores centrés entre 15 et 45 Å environ, donc l'agent tensioactif influe également sur la taille des pores. Ces tailles des pores peuvent être ajustées en changeant cette longueur des chaînes hydrocarbonées du tensioactif: plus la longueur de chaîne augmente (C8 à C16), plus le diamètre du pore est grand (8 C: pores de 18Å de diamètre, 16 C: pores de 35Å de diamètre).

Pour les agents tensioactifs non ioniques, l'équipe de K. Flodstrom [54.55] a montré que lorsque la longueur des chaînes de polymères augmente, l'obtention de structures ordonnées est exaltée. Les résultats de cette étude sont regroupés dans le **tableau I.2**, ainsi nous relevons que :

- Dans la série I des pluronics avec des longueurs approximativement égales des blocs OP (50-61 unités) mais de différentes longueurs des blocs OE ont été utilisées comme agents structurants. Il a été montré que c'est la longueur des blocs de polyoxyde d'éthylène OE qui détermine la structure mésoporeuse du matériau résultant [55]. En effet l'utilisation du pluronic (avec 4 unités d'OE) conduit à la formation d'une structure lamellaire, tandis que l'utilisation des pluronics avec des longueurs moyennes des chaînes OE (17-37 unités) donne une structure hexagonale (SBA-15). L'utilisation de longues chaînes OE du pluronic (132 unités) conduit à une structure cubique SBA-16.

- Dans la série II des pluronics avec différentes longueurs des blocs OP (29-70 unités) et des longueurs approximativement constantes des blocs OE (17-20 unités), on obtient une structure hexagonale (SBA-15) [55]

Ces auteurs concluent que la longueur du bloc hydrophile OE détermine la mésostructure et influence l'épaisseur des murs du matériau mésoporeux SBA-15 par contre la longueur des blocs hydrophobes affecte particulièrement le diamètre des pores.

Chapitre I : Revue Bibliographique

Tableau I.2 : Structures de différents types de triblocs copolymères.

Séries	Pluronic	$(OP)_y^{(a)}$	$(OE)_x^{(b)}$	Structure
I	L101	59	4	Lamellaire
	P103	59	17	Hexagonale
	P104	61	27	Hexagonale
	P105	56	37	Hexagonale
	F108	50	132	Cubique
II	P65	29	19	Hexagonale
	P84	43	19	Hexagonale
	P103	59	17	Hexagonale
	P123	70	20	Hexagonale

(a) : bloc de poly-oxyde de propylène.

(b) : bloc de poly-oxyde d'éthylène.

Série I : la longueur des blocs OP est constante alors que la longueur des blocs OE est variable.

Série II : la longueur des blocs OE est constante alors que la longueur des blocs PO est variable.

I.10.2. Influence du contre-ion du tensioactif :

Le contre-ion pour les tensioactifs ionique peut être considéré comme faisant partie intégrante de la tête polaire car il influence quelques propriétés.

Les travaux de Sepulveda *et al.* [56] montrent clairement l'influence du contre-ion sur le degré d'ionisation de la paire d'ion $C_{16}TMA^+X^-$ (avec $X^- = OH^-, Br^-, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}$ et CO_3^{2-}).

La force de la liaison électrostatique entre X^- et l'ammonium quaternaire est plus intense avec Br^- qu'avec Cl^- et beaucoup plus qu'avec OH^- : $F(Br^-) > F(Cl^-) \gg F(OH^-)$ [57]. Plus le degré d'ionisation est élevé, moins les micelles résultantes seront stables. Ces mêmes considérations sont observées avec le groupe de Stucky [9], indiquant que plus le degré de dissociation de la paire d'ion est élevé, plus la transition micelles sphériques, micelles tubulaires est importante.

I.10.3. Influence de la concentration du tensioactif :

La valeur de la CMC est caractéristique du composé tensioactif: elle dépend de la nature chimique du tensioactif (longueur de la chaîne hydrophobe, nature de la tête hydrophile) et aussi des facteurs externes tels que la concentration en électrolytes ou la température. De manière générale :

- Les tensioactifs non ioniques possèdent des CMC inférieures (de l'ordre de 10^{-5} mol/L) à celles des tensioactifs ioniques (de l'ordre de 10^{-3} mol/L).
- Pour une même classe de tensioactifs, la CMC diminue lorsque le caractère hydrophobe augmente (c'est-à-dire lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente).
- La CMC augmente avec le caractère hydrophile du tensioactif.
- La CMC des tensioactifs ioniques diminue en présence de sels.
- La CMC des tensioactifs non ioniques est peu affectée par la présence d'électrolytes.

I.10.4. Influence de la source de silice

Plusieurs sources de silice ont été utilisées pour la synthèse des matériaux mésoporeux, le choix de la source de silice détermine la structure et la texture du matériau mésoporeux obtenu.

Cassiers et coll. [58], ont montré que MCM-41 préparé à partir de la silice fumée présente une stabilité thermique et hydrothermale plus importante que celle synthétisé avec le TEOS comme source de silice. Igarashi et coll. [59], ont reporté que MCM-41 préparé à partir de silicate de sodium est plus stable que celle synthétisée avec le TEOS.

Shen et al.[60,61]ont constaté que la meilleure source de silice utilisée pour la synthèse de MCM-48, c'est le tétraéthylorthosilicate (TEOS) qui favorise l'organisation de cette structure cubique.

Parmi les sources utilisées pour synthétiser la SBA-15, nous citons par exemple le tétraméthoxysilane (TMOS), le tétraéthylorthosilicate (TEOS), le tétrapropoxysilane (TPOS), Stucky et al. [14] ont montré que dans les conditions de synthèse où l'hydrolyse est très rapide, l'emploi du TMOS conduit à une structure mieux ordonnée que lorsque le TEOS est utilisé.

I.10. 5. Influence du pH du milieu réactionnel

Le pH de milieu permet de contrôler la nature de la phase.

La synthèse des matériaux de type MCM-41 et MCM-48 a conduit en milieu très basique à une structure très ordonnée non interconnectée à l'intérieur d'un réseau de silice amorphe [62]. En dessous de cet intervalle ($\text{pH} < 11$), le degré de polycondensation de la silice est faible, donc les matériaux formés sont amorphes.

La synthèse du matériau mésoporeux SBA-15 s'effectue en milieu fortement acide ($\text{pH} < 1$) au dessous du point isoélectrique de la silice [63]. Pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 7 ($2 < \text{pH} < 7$), il y'a soit formation d'un gel silicique, soit absence de précipitation. A pH supérieur à 7, il y'a formation d'une silice amorphe ou d'une structure désordonnée [14,64].

En général, en milieu fortement acide, la vitesse d'hydrolyse est plus rapide que celle de la condensation ce qui conduit à une mésophase hexagonale bien ordonnée. Par contre en milieu neutre ou basique, la vitesse de condensation est plus rapide que celle de l'hydrolyse conduisant à la formation d'un gel sans mésopores.

I.10.5. Influence de la température

La température est également un facteur qui influence fortement la stabilité des matériaux mésoporeux. Nous remarquons que quel que soit le milieu de synthèse, la surface spécifique du produit obtenu diminue quand la température de cristallisation augmente jusqu'à l'obtention des solides amorphes. Selon Corma et al [65] et Cheng et al [66], l'agent structurant cetyltriméthylammonium (CTMA^+) subi une décomposition partielle à des températures élevées pour former un composé neutre dimethylhexadecylamine (DMHA). Sayari et al. [67] ont montré que la décomposition du CTMA^+ provoque une diminution de la charge positive des têtes polaires du tensioactif qui entre en interaction avec les ions silicates, ceci entraîne une diminution de la longueur des canaux et par conséquent la surface poreuse diminue.

Zhao et al. [13] ont synthétisé le matériau SBA-15 dans un domaine de température compris entre 35°C et 80°C car à $T = 25^\circ\text{C}$, ils obtiennent une silice amorphe.

Lorsque la température augmente, l'hydrophyllicité du bloc polyoxyde d'éthylène diminue ce qui accroît le volume du domaine hydrophobe [68] ; ceci se traduisant par une augmentation de la taille des pores. Selon Galarneau et al [68,69] et Yamada et al. [70], l'emploi du copolymère tribloc (oxyde d'éthylène)₂₀(oxyde depropylène)₇₀ (oxyde

d'éthylène)₂₀, a montré que les interactions intermicellaires entre les groupements hydrophiles sont à l'origine de la présence de micropores ($d < 1\text{nm}$) dans le matériau mésoporeux SBA-15, l'accroissement de la température de synthèse, entre 35°C et 130°C, entraîne un accroissement continu de la taille des mésopores et une diminution continue du volume microporeux jusqu'à disparition totale des micropores.

I.11. Quelques propriétés des matériaux mésoporeux

I.11.1 Incorporation de l'aluminium

Les matériaux mésoporeux siliciques présentent des surfaces spécifiques élevées, un volume poreux important, une structure ordonnée composée de pores larges. Toutefois, leurs applications restent limitées. C'est la raison pour laquelle les chercheurs ont travaillé sur la synthèse de matériaux aluminosilicates mésostructurés, soit par synthèse directe [71-76] soit par une fonctionnalisation post-synthèse [77-79]. Cette fonctionnalisation avec l'aluminium est souvent effectuée pour conférer à ces solides des propriétés acides qui pourrait conduire à un catalyseur efficace pour les réactions impliquant des réactifs volumineux.

L'aluminium se situe sur les parois des pores des matériaux mésoporeux et même il peut se positionner à l'intérieur même des parois [80]. Les sites acides ainsi créés sont différents de ceux qu'on trouve dans les zéolithes. Plusieurs chercheurs [80-82] ont montré que l'aluminium incorporé est attribué à la présence des sites acides résultant des unités AlO_4 tétraédriques du squelette. Ces sites acides peuvent être de Bronsted ou de Lewis : Un site acide faible de Bronsted et deux types de sites de Lewis d'acidité différente (**Figure I. 22**) [83].

1. Sites acides de Lewis localisés sur la surface des pores.
2. Sites acides de Lewis localisés sur la surface des canaux hexagonaux, comparables aux groupes hydroxyles dans les zéolithes.
3. Site acide de Bronsted localisé dans les parois entre les couches siliciques.

Les deux premiers sites diffèrent par leur orientation par rapport à la surface, et peuvent se transformer de façon réversible en sites de Bronsted par hydratation du matériau. Le type et le nombre de ces sites acides, sont contrôlés par la nature de la source d'aluminium et les conditions de synthèse utilisées.

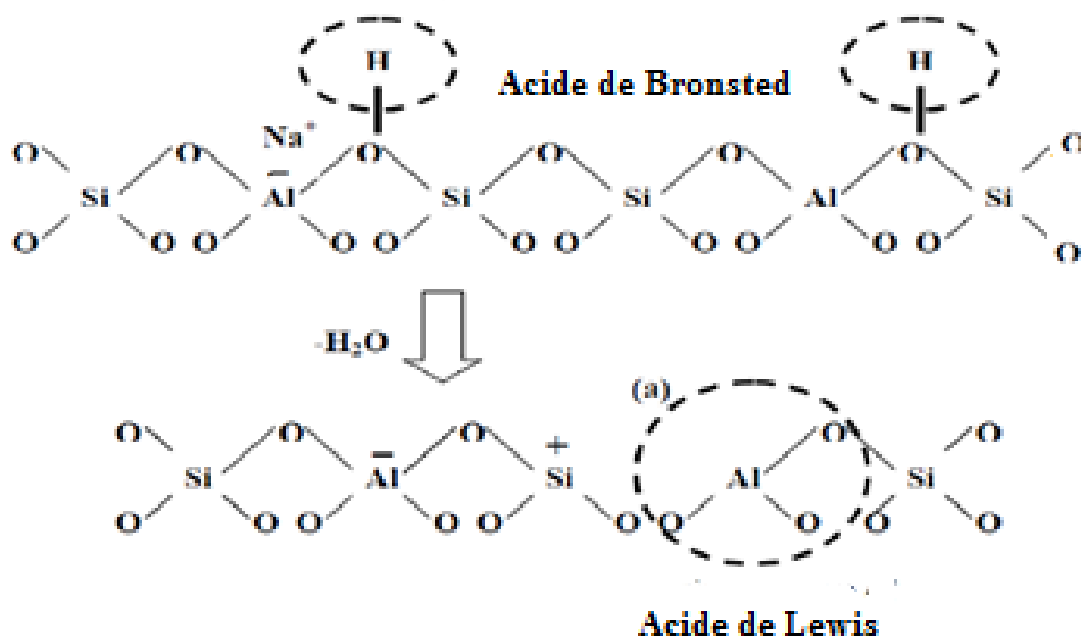


Figure I.22 : Schéma de sites acides de Lewis et Bronsted

Lorsque les matériaux mésoporeux aluminosilicatés sont synthétisés, il a été observé dans la majorité des cas que l'introduction de l'aluminium en proportions importantes ($\text{Si}/\text{Al} < 10$ environ) perturbe la mésostructuration : les matériaux obtenus sont organisés à moins longue distance et ont des surfaces spécifiques plus faibles [84,85].

Nous citons quelques études concernant l'introduction de l'aluminium pour différentes sources d'aluminium.

Inagaki et al. [71,72] ont introduit l'aluminium dans le matériau FSM-16 par synthèse directe, en faisant réagir le silicate de sodium avec le nitrate d'aluminium dans un milieu basique pour l'obtention de Al-Kanémite, puis cette dernière a été utilisée comme source aluminosilicatée pour l'obtention d'un matériau mésoporeux Al-FSM-16.

L'effet des sources d'aluminium incorporé dans la MCM-41 a été étudié par Occelli et al. [86], Borade et Clearfield [87] et Badamali et al. [88], qui ont montré que l'aluminate de sodium incorpore l'aluminium avec une quantité maximale dans le réseau. En outre, la densité et la force des emplacements acides s'avèrent sensiblement plus importantes quand l'aluminate de sodium est utilisé.

Collart et al. [89] ont constaté que l'utilisation d'aluminate de sodium comme source pour Al-MCM-48 donne une meilleure mésostructuration que le sulfate d'aluminium.

L'incorporation de l'aluminium dans la synthèse directe des SBA-15 trouve des difficultés à cause des conditions très acides ; Cela est dû à la dissociation trop facile de la liaison Al-O-Si et à la différence remarquable entre les vitesses d'hydrolyse de silicium et des alcoolates d'aluminium. Ainsi, Yue et al. [90] ont rapporté la synthèse directe d'Al-SBA-15 à pH 3 et ils ont constaté que l'activité catalytique est très importante. Li et al.[91] ont montré que l'introduction de l'aluminium dans SBA-15 en utilisant l'isopropoxyde d'aluminium comme source d'aluminium donne une excellente stabilité hydrothermale.

I.11.2. Hydrophobie / hydrophilie de la surface de la MCM-41

Dans l'adsorption moléculaire sur une surface solide, la nature chimique de cette surface joue un rôle important. Surtout, les propriétés hydrophile-hydrophobe sont importantes pour contrôler la capacité d'adsorption des molécules polaires/ non-polaire. Le caractère hydrophile de la surface de la silice dépend de la concentration de groupes silanol.

La nature hydrophobe des matériaux poreux a été étudiée par l'adsorption des molécules d'eau sous pression de vapeur contrôlée par un certain nombre de chercheurs [92-98]. Ils ont constaté que l'augmentation de l'hydrophobicité dépend de la teneur en groupements silanols et donc de l'augmentation des ponts siloxanes Si-O-Si qui ont un caractère hydrophobe. Cette hydrophobicité diffère d'un matériau à l'autre, elle dépend de la stabilité hydrothermique, de la teneur en aluminium (rapport Si/Al) et de la fonctionnalisation de ces matériaux par des groupements organiques ou fluorés.

I.11.3. Diamètre des pores

Les matériaux mésoporeux se distinguent des zéolithes par une distribution de pores très ordonnée. La taille des pores des matériaux mésoporeux dépend des conditions de la synthèse et en particulier, de la longueur de la chaîne carbonée de l'agent structurant et de l'utilisation des agents gonflants.

Les premiers travaux sur cet aspect, montrent que l'augmentation de la chaîne alkyle permet un ajustement de la taille des pores entre 20 et 45 Å pour M41S [6]. De plus, l'utilisation des copolymères tri-blocks tels que le Pluronic P123 en milieu acide [13,14], donne des matériaux mésoporeux de type SBA-15 avec des diamètres de pores compris entre 5 et 30 nm supérieur à ceux des M41S. Par ailleurs, ces SBA-15 possèdent des épaisseurs de mur comprises entre 31 et 64 Å plus élevées que celles des M41S.

Pour accéder à des tailles de pores supérieures, on utilise un agent gonflant qui est habituellement une molécule organique, généralement un hydrocarbure alkylique ou aromatique [99-101], qui va se loger au cœur des micelles de tensioactifs (partie hydrophobe) et provoquer le gonflement de celles-ci. Par exemple l'introduction des tri-alkyl-benzènes (TMB) [13] durant la synthèse des matériaux mésoporeux est un moyen pour augmenter la taille des pores. Cette dernière peut être ajustée en modifiant la variation relative de l'agent gonflant et du tensioactif. Les résultats de cette étude donnent des diamètres des pores pour les MCM-41 allant jusqu'à 100 Å et pour les SBA-15 jusqu'à 300 Å.

Des matériaux mésoporeux avec des diamètres de pores compris entre 4 et 11,5 nm peuvent être obtenus en utilisant des hydrocarbures aromatiques, des alcanes, des tri-alkylamines ou des alkyls-diméthylamines [102-107].

I.12. Applications

Les matériaux mésoporeux (silicatés et fonctionnalisés) sont intéressants du fait de leurs propriétés structurales et texturales. Ces matériaux possèdent des surfaces spécifiques élevées, un volume poreux important, une structure ordonnée composée de pores larges. Ces caractéristiques confèrent ainsi à ces matériaux des applications potentielles variées à l'interface de plusieurs disciplines telles que la chimie, la physique, la biologie. Les matériaux mésoporeux siliciques ne sont pas adaptés à des applications catalytiques et environnementales, en raison de l'absence de sites actifs à leur surface, ils sont surtout utilisés en tant que supports. C'est la raison pour laquelle les chercheurs ont travaillé sur la synthèse

de matériaux mésostructurés avec des groupements fonctionnels actifs en fonction du type d'applications. Ces matériaux sont des candidats potentiels pour des applications dans des domaines très variés tels que la catalyse [108-110], l'optique [111-113], adsorption de cations métalliques [114,115], les procédés de séparation[116], électronique [111], immobilisation d'enzymes [117-119].

I.12.1. Catalyseurs acides

Les matériaux mésostructurés à caractère acide ont un grand potentiel pour les réactions pétrochimiques (craquage et hydrocraquage des polyoléfines) ainsi que pour la chimie fine (synthèse de diméthylacétals.)

Le contrôle de l'acidité peut être effectué par la combinaison de différents métaux (Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , groupement d'acide sulfonique,...) présentant à la fois une acidité de Bronsted et de Lewis.

On peut citer quelques exemples de ces applications :

L'Al-MCM-41 exhibe une meilleure activité catalytique dans les réactions Diels-Alder comparées aux zéolithes [120].

Plusieurs études reportées dans la littérature ont montré que Al-MCM-41 et Al-MCM-48 présentent une grande activité catalytique pour les réactions d'alkylation de naphthalène avec isopropanol.[121-126].

T. Selvam et al [127] ont utilisé Al-FSM-16 dans l'isomérisation m-xylene. M. Zimowska et al [128] montrent que les matériaux de type Al-FSM-16 ont une activité catalytique très importante dans l'oxydation de cyclohexène sur metalloporphyrin qui est imprégnée sur ce matériau.

Yue et al [106] ont testé l'activité catalytique dans le craquage du cumène sur Al-MCM-41 et Al-SBA-15. L'utilisation du matériau Al-SBA-15 a été exploitée pour réaliser des réactions telles que la tert-butylation du phénol en phase gazeuse [129] et le réarrangement de Beckman en phase liquide [130].

Brahmi et al [131] ont étudié la performance catalytique du catalyseur Al-MCM-41 pour l'allylation d'aldéhydes aromatiques avec l'allyltriméthylsilane.

Les MCM-41 contenant de l'acide sulfonique ont été testés comme catalyseurs acides pour l'estérification du glycérol par les acides gras [132,133]. Il a été aussi montré que les catalyseurs de type Al-MCM-41 et de type Al-SBA-15 présentent une excellente activité catalytique pour les réactions de production des Biodiesels [134-139].

I.12.2. Catalyseurs Basiques

L'activité catalytique dans les catalyseurs basiques a été menée après fonctionnalisation des matériaux mésoporeux calcinés par fixation des bases organiques aux groupements silanols de manière à former une liaison covalente. On peut citer par exemple la silylation avec des espèces contenant des groupements fonctionnels amines [140 -143] qui a été étudiée dans divers réactions de condensations de Knoevenagel (benzaldehyde avec ethyl cyanoacetate) [144-146] et d'estérifications [140].

Des études [147-150], ont montré que le matériau MCM-41 purement silicique non calciné possède des propriétés intéressantes et remarquables dans la catalyse basique. Ce catalyseur a été testé dans des réactions de Knoevenagel [150] qui a donné une excellente activité catalytique par rapport aux MCM-41 modifié avec Cs_2O ou greffé par le groupement minopropylsilyl. Boukoussa et al [151] ont étudié les propriétés catalytiques de ce matériau dans la condensation de l'acétophénone avec le cyanoacétate d'éthyle.

I.12.3. Catalyseurs redox

Plusieurs travaux ont concerné la préparation des catalyseurs redox dans les réactions d'oxydoréductions. La création de sites redox est effectuée par substitution isomorphe du silicium par les métaux de transition, tels que Titane [152-154], Vanadium [155-157], Chrome [158,159], Fer [160]... Ces substitutions entraînent généralement des modifications structurales. Ces matériaux dopés ont une distribution des pores plus large du fait de la grande taille du cation métallique. Ces matériaux trouvent des applications pour divers réactions telles que:

L'hydroxylation du phénol sur des mésoporeux dopés au titane [152,153], l'oxydation des alcanes [161].

La réaction de déshydrogénation du propane avec CO_2 qui a été testée sur les mésoporeux dopés au chrome par Michorczyk et al.[159]. Les résultats obtenus montrent une activité catalytique importante et une bonne sélectivité en propène.

L'oxydation du méthanol sur les matériaux mésoporeux dopés au vanadium donne une bonne activité et sélectivité en formaldéhyde. [156,157].

L'oxydation du phénol a été effectuée sur des mésoporeux dopées au Fer [160].qui donnent une activité remarquable.

Les matériaux siliciques mésoporeux modifiés par les métaux de transition sont aussi des catalyseurs de choix dans l'oxydation des composés organiques volatils [162-164].

I.12.4. Supports catalytiques

Les propriétés structurales et texturales des silices mésoporeuses leurs permettent d'être des supports de catalyseurs. En effet, leur grande surface spécifique couplée aux nombreux groupes actifs (silanols) qui permettent de les fonctionnaliser et donc de faire apparaître différentes propriétés catalytiques suivant le greffon utilisé : des métaux nobles, des complexes chiraux et groupements alkyles ayant des fonctions thiol, amine ou acide carboxylique). Par exemple, Les MCM-41 sont utilisés dans l'adsorption des enzymes [165], tels que le cytochrome et la trypsine et aussi des complexes heteropolyacides supportés sur la MCM-41 tels que l'acide 12-tungstophosphorique pour des réactions d'alkylation de l'isobutane avec 2-butène [166].

Ces matériaux sont aussi d'excellents candidats pour l'immobilisation de biomolécules [167-173] tels que les biodétecteurs [171,172], synthèse de peptide [173], l'immobilisation de l'enzyme trypsine (une enzyme qui a pour rôle de digérer les protéines) au sein de SBA-15 fonctionnalisées par des groupements alkyles ayant des fonctions thiol, amine ou acide carboxylique [167].

Les SBA-15 peuvent accueillir de l'oxyde de vanadium afin de catalyser la réaction de déshydrogénation oxydante du propane [174], le palladium dans la combustion du méthane [175] ou le nickel pour l'hydrodéchlorination sélective du 1,1,2-trichloroéthane, qui est très toxique pour l'environnement, en chlorure de vinyle [176].

I.12.5. Adsorption

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

Chapitre I : Revue Bibliographique

L'adsorption du mercure a été étudiée sur MCM-41 greffé par le 2-(3-(2-aminoéthylthio) propylthio) éthanamine a également été étudiée. et a montré une capacité d'adsorption élevée au mercure [177].

Les MCM-41 fonctionnalisés par différents groupements aminopropyl, présentent une bonne capacité à adsorber le nickel et le cuivre [178].

Benhamou et al [179] ont étudié la MCM-41 et la MCM-48 fonctionnalisées par trois groupements amine (hexadécylamine, dodécylamine et diméthyl dodécylamine) pour l'adsorption de l'arséniate et du chromate.

Feng et al. ont quant à eux fonctionnalisé la surface des pores de la silice mésoporeuse par des groupes thiols. Ce type de matériau peut ensuite être efficace pour capter des métaux lourds nuisibles pour l'environnement comme le mercure [180].

Boukoussa et al [181] ont testé l'adsorption du colorant jaune (YD) sur des matériaux mésoporeux Al-MCM-41 calciné et non calciné. Ils ont trouvé que l'Al-MCM-41 non calciné présente la plus forte capacité adsorption avec un taux d'adsorption d'environ 92%.

La fixation des différents cations métalliques M : (Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) sur les matériaux mésoporeux modifiés par une amine à longue chaîne carbonée le N-N diméthylamine (DMDA) pour augmenter le diamètre et le volume des pores 'N-N-MCM-41 et NN-MCM-48). L'adsorption de l'arsenic sur ces matériaux a montré que M-(N-N-MCM-48) présente une capacité d'adsorption supérieure à celle de M (N-N-MCM-41) [182].

Des matériaux de type MCM-41, MCM-48 et SBA-15 fonctionnalisés par des ions ammonium se sont révélés de très bons adsorbants pour les phosphates et les nitrates [183].

Les SBA-15 ont été largement utilisées comme adsorbants pour l'élimination de COV (Composé Organique Volatil) comme le benzène et le toluène [184].

I.13. Références bibliographiques

- [1] L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt, *Pure. Appl. Chem.*, **2001**, 73, 381.
- [2] F. Lebiau, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2003**, 58, 15-72.
- [3] T. Yanasigawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, 63, 988.
- [4] J.S. Beck, *Brevet USA N° 5057296*, **1991**.
- [5] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10834.
- [6] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, *Nature*, **1992**, 359, 710-718.
- [7] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, *Brevet USA N° 5102643*, *Chem. Abstr.*, **1992**, 117, 72621.
- [8] Q. Huo, D. Margolese, U. Ciesla, J. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature*, **1994**, 368, 317.
- [9] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schüth, G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 1176.
- [10] Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 1147.
- [11] P. T. Tanev, T. J. Pinnavia, *Science*, **1995**, 267, 865.
- [12] S. A. Bagshaw, T. J. Pinnavia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, 35, 1102.
- [13] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science*, **1998**, 279, 548.
- [14] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 6024.
- [15] J. L. Blin, A. Leonard, and B. L. Su, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3542.
- [16] C. Yu, Y. Yu, and D. Zhao, *Chem. Commun.*, **2000**, 575.
- [17] R. Ryoo, J. M. Kim, C. H. Ko, and C. H. Shin, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 17718.
- [18] S.A. El Safty, T. Hanaoka, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 2892.
- [19] P. Schmidt-Winkel, W.W. Lukens, D.Y. Zhao, P.D. Yang, B.F. Schmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 254.
- [20] J. C. Jansen, Z. Shan, L. Marchese, W. Zhou, N. von der Puil, T. Maschmeyer, *Chem. Commun.*, **2001**, 713.
- [21] S. Inagaki, S. Grun; Y. Fukushima, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 9611.
- [22] J.C. Vartuli, K.D. Schmitt, C.T. Kresge, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, S.B. McCullen, S.D. Hellring, J.S. Beck, J.L. Schlenker and et al., *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 2317.
- [23] D. Antonelli, J. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 2014.
- [24] M. Kruk, M. Jaroniec, C. Ko, R. Ryoo, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 1961.
- [25] Galo J. de A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 4093.
- [26] D.F. Evans, H. Wennerström, *The Colloidal Domain Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet*, Eds., VCH Publishers: Weinheim, Germany, **1994**.
- [27] J. N. Israëlvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, *J. Chem. Soc., Faraday Transactions 2*, **1976**, 72, 1525.
- [28] J. Israëlvili, *Intermolecular and Surface Forces*. 2nd edition ed., Academic Press: **1992**.
- [29] N. Raman, M. Anderson, C. Brinker, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 1682.
- [30] G. Wanka, H. Hoffmann, W. Ulbricht, *Macromolecules*, **1994**, 27, 4145.
- [31] P. Alexandridis, T.A. Hatton, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **1995**, 96, 1.
- [32] T. Yu, H. Zhang, X. W. Yan, Z. X. Chen, X. D. Zou, P. Oleynikov, D. Y. Zhao, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 21467.
- [33] G. Øye, J. Sjöblom, M. Stoker, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **2001**, 89, 439.
- [34] Z. Johan, G.F. Maglione, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, **1972**, 95, 371..
- [35] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1993**, 680.
- [36] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *Studies Surf. Sci. Catal.*, **1994**, 84, 125.
- [37] S. Inagaki, A. Koiwai, N. Suzuki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1996**, 69, 1449.
- [38] C. Y. Chen, S. Q. Xiao, M. E. Davis, *Micropor. Mater.*, **1995**, 4, 1.
- [39] S. O'Brien, R.J. Francis, S.J. Price, D. O'Hare, S.M. Clark, N. Okazaki, K.J. Kuroda, *Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 2423.

- [40] C. Chen, H. Li, M. E. Davis, *Micropor.Mater.*, **1993**, 2, 17.
- [41] Y. Chen, S. L. Burkett, H. Li, Davis, M. E. *Micropor. Mesopor.Mater.*, **1993**, 2, 27.
- [42] J. C. Vartuli, C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, A. S. Chu, S. B. McCullen, I. D. Johnson, E. W. Sheppard, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 2070.
- [43] O. Regev, *Langmuir*, **1996**, 12, 4940.
- [44] Y. S. Lee, D. Surjadi, J. F. Rathman, *Langmuir*, **1996**, 12, 6202.
- [45] C. J. Glinka, J. M. Nico, G. D. Stucky, E. Ramli, D. Margolese, Q. Huo, J. B. Higgins, M. E. Leonowicz, *J. Porous Mater.*, **1996**, 3, 93.
- [46] M. Lindén, S. A. Schunk, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 821.
- [47] A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, L. Mollo, B. Fubini, M. F. Ottaviani, *J. Colloid. Interfac. Sci.*, **1998**, 201, 105.
- [48] C. Z. Yu, J. Fan, B. Z. Tian, D. Y. Zhao, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 889.
- [49] S. Ruthstein, V. Frydman, D. Goldfarb, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 9016.
- [50] S. Ruthstein, J. Schmidt, E. Kesselman, Y. Talmon, D. Goldfarb, *J. Am. Chem. Soc*, **2006**, 128, 3366.
- [51] V. L. Zholobenko, A. Y. Khodakov, M. Impéror-Clerc, D. Durand, I. Grillo, *Adv. Colloid. Interfac*, **2008**, 142, 67.
- [52] M. Mesa, L. Sierra, J. L. Guth, *Micropor. Mesopor.Mater*, **2007**, 102, 70.
- [53] M. Mesa, L. Sierra, J. L. Guth, *Micropor. Mesopor.Mater*, **2008**, 112, 338.
- [54] P. Kipkemboi, A. Fogden, V. Alfredsson, K. Flodstrom, *Langmuir*, **2001**, 17, 5398.
- [55] K. Flodstrom, V. Alfredsson, *Micropor. Mesopor.Mater.*, **2003**, 59, 167.
- [56] L. Sepulveda, J. Cortés, *J. Phy. Chem.*, **1985**, 89, 5322.
- [57] K. A. Koyano, T. Tatsumi, *Micropor.Mater.*, **1997**, 10, 259.
- [58] K. Cassiers, K. T. Linssen, M. Mathieu, M. Benjelloul, K. Schrijnemakers, P. VanDer Voort, P. Cool, E. F. Vansant, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 2317.
- [59] N. Igarashi, K. A. Koyano, Y. Tanaka, S. Nakata, K. Hashimoto, T. Tatsumi, *Micropor. Mesopor.Mater.*, **2003**, 59, 43.
- [60] R. Mokaya, W. Zongzhou, W. Jones, *Commun*, **1999**, 51.
- [61] J. L. Shen, Y. C. Lee, Y. L. Liu, C. C. Yu, P. W. Cheng, C. F. Cheng, *Micropor. Mesopor*, **2003**, 64, 135.
- [62] C. T. Kresge : Patent U.S., **1992**, 510, 2643.
- [63] S. Namba et A. Mochizuki, *Res. Chem. Int.*, **1998**, 24, 561.
- [64] D. G. Choi et S. -M. Yang, *J. Colloid. Interfac. Sci.*, **2003**, 261, 127.
- [65] A. Corma, Q. Kan, M. T. Navarro, J. Perez et F. Rey, *Chem. Mater*, **1997**, 9, 2123.
- [66] C. Cheng, F. Zhou et W. Klinowski, *J. Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 263, 247.
- [67] M. Sayari, M. Kruk et M. Jaroniec, *J. Phy. Chem.*, **1999**, 103, 4590.
- [68] A. Galarneau, H. Cambon, F. D. Renzo, F. Fajula, *Langmuir*, **2001**, 17, 8328.
- [69] A. Galarneau, F. D. Renzo, R. Ryoo, M. Choi and F. Fajula, *New. J. Chem.*, **2003**, 2, 73.
- [70] T. Yamada, H. Zhou, K. Asai and I. Honma, *Mater. Lett.*, **2002**, 56, 93.
- [71] S. Inagaki, Y. Fukushima, A. Okada, T. Kurauchi, K. Kuroda, C. Kato, *Conference*, **1992**, 305.
- [72] S. Inagaki, Y. Yamada, Y. Fukushima, in *Progress in Zeolite and Microporous Materials*, **1997**, 109.
- [73] Y. Li, W. Zhang, L. Zhang, Q. Yang, Z. Wei, Z. Feng, C. Li, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 9739.
- [74] K. M. Parida, Dharitri Rath, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2009**, 310, 100.
- [75] Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 56.
- [76] Y. H. Yue, A. Gedeon, J. L. Bonardet, N. Melosh, J. B. D'Espinoze, J. Fraissard, *Chem. Commun.*, **1999**, 1967.
- [77] G. Fu, C. A. Fyfe, W. Schweiger, G. T. Kokotailo, *Chem. Ind. Engl.*, **1995**, 34, 1499.
- [78] M. Gómez-Cazalilla, J. M. Mérida-Robles, A. Gurbani, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *J. Solid State Chem.*, **2007**, 180, 1130.
- [79] L. C. Guan, H. Nur, S. Endud, *J. Phy. Sci.*, **2006**, 17, 65.
- [80] H. Homdon, S. Endud, H. He, M. Nazlanmohmuhih, J. Klinowski, *J. Chem. Soc.*, **1996**, 92, 2311.
- [81] R. Schmidt, H. Junggreen, M. Stocker, *Chem. Commun*, **1996**, 875.
- [82] K. Wang, Y. Lin, M. A. Morrisa, J. D. Holmes, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 4051.
- [83] R. Mokaya, W. Jones, *Chem. Commun*, **1998**, 1839.

- [84] M. Chatterjee, et al., *Catalysis Letters*, **1998**, 52, 21.
- [85] R. Mokaya, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 8279.
- [86] M.L. Occelli, S. Biz, A. Auroux, G.J. Ray, *Micropor. Mesopor. Mol.*, **1998**, 26, 193.
- [87] R.B. Borade, A. Clearfield, *Catal. Lett.*, **1995**, 31, 267.
- [88] S.K. Badamali, A. Sakthivel, P. Selvam, *Catal. Today*, **2000**, 63, 291.
- [89] O. Collart, P. Cool, P. Van Der Voort, V. Meynen, E.F. Vansant, K. Houthoofd, P.J. Grobet, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 13905.
- [90] Y. H. Yue, A. Gédéon, J.L. Bonardet, J. B. d'Espinose, N. Melosh, J. Fraissard, *Studies - 13 - in surface Science and Catalysis* 129, Elsevier Science, **2000**.
- [91] Q. Li, Z. Wu, B. Tu, S. S. Park, C. S. Ha, D. Zhao, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2010**, 135, 95.
- [92] M. Anderson, X.J. Klinowski, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1986**, 82, 1449.
- [93] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *J. Colloid. Interfac. Sci.*, **1996**, 180, 623.
- [94] J. Pires, M. Pinto, J. Estella, J. C. Echeverria, *J. Colloid. Interfac. Sci.*, **2008**, 317, 206.
- [95] K. Zhang, R. P. Lively, J. D. Noel, M. E. Dose, B. A. M. Cool, R. R. Chance, W. J. Koros, *Langmuir*, **2012**, 28, 8664.
- [96] M. Thommes, S. Mitchell, J. Perez-Ramirez, *J. Phys. Chem.*, **2012**, 116, 18816.
- [97] S. K. Henninger, F. P. Schmidt, T. Nunez, M. H. Henning, *Adsorption*, **2005**, 11, 361.
- [98] G. Zhao, Z. Zhao, J. Wu, D. Ye, *J. Spectroscopy* **2014**:7 (Article ID 965037).
- [99] B.J. Braton, J. Dowgherty, G. Lockhart, J.W. White, *Royal Society of Chemistry, London*, **1997**, 668.
- [100] N. Ulagappan, C.N.R. Rao, *Chem. Commun.*, **1996**, 2759.
- [101] X. Dong, G.H. Liu, H. Xu, Z.Q. Gao, *In abstract of International Symposium on Zeolites and Microporous Crystal*, Tokyo, Japan, poster, **1997**, 155.
- [102] Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 1147.
- [103] A. Sayari; Y. Yang, M. Kruk; M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 3651.
- [104] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2000**, 35, 545.
- [105] B. Lefevre, A. Galameau, J. Iapichella, C. Petitto, F. Di Renzo, and F. Fajula, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 601.
- [106] M. Kruk, L. Cao, *Langmuir*, **2007**, 23, 7247.
- [107] I. Park, T. J. Pinnavaia, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2009**, 118, 239.
- [108] M. Lim, C. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 467.
- [109] F. Goettmann, D. Grosso, F. Mercier, F. Mathey, C. Sanchez, *Chem. Commun.*, **2004**, 10, 1240.
- [110] D. Brunel, A. Blanc, A. Galarneau, F. Fajula, *Catal. Today*, **2002**, 73, 139.
- [111] H. Fan, Y. Lu, A. Stump, S. Reed, T. Baer, R. Schunk, V. Perez-Luna, G. Lopez, C. Brinker, *Nature*, **2000**, 405, 56.
- [112] Q. Huo, D. Zhao, J. Feng, K. Weston, S. Buratto, G. Stucky, S. Schacht, F. Schüth, *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 974.
- [113] F. Marlow, M. McGehee, D. Zhao, B. Chmelka, G. Stucky, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 632.
- [114] T. Sano, K. Doi, H. Hagimoto, Z. Wang, T. Uozumi and K. Soga, *Chem. Commun.*, **1999**, 733.
- [115] L. Nicole, C. Boissière, D. Grosso, P. Hesemann, J. Moreau, C. Sanchez, *Chem. Commun.*, **2004**, 10, 2312.
- [116] M. M. Mekawy, A. Yamaguchi, S. A. El-Safty, T. Itoh, and N. Teramae, *J. Colloid. Interface Sci.*, **2011**, 355, 348.
- [117] J. L. Blin, C. Carteret, R. Bleta, and M. J. Stébé, *Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.*, **2010**, 357, 128.
- [118] N. Canilho, J. Jacoby, A. Pasc, C. Carteret, F. Dupire, M. J. Stébé, and J. L. Blin, *Colloids Surf. B. Biointerfaces*, **2013**, 112, 139.
- [119] J. Jacoby, A. Pasc, C. Carteret, F. Dupire, M. J. Stébé, V. Coupard, and J. L. Blin, *Process Biochem.*, **2013**, 48, 831.
- [120] M. Onaka, N.N. Hashimoto, Y. Kitabata, R. Yamasaki, *Appl. Catal. A: Gen*, **2003**, 241, 307.
- [121] J. H. Kim, M. Tanabe, M. Niwa, *Micropor. Mater.*, **1997**, 10, 85.
- [122] X.S. Zhao, M.G.Q. Lu, C. Song, *J. Mol. Catal. A.*, **2003**, 191, 67.
- [123] S.B. Pu, J.B. Kim, M. Seno, T. Inui, *Micropor. Mater.*, **1997**, 10, 25.
- [124] G. Kamalakar, S.J. Kulkarni, K.V. Raghavan, S. Unnikrishnan, A.B. Halgeri, *J. Mol. Catal. A*, **1999**, 149, 283.

- [125] R. Maheswari, K. Shanthi, T. Sivakumar, S. Narayanan, *Appl. Catal. A*, **2003**, 245, 221.
- [126] T. Krithiga, A. Vinu, K. Ariga, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, *J. Mol. Catal. A*, **2005**, 237, 238.
- [127] T. Selvam, M. Köstner, G. T. P. Mabande, W. Schwieger, N. Pfänder, R. Schlögl *J Porous Mater.*, **2007**, 14, 263.
- [128] M. Zimowska, A. Michalik-Zym, J. Poltowicz, M. Bazarnik, K. Bahranowski, E.M. Serwicka, *Catal.Today*, **2007**, 124, 55.
- [129] A. Vinu, B.M. Devassy, S.B. Halligudi, W. Bohlmann and M. Hartmann, *Appl.catal A: Gen.*, **2004**.
- [130] C. Ngamcharussrivichai, P. Wu and T. Tatsumi, *J. Catal*, **2004**, 227, 448.
- [131] L. Brahmi, T. Ali-Dahmane, R. Hamacha, S Hacini *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2016**, 423, 31.
- [132] X. G. Zhou, X. Q. Yu, J. S. Huang, S. G. Li, L. S. Li. C. M. Che., *Chem. Commun.* **1999**, 18, 1789.
- [133] J. H. Clark, A. J. Butterworth, S. J. Tavener, A. J. Teasdale, S. J. Barlow, T. W. Bastock, K. Martin, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **1997**, 68, 367.
- [134] B.RabindranJermy, A. Pandurangan, *Appl.Catal A. Gen.*, **2005**, 288, 25.
- [135] A. C. Carmo, L. K. C. de Souza, C. E. F. da Costa, E. Longo, G. N. da Rocha Filho *Fuel*, **2009**, 88, 461.
- [136] I. Jiménez-Morales, J. Santamaría-González, P. Maireles-Torres, A. Jiménez-López, *App Catal B Environ*, **2011**, 105, 199.
- [137] P. Lanzafame, D. M. Temi, S. Perathoner, G. Centi, A. Macario, A. Aloise, G. Giordano, *Catal.Today*, **2011**, 175, 435.
- [138] C. Liang, M. C. Wie, H. H. Tseng, E. C. Shu, *J. Chem. Eng.*, **2013**, 223, 785.
- [139] C. Gonzalez-Arellano, R. A. D. Arancon, R. Luque, *Green Chem.*, **2014**, 16, 4985.
- [140] W. M. Van Rhijn, D. E. De Vos, B. F. Sels, W. D. Bossaert, P. A. Jacobs, *Chem. Commun*, **1998**, 3, 317.
- [141] M. H. Lim, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 467.
- [142] N. M. Choudary, K. M. Lakshmi, P. Sreekanth, T. Bandopadhyay, F. Figueras, A. Tuel., *J. Mol. Catal. A:Chem.*, **1999**, 142, 361.
- [143] S. Jaenicke, G. K. Chuah, X. H. Lin, X. C. Hu, *Micropor.Mesopor.Mater.* **2000**, 35, 143.
- [144] K.R. Kloetstra, H. Van Bekkum, *J.Chem. Soc. Chem. Commun*, **1995**, 1005.
- [145] J. E. G. Mdoe, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Synlett.* **1998**, 6, 625.
- [146] A. Derrien, G. Renard, D. Brunel, *Stud. Surf.Sci. Catal.* **1998**, 117, 445.
- [147] Y. Kubota, Y. Nishizaki, H. Ikeya, M. Saeki, T. Hida, S. Kawazu, M. Yoshida, H. Fujii, Y. Sugi, *Micro. Meso.Mater.*, **2004**, 70, 135.
- [148] Y. Kubota, H. Ikeya, Y. Sugi, T. Yamada, T. Tatsumi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, 249, 181.
- [149] L. Martins, D. Cardoso, D. Zhao, S. Qiu, Y. Tang, C. Yu (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2007**, 165, 761.
- [150] L. Martins, W. Holderich, P. Hammer, D. Cardoso, *J. Catal*, **2010**, 271, 220.
- [151] B. Boukoussa, Z. Kibou, Z. Abid, R. Ouargli, N. Choukchou-Braham, D. Villemin, A. Bengueddach, R. Hamacha, *Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences*, **2017**, 72, 289.
- [152] G. Sankar, F. Rey, J. M. Thomas, G. N. Greaves, A. Corma, B. R. Dobson, J. Dent, *Chem. Commun*, **1994**, 2279.
- [153] A. Ungureanu, D. Trong On, E. Dumitriu, S. Kaliaguine, *App.Catal. A:Gen.*, **2003**, 254, 203.
- [154] M. Makhlouf, R. Hamacha, F. Villières, A. Bengueddach, *Matériaux & Techniques* 96 (4-5) **2008**, 173.
- [155] K.J. Chao, C. N. Wu, H. Chang, L. J. Lee, S. F. Hu, *J. Phys. Chem. B.*, **1997**, 101, 6341.
- [156] C. Hessa, Ian J. Drakec, James D. Hoefelmeyer, T. Don Tilleya, et Alex T. Bella, *Catal. Lett.*, **2005** 105, 1.
- [157] C. Hess, *Surf.Sci.*, **2006**, 600, 3695.
- [158] N. Ulagappan, C. N. R.Rao, *Chem. Commun*, **1996**, 1047.
- [159] P. Michorczyk et al. / *App.Catal.A: Gen.*, **2010**, 374, 142.
- [160] K. Lázár, G. Calleja, J. A. Melero, F. Martinez and R. Molina *154, Part A Eds.: I. M. C. E. van Steen and L. H. Callanan, Elsevier*, **2004**, 805.

- [161] L. Vankelecom, K. Vercruysse, N. Moens, R. Parton, J. S. Reddy, P. A. Jacobs, *Chem. Commun.*, **1997**, 137.
- [162] S.Todorova, V. Parvulescu, G. Kadinov, K.Tenchev, S.Somacescu, *icro.Meso.Mater.*, **2007**, 113, 22.
- [163] J.Li , X.Xu , Z.Hao , W.Zhao, *J.Porous.Mater.*, **2008**, 15, 163.
- [164] R.S.Araujo, D.C.S.Azevedo, E.Rodriguez-Castellon, A.Jimenez-Lopez, C.L.Cavalcante, *J.Mo. Catal.*, **2008**, 281, 154.
- [165] L. Frunza, H. Kosslick, H. Landmesser, E. Hoft et R. Fricke, *J. Mol. Catal. A:Chem.*, **1997**, 123, 179.
- [166] J. Filipe Diaz et K.J. Balkusjr, *J. Mol. Catal.Enzym.*, **1996**, 2, 115.
- [167] H. H.P. Yiu, P. A. Wright, N. P. Botting, *J. Mol. Catal. B-Enzym*, **2001**, 15, 81.
- [168] P. Villeneuve, J.M. Muderhwa, J. Graille, M. J. Haas, *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, **2000**, 9,113.
- [169] D. Moelans, P. Cool, J. Baeyens, E. F. Vansant, *Catal.Comm.*, **2005**, 6, 307.
- [170] H. H. P. Yiu, P. A. Wright, *J. Mater.Chem.*, **2005**, 15, 3690.
- [171] B. Liu, Y.Cao, D. Chen, J. Kong, J. Deng, *,Analy.Chim.Acta.* 2003, 478, 59.
- [172] K. Yasutaka, Y. Takato, K. Takashi, M. Kohsuke, Y. Hiromi, *J. Phys.Chem B*, **2011**, 115, 10335.
- [173] T. Sasaki, T. Kajino, B. Li, H. Sugiyama, H. Takahashi, *App.Enviro. Microbio.*, **2001**, 67, 2208.
- [174] A. Dinse, S. Khennache, B. Frank, C. Hess, R. Herbert, S. Wrabetz, R. Schlogl, R. Schomacker, *J. Mol. Catal. A.Chem.*, **2009**,307, 43.
- [175] Y. Park, T. Kang, J. Lee, P. Kim, H. Kim, J. Yi, *Catal.Today*, **2004**, 97, 195.
- [176] F. Yin, S. Ji, P. Wu, F. Zhao, C. Li, *J. Catal*, **2008**, 257, 108.
- [177] M. Puanngam, F. Unob, *J. Hazard.Mater.*, **2008**, 154, 578.
- [178] M. Algarra, M. V. Jimenez, E. R. Castellon, A. J. Lopez, G. Raffin, J. J. Jimenez, *Chemosphere*, 2005, 59, 779.
- [179] A. Benhamou, J.P. Basly, M. Baudu, Z. Derriche, R. Hamacha, *J. colloid. interface sci.*, **2013**, 404, 135.
- [180] X. Feng, G. E. Fryxell, L. Q. Wang, A. Y. Kim, J. Liu, et K. M. Kemner, *Science*, **1997**, 276, 923.
- [181] B. Boukoussa, R. Hamacha, A. Morsli, A. Bengueddach, *Arabian J. Chem.*, 2017, 10, 2160.
- [182] H. Yoshitake, T. Yokoi, T. Tatsumi, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 1713.
- [183] R. Saad, S. Hammoudi, K. Belkacemi, *J. Porous.Mater.*, **2008**, 15, 315.
- [184] K. Kosuge, S. Kubo, N. Kikukawa, M. Takemori, *Langmuir*, **2007**, 23, 3095.

Chapitre II

Méthodes de Synthèses et Techniques Expérimentales

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons reporté, les protocoles expérimentaux utilisés dans le cas des synthèses des matériaux mésoporeux purement siliciques et incorporés par l'aluminium (FSM-16, MCM-41, MCM-48 et SBA-15).

L'arrangement de nos matériaux à l'échelle du nanomètre, la taille de leurs pores, l'épaisseur de leurs murs et autres propriétés physico-chimiques ont été caractérisés par différentes techniques.

II.2. Préparation des échantillons

II.2.1. Synthèse de Si-FSM-16 et Al-FSM-16

La Si-FSM-16 et Al-FSM-16 sont synthétisées à partir de la Si-kanémite comme source de silice et Al-kanémite comme source aluminosilicatée.

II.2.1.1. Synthèse de Si-Kanémite et Al-Kanémite

II.2.1.1.1. Réactifs utilisés

La synthèse de la Si-Kanémite et Al-Kanémite nécessite des produits de départ très réactifs :

- ❖ Source de silice :
 - Silicate de sodium (3SiO_2 , Na_2O , $3\text{H}_2\text{O}$, PROLABO)
- ❖ Source d'aluminium :
 - Aluminate de sodium (54% Al_2O_3 ; 41% Na_2O ; 5% H_2O , Aldrich).
 - Hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$ ALDRICH)
 - Isopropoxyde d'aluminium ($\text{C}_9\text{H}_{21}\text{AlO}_3$, ACROS ORGANICS)
 - Sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $18\text{H}_2\text{O}$, ALDRICH)
- ❖ Source basique : Hydroxyde de sodium (NaOH , 98%,PROLABO)
- ❖ Solvant: Eau déminéralisée.

II.2.1.1.2. Procédé de synthèse de Si-Kanémite et Al-Kanémite

La composition molaire de kanémite est : 2 SiO_2 , $1 \text{ Na}_2\text{O}$, $3 \text{ H}_2\text{O}$.

La kanémite purement silicique est préparée à partir de silicate de sodium (3 SiO_2 , $1 \text{ Na}_2\text{O}$, $3 \text{ H}_2\text{O}$), on dissout une quantité de NaOH dans l'eau puis on ajoute une quantité de silicate de sodium. Ce mélange est mis sous agitation pendant 3 heures puis est séché à 100°C pendant 24 heures, après est calciné à 700°C pendant 6 heures. Le solide obtenu est dispersé dans l'eau sous agitation pendant 3 heures puis est filtré et séché à température ambiante.

Pour Al-kanemite, on utilise la même méthode de préparation seulement avant l'ajout de silicate de sodium on ajoute différentes sources d'aluminium tels que aluminat de sodium, hydroxyde d'aluminium, isopropoxyde d'aluminium et sulfate d'aluminium pour différents rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (10,25, 50, 75 et 100).

II.2.1.2. Réactifs utilisés

- ❖ Source de silice et d'aluminium : -Kanémite et Al-Kanémite
- ❖ Agent structurant : Cethyltriméthylammonium bromure (99%, Acros).
- ❖ Source acide : Acide chlorhydrique (HCl , 37%, ALDRICH)
- ❖ Solvant: Eau déminéralisée

II.2.1.3. Procédé de synthèse de Si-FSM-16 et Al-FSM-16

Les protocoles retenus sont ceux des équipes de Yanagisawa et Inagaki [1,2] qui consistent à disperser une quantité de kanémite (purement silicique ou aluminosilicate) dans l'eau pendant 3 heures puis on filtre, le solide obtenu est mis dans une solution de CTAB sous agitation à 70°C pendant 3 heures ($\text{pH} = 9,5-12,5$). On ajuste le pH à 8,5 avec une solution de HCl ($C=2\text{M}$) et on laisse le mélange sous agitation pendant 3 heures à 70°C . Après le refroidissement du mélange, le solide est filtré et séché à température ambiante puis calciné à 550°C pendant 6 heures. Le procédé de synthèse est présenté sur la **figure II.1**.

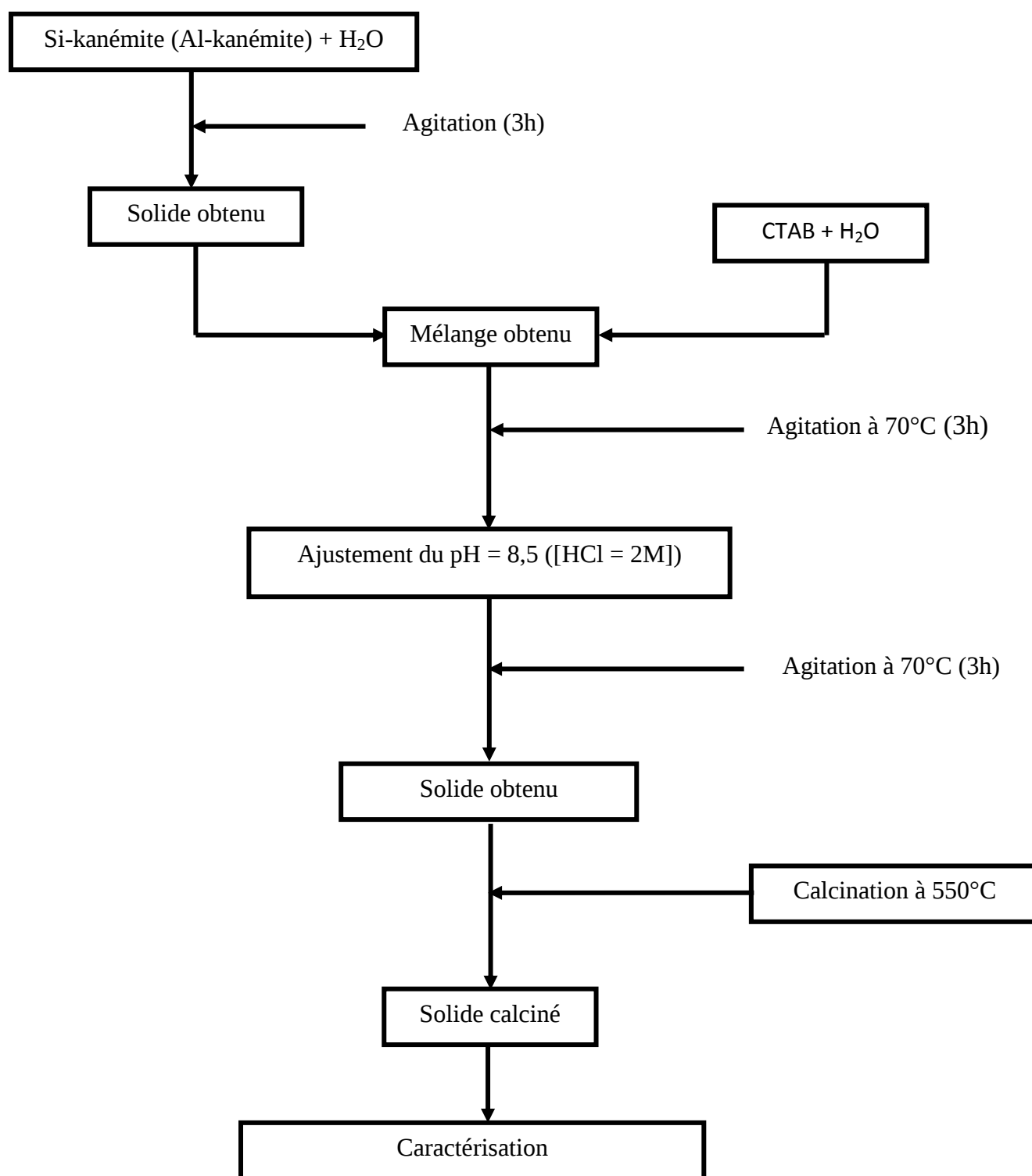


Figure II. 1 : Organigramme de synthèse de la Si-FSM-16 et Al-FSM-16.

II.2.2. Synthèse de Si-MCM-41, Al-MCM-41, Si-MCM-48 et Al-MCM-48.

Si-MCM-41, Al-MCM-41, Si-MCM-48 et Al-MCM-48 ont été synthétisées respectivement à partir des compositions stœchiométriques suivantes :

1 SiO₂, 0.25 CTABr, 0.2 TMAOH, 40 H₂O

1 SiO₂, x Al₂O₃, 0.25 CTABr, 0.2 TMAOH, 40 H₂O

1 SiO₂, 0.65 CTABr, 0.5 NaOH, 60 H₂O

1 SiO₂, x Al₂O₃, 0.65 CTABr, 0.5 NaOH, 60 H₂O

II.2.2.1. Réactifs utilisés

❖ Sources de silice :

- Solution colloïdale (Ludox 40%, PROLABO) pour MCM-41.
- Tétraéthylorthosilicate (98%, Si(OC₂H₅)₄, ALDRICH) pour MCM-48.

❖ Source d'aluminium : les mêmes sources utilisées

❖ Agent structurant : Cethyltriméthylammonium bromure (99%, Acros)

❖ Source basique :

- Tétraméthylammonium, sous forme hydroxyde (TMAOH, 5H₂O, 97%, Aldrich) pour MCM-41
- Hydroxyde de sodium (NaOH, 98%,PROLABO) pour MCM-41

❖ Solvant: Eau déminéralisée

II.2.2.2. Procédé de synthèse de Si-MCM-41 et Si-MCM-48

Nous avons utilisé la méthode de cristallisation directe, décrite par R. Mokaya [3] pour Si-MCM-41 et par J.L. Shen [4] pour Si-MCM-48. On dissout la source basique dans l'eau déminéralisée, on ajoute lentement l'agent structurant CTAB sous agitation, puis on ajoute la source de silice. Le mélange réactionnel Si-MCM-41(Si-MCM-48) obtenu est homogénéisé sous agitation pendant 2 heures et porté ensuite à la température de cristallisation de 100°C pendant 2 jours. Le solide obtenu est filtré, lavé plusieurs fois à l'eau déminéralisée et séché à 100°C puis calciné à 550°C pendant 12 heures (*Figure II.2*).

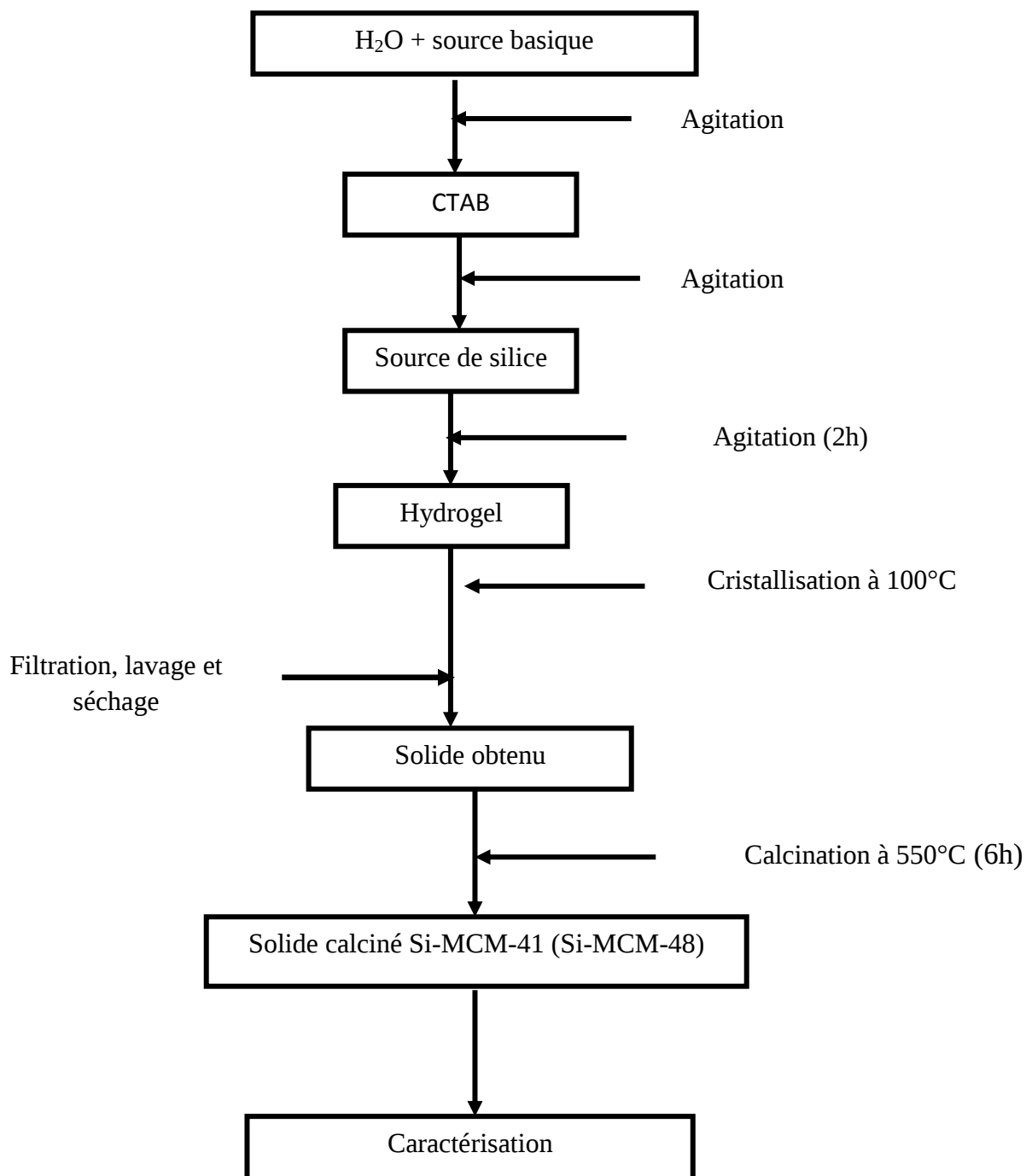


Figure II.2 : Organigramme de synthèse de la Si-MCM-41 et Si-MCM-48.

II.2.2.3. Procédé de synthèse de Al-MCM-41 et Al-MCM-48

Nous avons préparé trois solutions : la première en faisant dissoudre la source basique dans l'eau puis on ajoute la source d'aluminium (aluminat de sodium, hydroxyde d'aluminium, isopropyl d'aluminium et sulfate d'aluminium) sous agitation, la deuxième solution, on ajoute à l'eau le CTAB sous agitation et la troisième solution, on ajoute la source de silice dans l'eau sous agitation puis on verse simultanément et sous agitation les deux solutions la première et la deuxième dans la troisième solution. Les mélanges réactionnels Al-MCM-41(Pour la Al-MCM-48) obtenus sont homogénéisés sous agitation pendant 2 heures et portés ensuite à une température de cristallisation de 100°C pendant 3 jours. Les solides obtenus sont filtrés, lavés plusieurs fois à l'eau déminéralisée et séchés à 100°C puis calcinés à 550°C pendant 12 heures (*Figure II.3*).

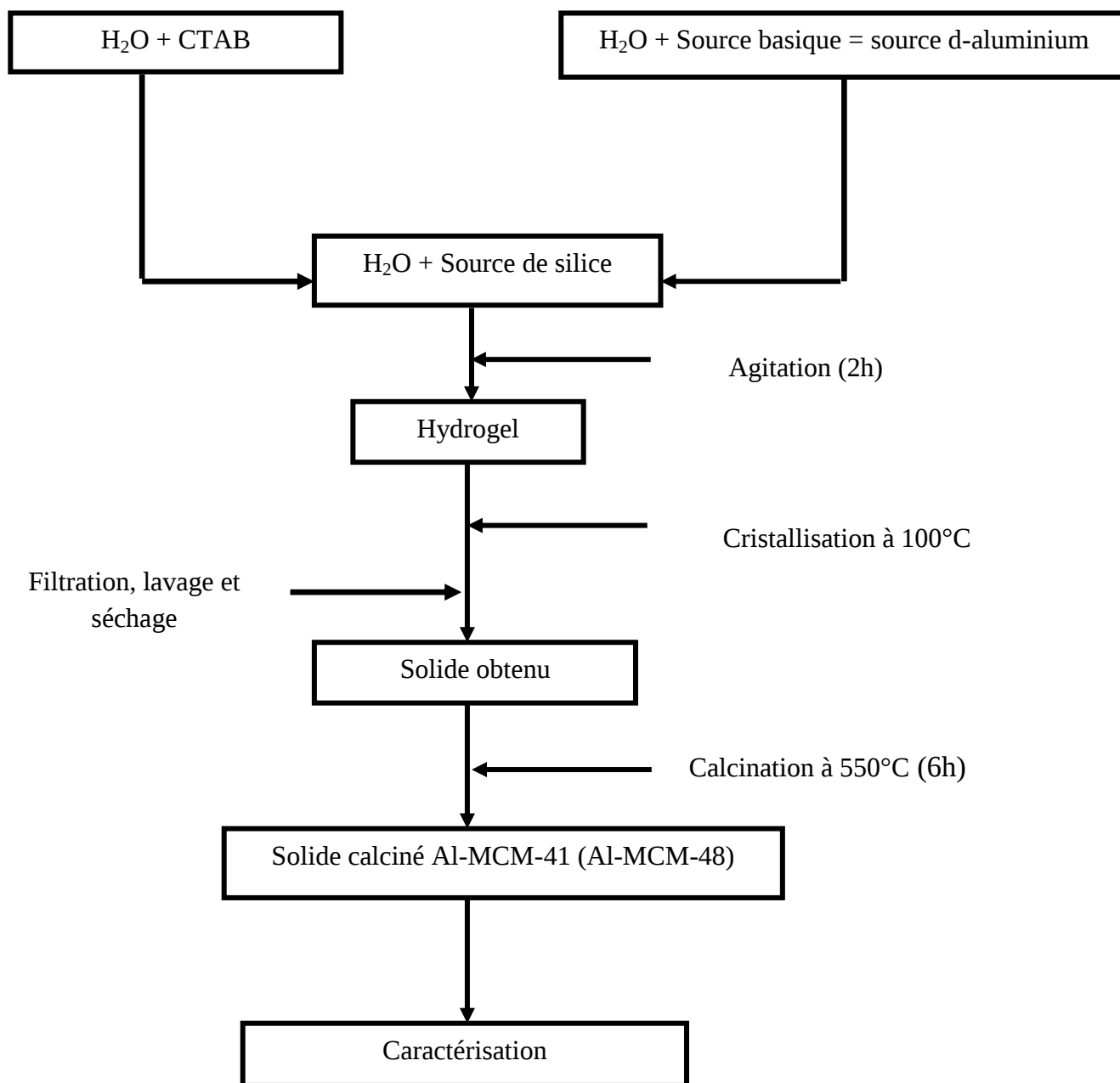


Figure II.3 : Organigramme de synthèse de Al-MCM-41 et Al-MCM-48

II.2.3. Synthèse de Si-SBA-15 et Al-SBA-15

Si-SBA-15 et Al-SBA-15 ont été synthétisés respectivement à partir des compositions stœchiométriques suivantes :

1 TEOS, 0,017 $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, 5,85HCl, 162,7 H_2O

1 TEOS, x Al_2O_3 , 0,017 $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, 5,85HCl, 162,7 H_2O

II.2.3.1. Réactifs utilisés

- ❖ Source de silice :
 - Tétraéthylorthosilicate (98%, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, ALDRICH)
- ❖ Source d'aluminium : les mêmes sources
- ❖ Agent structurant : Pluronic 123 [poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol)] $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_x$, $M_n=5800$, ALDRICH.
- ❖ Source acide : Acide chlorhydrique (HCl, 37%, ALDRICH)
- ❖ Solvant: Eau déminéralisée

II.2.3.2. Procédé de synthèse de Si-SBA-15

Selon Zhao et al [5,6], 2g du tribloc (Pluronic 123) dissout dans 15g de l'eau désionisée sont mis sous agitation à 40°C. On ajoute à cette solution 60g d'une solution de HCl (C=2M) puis on additionne 4,25g de TEOS. Ce mélange est homogénéisé sous agitation pendant 2 heures à 40°C puis est porté à la température de cristallisation 100°C pendant 2 jours, puis calciné à 550°C pendant 6 heures (**Figure II.4**).

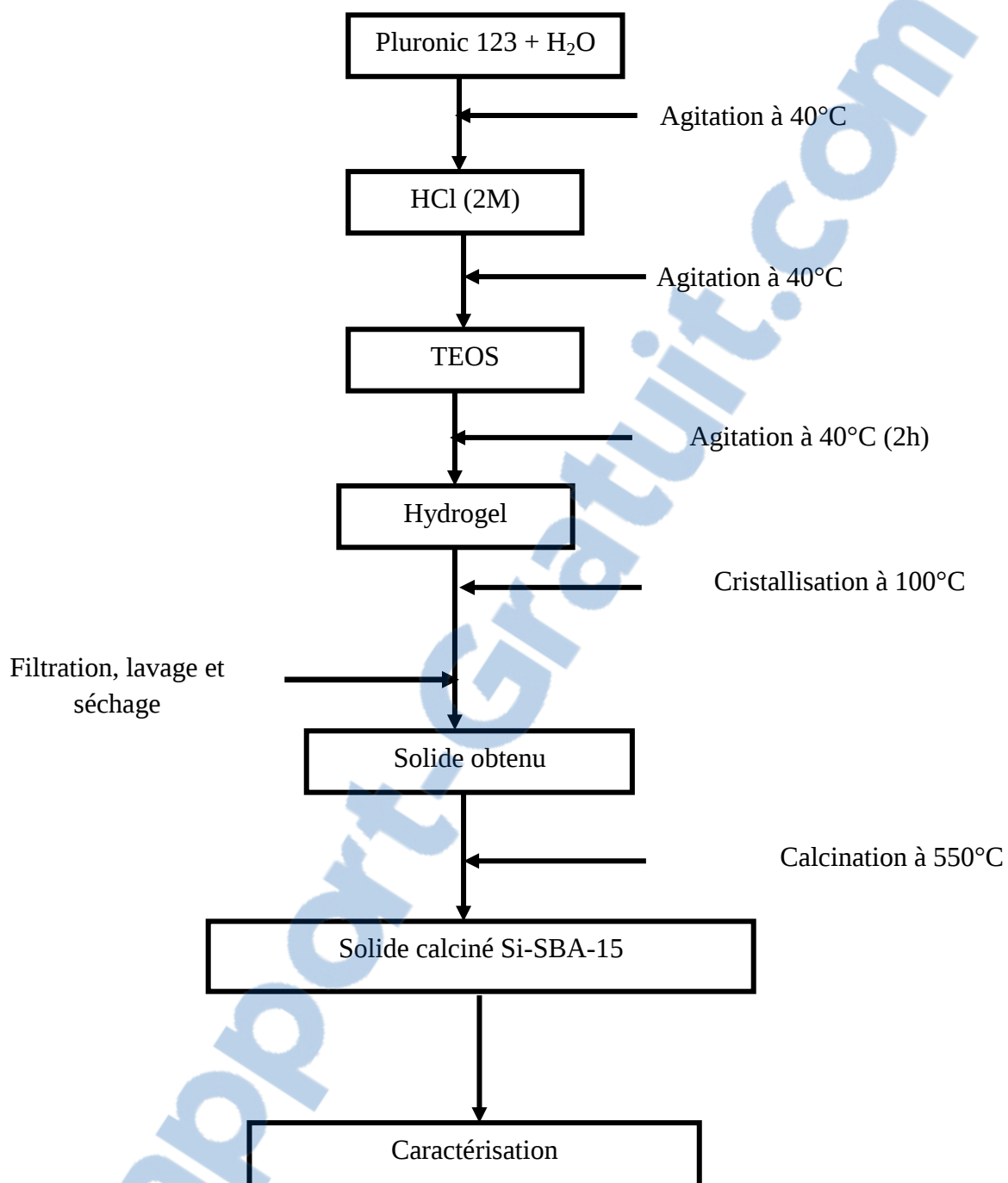


Figure II.4 : Organigramme de synthèse de la Si-SBA-15

II.2.3.3. Procédé de synthèse de Al-SBA-15

L'incorporation de l'Aluminium dans la SBA-15 a été réalisée par un procédé de post-synthèse [7]. Différentes quantités d'aluminium, correspondant à différents rapports $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 10,25, 50, 75, 100$), sont dissoutes dans 50 g d'eau désionisée suivis d'une agitation pendant 10 minutes, puis une quantité de Si-SBA-15 calcinée est ajoutée au mélange ci-dessus. Ce mélange est mis sous agitation à température ambiante pendant 20 heures, puis les solides obtenus sont filtrés, lavés, séchés et finalement calcinés à 550°C pendant 5 heures (*Figure II.5*).

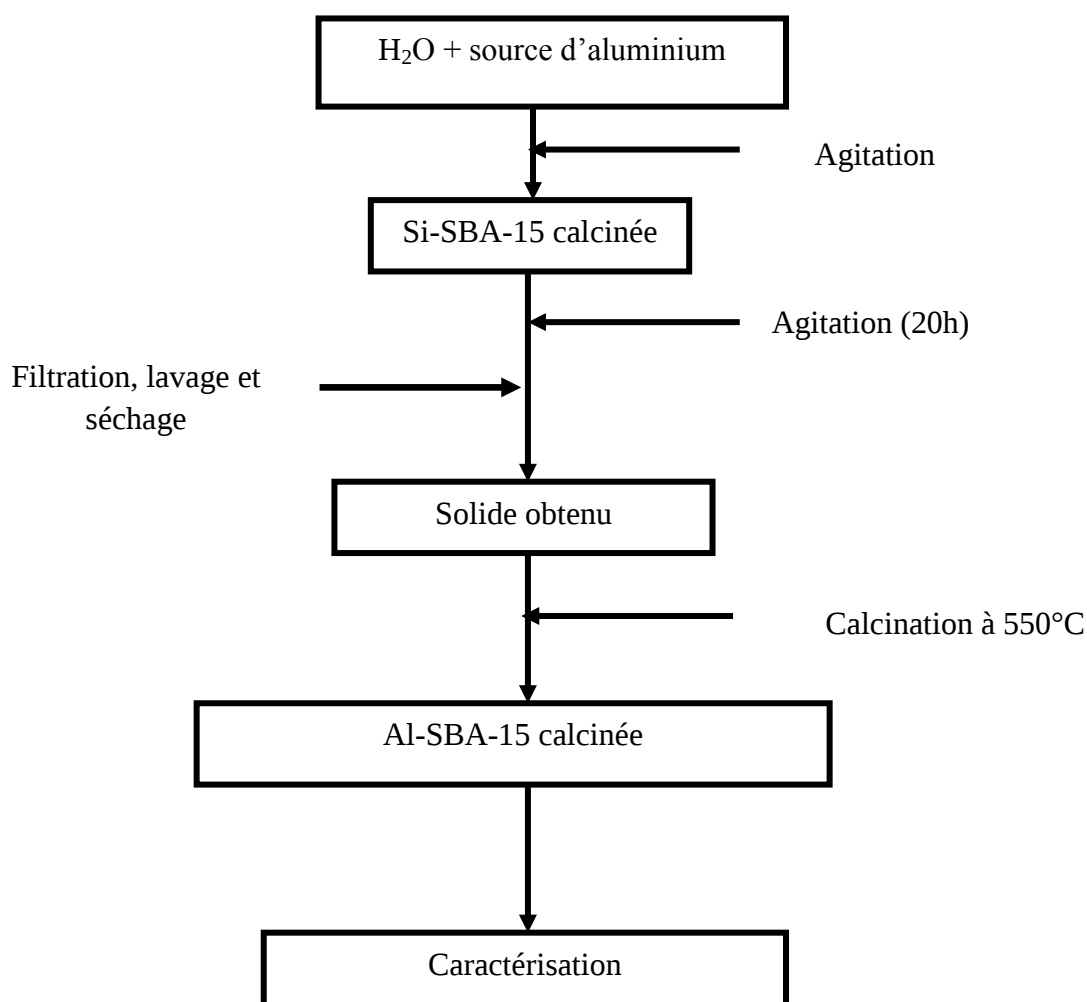


Figure II.5 : Organigramme de synthèse de Al-SBA-15.

II.3. Techniques de caractérisation des échantillons utilisés

II.3.1. Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse structurale très puissante. Traditionnellement, cette technique permet d'identifier des phases cristallines déjà connues et d'évaluer leur cristallinité, grâce aux bases de données constituées depuis plusieurs décennies ou résoudre des nouvelles structures cristallines. Dans le cas des matériaux mésoporeux, les parois sont amorphes qui ne donne donc aucune information aux grands angles (signal large entre $2\theta = 20$ et 40° caractéristique de la silice amorphe), mais ces matériaux mésoporeux présentent des arrangements réguliers et à longue distance des pores qui sont à l'origine des raies de diffraction aux petits angles 2θ . Ces raies permettent de remonter à la symétrie (cubique, hexagonale, etc.) et éventuellement au groupe d'espace.

Cette technique de diffraction des rayons X non destructive pour l'échantillon est basée sur la diffraction d'un faisceau mono-chromatique de rayons X par les plans réticulaires dans un solide ordonné (**Figure II.6**). La loi de Bragg établit que l'on peut relier une distance inter-réticulaire à l'angle d'incidence du faisceau, selon l'équation :

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

d : représente la distance entre deux plans réticulaires indexés dans le système de Miller (hkl)

θ : demi-angle de diffraction (moitié de l'angle faisceau incident – faisceau diffracté)

n : ordre de diffraction (nombre entier)

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons

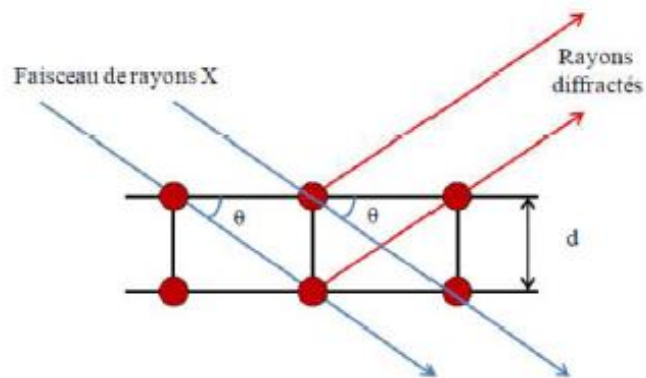


Figure II.6 : Schéma illustrant la loi de Bragg

A partir de cette formule de Bragg, d peut être calculée, ce qui conduit au paramètre de maille a_0 (distance entre les centres des pores) (Figure II.7).

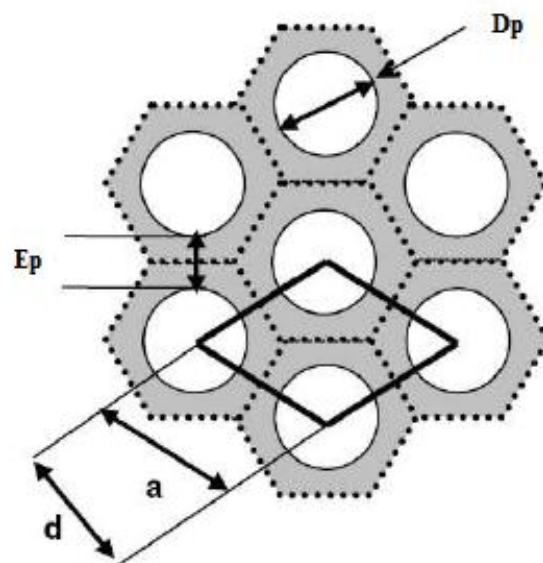


Figure II.7: Représentation schématique de l'arrangement hexagonal des canaux [8].

Chapitre II : Méthodes de Synthèses et Techniques Expérimentales

Les deux structures que nous allons caractériser dans ce travail sont la phase hexagonale et la phase cubique.

- Pour une symétrie hexagonale :

Les distances inter-réticulaires peuvent être mises en relation avec le paramètre de maille a_{hex} selon la formule :

$$d_{hkl} = \frac{a_{hex}}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk)}} \quad \text{(Equation II. 2)}$$

Le paramètre de maille a_{hex} peut donc être déduit de la distance inter-réticulaire d_{100} (correspondant à la raie la plus intense) par la relation :

$$a_{hex} = 2d_{100}/\sqrt{3} \quad \text{(Equation II. 3)}$$

- Pour une symétrie cubique :

Les distances inter-réticulaires peuvent être mises en relation avec le paramètre de maille a_{cub} selon la formule :

$$d_{hkl} = \frac{a_{cub}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{(Equation II.4)}$$

Le paramètre de maille a_{cub} peut donc être déduit de la distance inter-réticulaire d_{211} (correspondant à la raie la plus intense) par la relation :

$$a_{cub} = \sqrt{6} d_{211} \quad \text{(Equation II. 5)}$$

Le paramètre de maille (a_0) représente la somme du diamètre interne d'un pore et de l'épaisseur de la paroi silicatée. En lui soustrayant le diamètre interne du pore, mesuré par la technique d'adsorption-désorption d'azote (ci-après), on peut accéder à l'épaisseur de la paroi. Cette dernière donne des informations sur la stabilité thermique et la résistance du matériau préparé. Plus la paroi est épaisse, plus le matériau doit être stable thermiquement.

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un ensemble Bruker AX, Modèle D8, équipé d'une anticathode de cobalt ($\lambda = 1,788970 \text{ \AA}$), sous une tension de 35 kV et une intensité de 45 mA. Les échantillons sont finement broyés et placés sur un support plat. Les solides de type FSM-16, MCM-41 et MCM-48 ont été balayés de 1° à 10° (2θ). Les solides de type SBA-15 ont été analysés par un diffractomètre de type Bruker AXS D8 en utilisant une anticathode en Cuivre ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Ces solides de type SBA-15 ont été balayés de $0,6^\circ$ à 6° (2θ) avec un pas de $0,02$ degré avec un temps de comptage de 4 secondes par pas.

II.3.2. Analyse chimique

Les analyses chimiques permettent de connaître la composition du matériau. Ces analyses ont pour objet la quantification des différents éléments présents dans un échantillon, c'est-à-dire principalement le silicium et l'aluminium dans le cadre de ce travail. Ces éléments sont exprimés en pourcentage d'oxyde par rapport au poids de l'échantillon.

L'ensemble de ces analyses a été réalisé par spectroscopie Jobin-Yvon 70-P équipé d'un plasma ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy).

II.3.3 Manométrie d'adsorption d'azote

La manométrie d'adsorption/désorption d'azote est une technique très répandue pour la caractérisation des matériaux poreux, puisqu'elle permet d'accéder à la surface spécifique, au volume poreux, à la taille des pores ainsi qu'à leur distribution [9,10].

II.3.3.1. Principe de la manométrie d'adsorption d'azote.

Les calculs de volume poreux et de surface spécifique sont basés sur l'allure de l'isotherme d'adsorption d'azote : cette courbe représente l'ensemble des états d'équilibre entre la phase gazeuse et la phase adsorbée, pour des pressions comprises entre 0 et la pression de vapeur saturante de la substance adsorbable.

Les mesures de surface et volume spécifiques de matériaux poreux de même que la dimension des pores sont basées sur l'adsorption et la désorption d'azote à la surface et dans les pores de l'échantillon à basse température. Ce phénomène est appelé physisorption. Le tracé d'une isotherme d'adsorption nécessite de mesurer la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre de l'adsorbable gazeux. On obtient une isotherme d'adsorption en travaillant à pression croissante puis une isotherme de désorption en travaillant à pression

décroissante. L'adsorption d'azote est caractérisée par différentes isothermes classées selon six types de I à VI selon l'IUPAC (**Figure II.8**) [11]. Les isothermes de type I sont souvent obtenus pour des matériaux microporeux. Les isothermes de type II sont caractéristiques de matériaux non poreux, ou macroporeux. Les isothermes de type III et V sont plutôt rares (adsorption d'azote sur le polyéthylène par exemple). Ils sont obtenus lorsque les interactions adsorbant-adsorbant sont faibles. Le type IV est obtenu pour des matériaux mésoporeux dont les pores cylindriques ont une distribution de taille assez étroite, et dont la largeur de pore est régulière. Les isothermes de types VI sont caractéristiques d'une adsorption pas-à-pas de multicouches sur une surface non poreuse.

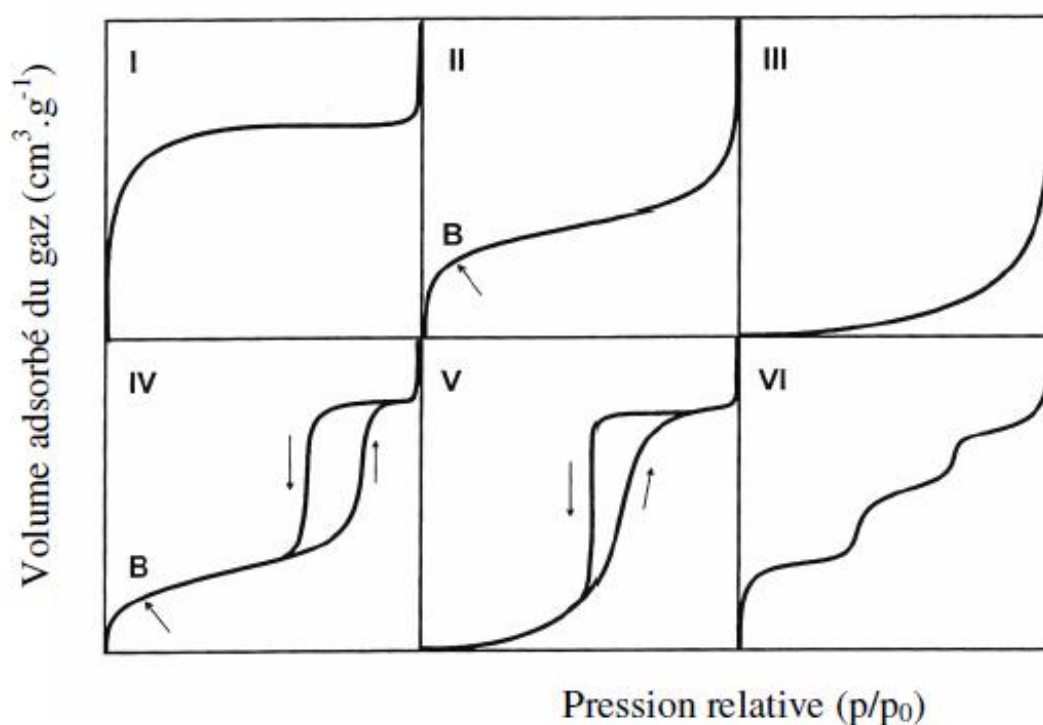


Figure II.8 : Différents types des isothermes par adsorption d'azote.

Dans ce travail, le type d'isotherme a été rencontré, l'isotherme de type IV qui est constituée de quatre parties (**Figure II.9**):

- La première partie représente la formation des monocouches sur les parois des pores caractérisée par une faible augmentation en volume adsorbé à des pressions relatives faibles.
- La deuxième partie correspond à la condensation capillaire dans les mésopores à des pressions relatives intermédiaires.

- La troisième partie correspond à l'adsorption sur la surface externe pour des pressions relatives élevées.
- Une boucle d'hystérésis lors de la désorption du gaz est observée sur l'isotherme due au fait que la désorption de l'azote condensée par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible (cet hystérésis est liée à la différence des mécanismes de vidage et de remplissage. En effet, le remplissage s'effectue couche par couche, tandis que le vidage se fait par le déplacement d'un ménisque d'azote liquide). Les différentes formes de la boucle d'hystérésis ont été schématisées et classées par l'IUPAC (**figure II.10**) [11].
 - L'hystérèse de type H1 correspond à des pores tubulaires de section quasi constante, ouverts aux deux extrémités.
 - Le type H2 est répandu et résulte d'une forme de pores dite en «bouteille à encre» (inkbottle) ou provient d'une porosité interconnectée constituée par des pores de formes et de tailles différentes.
 - Le type H3 est assez rare et correspond à des pores en fente de section non constante.
 - Le type H4 est lié à des pores en feuillets, qui gonflent lors de l'adsorption.

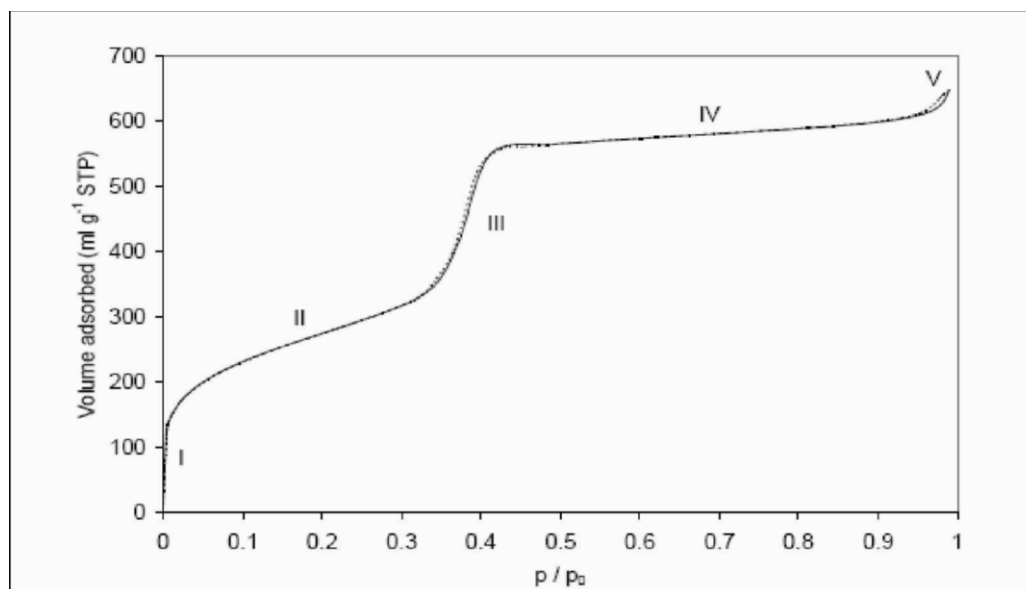


Figure II.9 : Isotherme d'adsorption - désorption d'un matériau mésoporeux.

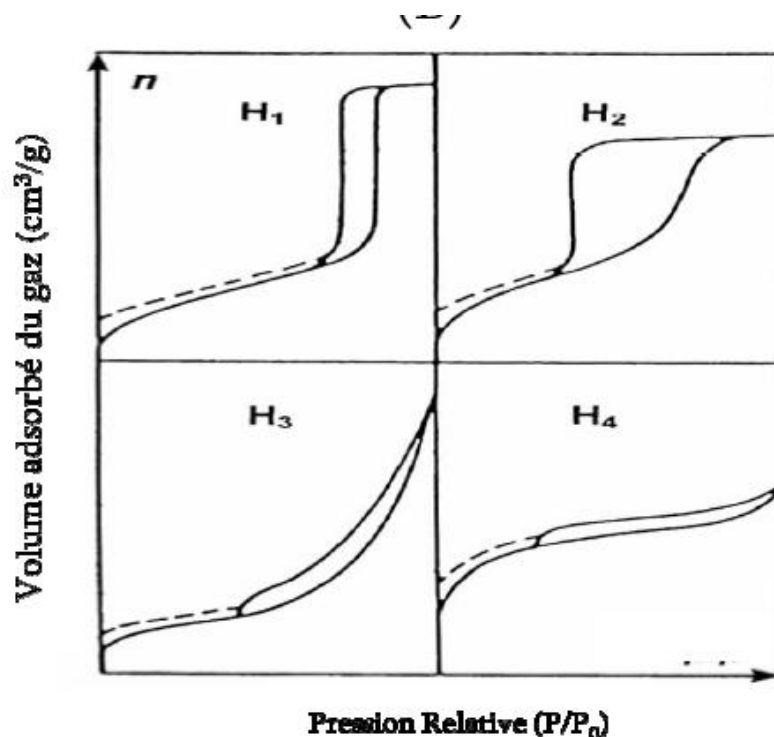


Figure II.10: Différents types de boucle d'hystérèse selon la classification de l'IUPAC [11].

L'appareillage utilisé est Quantachrome Autosorb-1MP. Les échantillons sont préalablement dégazés pendant une nuit à 300°C afin d'éliminer l'eau et le CO₂ physisorbé dans les pores des matériaux.

II.3.3.2. Calcul de la surface spécifique : la théorie BET

La surface spécifique des solides est déduite de l'isotherme d'adsorption en utilisant la méthode développée en 1938 par Brunauer, Emmett et Teller [12] qui repose sur l'équation de BET suivante [13]:

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V_{ads} \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{V_{mono} \times C} + \frac{C - 1}{V_{mono} \times C} \times \frac{P}{P_0} \quad \text{(Equation II.6)}$$

V_{ads} est le volume d'azote adsorbé à la pression P en cm³/g STP.

V_{mono} est le volume de la monocouche statistique d'azote adsorbée sur le solide en cm³/g STP.

C est une constante caractéristique des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Cette équation linéaire n'est applicable que pour le domaine de pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35 car l'hypothèse est faite qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées, ce qui n'est plus valable pour des pressions relatives plus élevées.

Le tracé de $P/P_0/V_{ads}(1-[P/P_0])$ en fonction de P/P_0 permet d'accéder à V_{mono} et C à partir de la pente $1/V_{mono}C$ et de l'ordonnée à l'origine $C - 1/V_m C$ puis à la S_{BET} . Dans le cas de l'azote, la formule de S_{BET} est exprimée par (équation II.7) :

$$S_{BET} (m^2 / g) = n.N.\sigma = V_{mono}.N.\sigma/V_{STP} = 4,35V_{mono} (cm^3/g) \quad \text{(Equation II.7)}$$

n : le nombre de moles de gaz contenues dans une monocouche, égal à V_{mono}/V_{STP}

N : le nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

σ : la surface occupée par une molécule d'azote adsorbée ($16,2 \text{ \AA}^2$) [14].

II.3.3.3. Calcul du volume poreux

Pour calculer le volume mésoporeux qui caractérise les matériaux à analyser, nous avons utilisé la méthode t de De Boer. Cette méthode consiste à établir une courbe donnant la quantité d'azote adsorbé en fonction de l'épaisseur de l'adsorbat, cette dernière est donnée par la relation proposée par KruK et al. [15,16] (Equation 8).

En se basant sur une isotherme d'adsorption de gel de silice macroporeux dans un intervalle de pression relative de 10^{-5} à 0,995:

$$t = \left(\frac{60.65}{0.03071 - \log \frac{P}{P_0}} \right)^{0.3968} \quad \text{Equation 8}$$

Le volume mésoporeux correspond à l'intersection de la tangente de la partie supérieure de la courbe avec l'axe des quantités adsorbées voir la **figure II.11**.

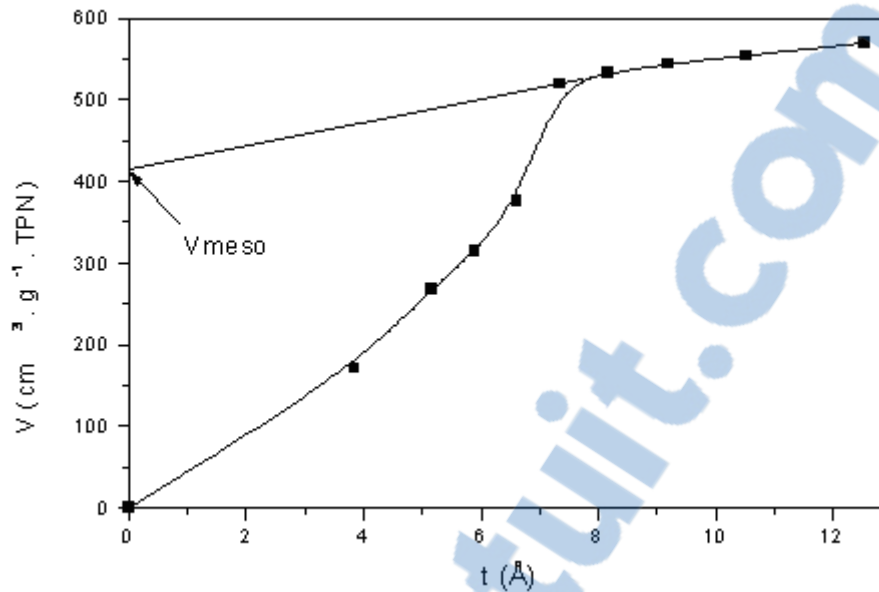


Figure II.11 : Courbe de t-plot.

II.3.3.4. Détermination de la distribution poreuse

- **Méthode géométrique**

Dans le cas des matériaux mésoporeux qui présentent un arrangement hexagonal de pores cylindriques uniformes, une formule géométrique pure est établie [15-18] pour déterminer la taille des pores (**Equation 9**):

$$D_p = C \cdot d_{100} \left(\frac{\rho \times V_{\text{mésop}}}{1 + \rho \times V_{\text{mésop}}} \right) \quad \text{Equation 9}$$

- D_p : diamètre des pores.
- $V_{\text{mésop}}$: Volume mésoporeux primaire.
- ρ : densité des parois des pores ($2.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour les matériaux siliciques [18, 19]).
- d_{100} : distance interréticulaire.
- C : constante qui dépend de la géométrie des pores, égale à 1,213 pour une géométrie cylindrique [20].

La détermination du diamètre des pores pour le système cubique [21,22] est calculée par la formule géométrique suivante (**Equation 10**) :

$$D_p = a/2 \left[1 - 0,648 \left(\frac{\rho \times V_{\text{mésop}}}{1 + \rho \times V_{\text{mésop}}} \right) \right] \quad \text{Equation 10}$$

Chapitre II : Méthodes de Synthèses et Techniques Expérimentales

La détermination du diamètre des pores peut être réalisée à l'aide de plusieurs méthodes. Parmi les méthodes utilisées, la méthode dite de BJH (Barett-Joyner-Halenda) [23] et la méthode DFT (Density Functional Theory) [24]. Ces deux méthodes révèlent les mêmes tendances générales avec cependant des grandeurs plus précises pour la dernière méthode.

- **Méthode BJH**

Cette méthode est fréquemment utilisée pour l'étude des matériaux mésoporeux. Elle est appliquée sur la courbe de désorption [23]. Cette méthode repose sur les hypothèses suivantes :

- la géométrie décrivant le pore est cylindrique.
- la quantité d'adsorbat en équilibre avec la phase gazeuse est liée à l'adsorbant par deux mécanismes :
- l'adsorption physique sur les murs des pores.
- la condensation capillaire (éq. de Kelvin)

- **Méthode DFT**

Cette méthode permet de calculer un ensemble d'isothermes d'adsorption de référence pour un ensemble de pores de tailles différentes. Ensuite, lors de la confrontation à une isotherme expérimentale, on va considérer que les pores se remplissent de façon indépendante les uns des autres. L'isotherme expérimentale correspond donc à une somme pondérée des isothermes individuelles de chaque type de pore présent dans la distribution poreuse.

Cette méthode nécessite de définir une configuration géométrique (pores cylindriques ou en forme de fente) ainsi qu'un potentiel d'interaction pour pouvoir construire une isotherme simulée la plus proche possible de l'isotherme réelle.

Pour notre calcul de la distribution poreuse, on s'est basé sur les branches d'adsorption d'azote gaz à 77 K et les équations donnant le rayon des pores et l'épaisseur de la couche adsorbée corrigée par Sayari et coll. [17] (**Equation 11**).

$$R(P/P_0) = 0,416 [\text{Log}(P/P_0)]^{-1} + t(P/P_0) + 0,3 \quad \text{Equation 11}$$

- $R (P/P_0)$: rayon des pores.
- $0.416(\log P/P_0)$: équation de Kelvin, qui tient compte de la condensation capillaire.
- 0,3 : terme correctif [16].

Si l'on admet que l'empilement compact de micelles enrobées forme des mésopores à section hexagonale [25], l'épaisseur des parois (E_p) vaut(**Equation 12**):

$$E_p = a_0 - D_p \quad \text{Equation 12}$$

- a_0 : unité de la maille.
- D_p : diamètre des pores.

Pour le système cubique de la MCM-48, la valeur de l'épaisseur des parois est estimée en utilisant la relation suivante [26,27] (**Equation 13**) :

$$E_p = (a_0 / \xi_0) - (D_p / 2) \quad \text{Equation 13}$$

Avec : $\xi_0 = 3,0912$

II.3.4. Microscopie électronique à Transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est transmis à travers un échantillon très mince. Les processus d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image. Dans notre cas, cette technique permet de visualiser l'arrangement des pores et d'estimer la taille des pores.

Le microscope utilisé est un Philips CM20 caractérisé par une tension d'accélération des électrons de 200 kV et équipé d'un système EDS (Energy dispersive system). Les échantillons à analyser doivent être préparés soigneusement. Il est préalablement broyé finement, puis dispersé dans l'éthanol par ultrasons. La suspension obtenue est ensuite déposée sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone (pour la conduction des électrons). C'est cette grille de cuivre qui sert de support pour introduire l'échantillon dans l'enceinte du microscope.

II.3.5. Adsorption-désorption de vapeurs d'eau

Les matériaux poreux, possédant une porosité dite ouverte, ont la propriété de fixer la vapeur d'eau contenue dans l'air ambiant. L'adsorption-désorption de vapeurs d'eau est une technique particulièrement adaptée à l'étude de l'interface solide-vapeur d'eau.

On distingue généralement trois zones dans les isothermes d'adsorption (**Figure II.12**) qui se différencient par les mécanismes de fixation de l'eau dans les pores.

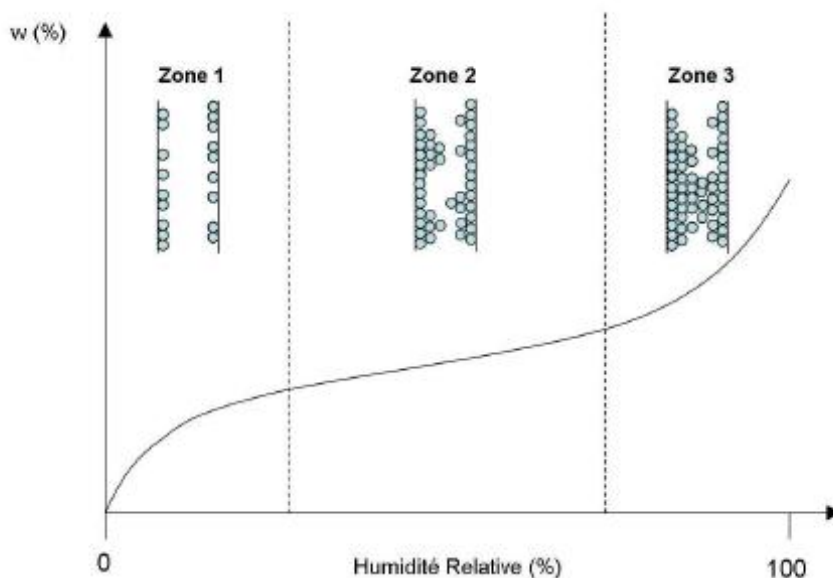


Figure II.12 : Représentation schématisée des différentes parties d'une isotherme d'adsorption de vapeur et des mécanismes de fixation d'eau associés

- Zone 1 : c'est le domaine de l'adsorption monomoléculaire, les molécules d'eau recouvrent la surface des pores en une seule couche. Elles sont liées au support par des forces d'attraction de type Van der Waals.
- Zone 2 : c'est le domaine de l'adsorption polymoléculaire, les molécules d'eau s'adsorbent sur la monocouche initiale,
- Zone 3 : c'est le domaine de la condensation capillaire, lorsque les couches polymoléculaires se rejoignent, un changement de phase se produit et l'eau se condense en formant des ponts liquides ou des ménisques capillaires. Lorsque l'humidité relative augmente encore, les pores se remplissent des plus fins au plus gros.

Entre l'isotherme d'adsorption et celui de désorption, il peut apparaître un phénomène d'hystérésis, c'est-à-dire que la teneur en eau du matériau observée en désorption pour une humidité relative donnée est supérieure à celle observée en adsorption.

Chapitre II : Méthodes de Synthèses et Techniques Expérimentales

Dans nos travaux, nous avons déterminé les isothermes d'adsorption et désorption de vapeur par la méthode de quasi-équilibre utilisée au LEM-GRESO qui permet de suivre en continu l'évolution de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative de vapeur d'eau. Elle est introduite dans l'enceinte contenant l'échantillon à flux constant et faible débit, par l'intermédiaire d'une microvanne ajustable. La pression de vapeur d'eau dans l'enceinte est mesurée à l'aide d'une jauge de Bourdon TEXAS. La prise de masse est mesurée à l'aide d'une microbalance à compensation électromagnétique MTB 10-8 SETARAM, sensible au microgramme. Durant la désorption, la source en vapeur d'eau est isolée et une pompe primaire assure un vide dynamique en aval de la microvanne. La pression et la masse de l'échantillon sont enregistrées en continu sur une table traçante. Une isotherme complète est réalisée en quatre à cinq jours. L'échantillon est préalablement dégazé à 120°C pendant 18 heures.

II.3.6. Zétamétrie

Le potentiel zêta (ζ) des particules des matériaux permet une estimation de la charge de surface portée par ceux-ci. Le zétamètre mesure le potentiel zêta de particules colloïdales en déterminant le taux auquel ces particules se déplacent dans un champ électrique connu.

Ces mesures du potentiel zêta des particules des matériaux synthétisés sont réalisées avec un appareil Zêtaporemeter III modèle Z3000 qui calcule la mobilité électrophorétique à partir de la vitesse de déplacement des particules dans le plan stationnaire d'une cellule en quartz de section rectangulaire, lors de l'application d'un champ électrique (de tension 80 V) traversant la cellule. Au niveau du plan stationnaire, le profil de vitesse n'est plus influencé par les phénomènes d'électro-osmose se produisant le long des bords de la cellule. La cellule de mesure se compose de deux réservoirs cylindriques reliés au capillaire en quartz calibré et étalonné. Deux électrodes sont placées dans les deux réservoirs cylindriques. L'analyse des trajectoires des particules est réalisée à l'aide d'un microscope optique, surmonté d'une caméra vidéo et muni d'un laser He-Ne dont le rayon (laser) traverse horizontalement le canal de la cellule. La diffusion du rayon laser par les particules les rend facilement visibles par la caméra. Ce dispositif est couplé à un ordinateur équipé d'un logiciel d'analyse d'images.

Les mesures du potentiel Zêta ont été réalisées à la température ambiante sur des suspensions agitées des matériaux, ces suspensions sont préparées par la dispersion dans des solutions de NaCl à $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$, puis environ 25ml de la suspension pour chaque mesure sont introduits dans la cellule. L'ajustement du pH se fait à l'aide des solutions de HCl ou de NaOH à 0,1N.

II.4. Références bibliographiques

- [1] T. Yanasigawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, Bull. Chem. Soc. Jpn., **1990**, 63, 988.
- [2] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, J. Chem. Soc. Chem. Commun, **1993**, 680.
- [3] R. Mokaya, W. Zongzhou et W. Jones, Chem. Commun, **1999**, 51.
- [4] J. L. Shen, Y. C. Lee, Y. L. Liu, C. C. Yu, P. W. Cheng, C. F. Cheng, Micropor. Mesopor. Mater., **2003**, 64, 135.
- [5] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, J Am Chem Soc, **1998**, 120, 6024.
- [6] D. Zhao, J. Sun, Q. Li, G. D. Stucky, Chem Mater, **2000**, 12, 275.
- [7] Z. Luan, M. Hartmann, D. Zhao, W. Zhou, L. Kevan, Chem Mater, **1999**, 11, 1621.
- [8] K. Szczodrowski, B. Prélôt, S. Lantenois, J. Zajac, M. Lindheimer, D. Jones, A. Julbe, A. V. D. Lee, Micropor. Mesopor. Mater., **2008**, 110, 111.
- [9] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J.D. F. Ramsay, K. S. W. King, K. K. Unger, Pure & Appl. Chem., **1994**, 66, 1739.
- [10] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol, **2003**, P 1 050 1.
- [11] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, Pure. Appl. Chem., **1985**, 57, 603.
- [12] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, J. Am. Soc., **1938**, 60, 309.
- [13] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Academic Press. San Diego., **1999**.
- [14] P. H. Emmet, S. Brunauer, J. Am. Chem. Soc., **1937**, 59, 1553.
- [15] M. Kruk, M. Jaroniec et A. Sayari, J. Phys.Chem.B., **1997**, 101, 583.
- [16] M. Kruk, M. Jaroniec et A. Sayari, Langmuir, **1997**, 13, 6267.
- [17] A. Sayari, P. Liu, M. Kruk et M. Jaroniec, Chem. Mater, **1997**, 9, 2499.
- [18] R.K. Iler, The Chemistry of Silica, Wily. New York, **1979**.
- [19] T. Dabadie, A. Ayrat, C. Guizard, L. Cot et P. Lacan, J. Mater Chem., **1996**, 6, 178.
- [20] J.S. Beck, J.C. Vartulie, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Smith, C.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Shephard, S.B. McCullen, J.B. Higgins et J.L. Shlenher, J. Amer. Chem. Soc., **1992**, 114, 10834.
- [21] P.I. Ravikovitch, A. Neimark, Langmuir, **2000**, 16, 2419.
- [22] K. Schumacher, P.I. Ravikovitch, A. Du Chesme, A. Neimark, K.K. Uger, Langmuir, **2000**, 16, 4648.
- [23] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, J. Am. Chem. Soc., **1951**, 73, 373.
- [24] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by powders & porous solids, Academic Press, **1999**.
- [25] V. Qlredsson, M. Kenng, A. Monnier, D. Strucky, K. K. Unger, F. Schenth, J. Chem, Soc. Chem. Commun, **1994**, 921.
- [26] P.I.Ravikovitch, A.V.Neimark., Langmuir, **2000**, 16, 2419.
- [27] K.Schumacker, P.I.Ravikovitch, A.D.Chense, A.V.Neimark, K.K.Unger., Langmuir, **2000**, 16, 4648.

Chapitre III

Synthèse et Caractérisation des Matériaux Mésoporeux

III.1. Introduction

Après la présentation des différents protocoles de synthèse, nous allons présenter la caractérisation par différentes techniques d'analyses des différents solides obtenus, en fonction des paramètres étudiés à savoir la nature de la source d'aluminium et l'effet du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

III.2. Synthèse de Si-FSM-16 et Al-FSM-16

III.2.1. Etude par diffraction de rayons X (DRX)

III.2.1.1. Si-FSM-16

Le diffractogramme de rayons X (DRX) des échantillons Si-FSM-16 (**Figure III.1**) montre la présence de pics aux faibles valeurs de 2θ , qu'on peut indexer avec les indices de Miller (100), (110), (200). La réflexion 100 provient de la répétition régulière de la distance entre deux plans réticulaires, les réflexions 110 et 200 témoignent d'un bon arrangement des canaux.

III.2.1.2. Al-FSM-16

La substitution isomorphique de l'atome de silicium par l'atome d'aluminium diminue l'ordre structural de FSM-16, comparé au matériau Si-FSM-16 purement silicique.

Les diffractogrammes de rayons-X des matériaux FSM-16 incorporés par différentes sources d'aluminium et pour différents rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont présentés sur la **figure III.1**. On y relève soit :

- la présence de trois pics distincts qui sont indexés avec les indices de Miller (100), (110), (200) sur la base d'une maille hexagonale (matériau avec le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 75$ pour l'aluminate de sodium comme source d'aluminium,...)
- l'absence des pics de faibles intensités 110 et 200, ce qui révèle un réseau désordonné de canaux,
- Pas de formation de la phase mésoporeuse (pour $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 50$).

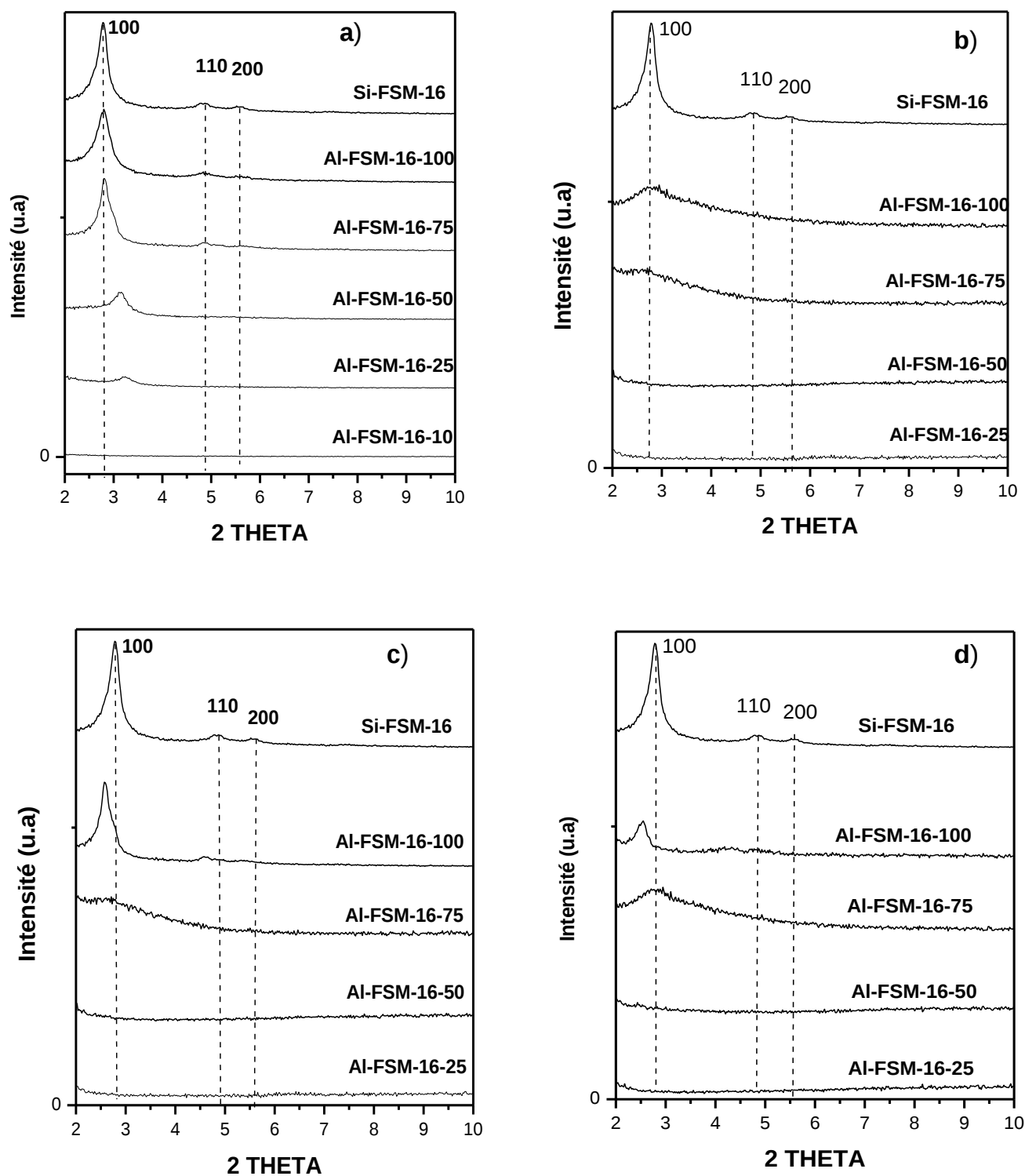


Figure III.1: Diffractogrammes de RX de Al-FSM-16 pour différents rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (calcinés) a) Aluminate de sodium, b) Isopropoxyde d'aluminium, c) Hydroxyde d'aluminium, d) Sulfate d'aluminium.

III.2.1.3. Discussion

D'après ces résultats, on remarque que l'augmentation de la teneur en aluminium provoque une diminution de l'intensité. La mésostructure de FSM-16 a été conservée jusqu'à $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ pour la source d'aluminate de sodium, ce qui est en accord avec les résultats rapportés par Zimowska et al [1]. Par contre pour les autres sources à des teneurs très importantes, la structure mésoporeuse n'est pas obtenue ou a été dégradée après la calcination qu'on effectue généralement après la synthèse pour dégager la porosité. L'explication qu'on peut donner à cette différence dans les propriétés structurales de ces matériaux préparés avec différentes sources d'aluminium, réside probablement dans la solubilité différente d'une source aluminique à l'autre dans le mélange basique, l'aluminate de sodium et l'hydroxyde d'aluminium sont solubles dans le milieu très basique mais le sulfate d'aluminium et l'isopropoxyde d'aluminium sont faiblement solubles en milieu basique. Il est raisonnable de considérer que l'espèce insoluble peut influencer la formation de la structure FSM-16 et contribuer à la perturbation des propriétés structurales. Ces résultats sont en accord avec ceux donnés dans la littérature [2-4].

Les résultats du calcul de paramètre de maille effectué pour la meilleure source (FSM-16) sont donnés dans le **tableau III. 1**.

Tableau III.1 : Résultats du paramètre de maille de la FSM-16 (obtenue avec l'aluminate comme source de silice).

Echantillon	d_{100}^a (Å)	a_0^b (Å)
Si-FSM-16	36,68	42,35
Al-FSM-16-100	36,51	42,16
Al-FSM-16-75	36,36	41,98
Al-FSM-16-50	32,57	37,61
^a : distance interréticulaire ^b : paramètre de maille		

III.2.2. Analyse chimique

Les données d'analyse chimique pour différents rapports molaires $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ de Al-FSM-16 avant et après la synthèse sont compilées dans le **Tableau III.2**.

Echantillon	$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3^a$	$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3^b$
Al-FSM-16-10	10	5,64
Al-FSM-16-25	25	12,90
Al-FSM-16-50	50	25,03
Al-FSM-16-75	75	34,61
Al-FSM-16-100	100	46,26
^a : $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ initiale		
^b : $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ après la synthèse		

Tableau III. 2 : Analyse chimique pour différents rapports molaires de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (obtenue avec l'aluminate comme source de silice).

Ces résultats ont confirmé l'incorporation de l'aluminium. La teneur en aluminium a augmenté par rapport au rapport initial de synthèse. Kao et al [5] ont expliqué cette augmentation à la perte d'une quantité de silice en milieu basique.

III.2.3. Etude par Manométrie d'adsorption d'azote à 77 K

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sur les FSM-16 sont de type IV selon la classification de l'IUPAC (**Figure.III.2**). L'étape de condensation capillaire n'est pas bien définie comme c'est le cas des autres matériaux mésoporeux synthétisés à partir de TEOS ou d'autres sources de silice non feuilletée. Rappelons que la FSM-16 se forme par transformation de silicates lamellaires en présence d'un tensioactif cationique. Par ailleurs, les isothermes de sorption ne sont pas superposables ce qui donne une boucle d'hystérésis de type H4 caractéristique de la présence de pores en fentes. La distribution des tailles de pores par la méthode DFT est illustrée sur la **Figure.III.3**.

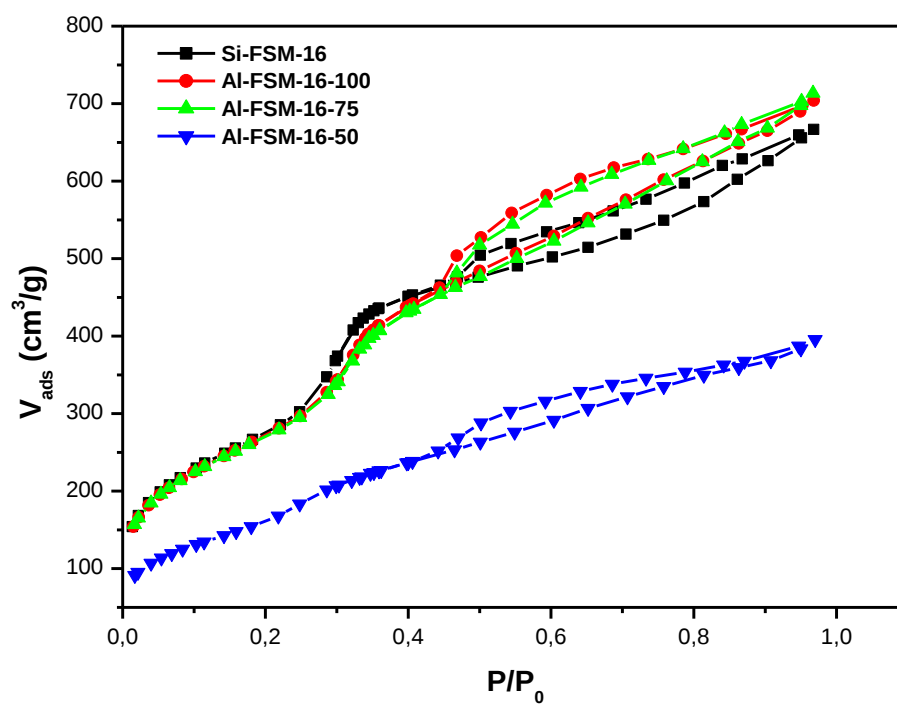


Figure III.2 : Isothermes d'adsorption-désorption des matériaux FSM-16.

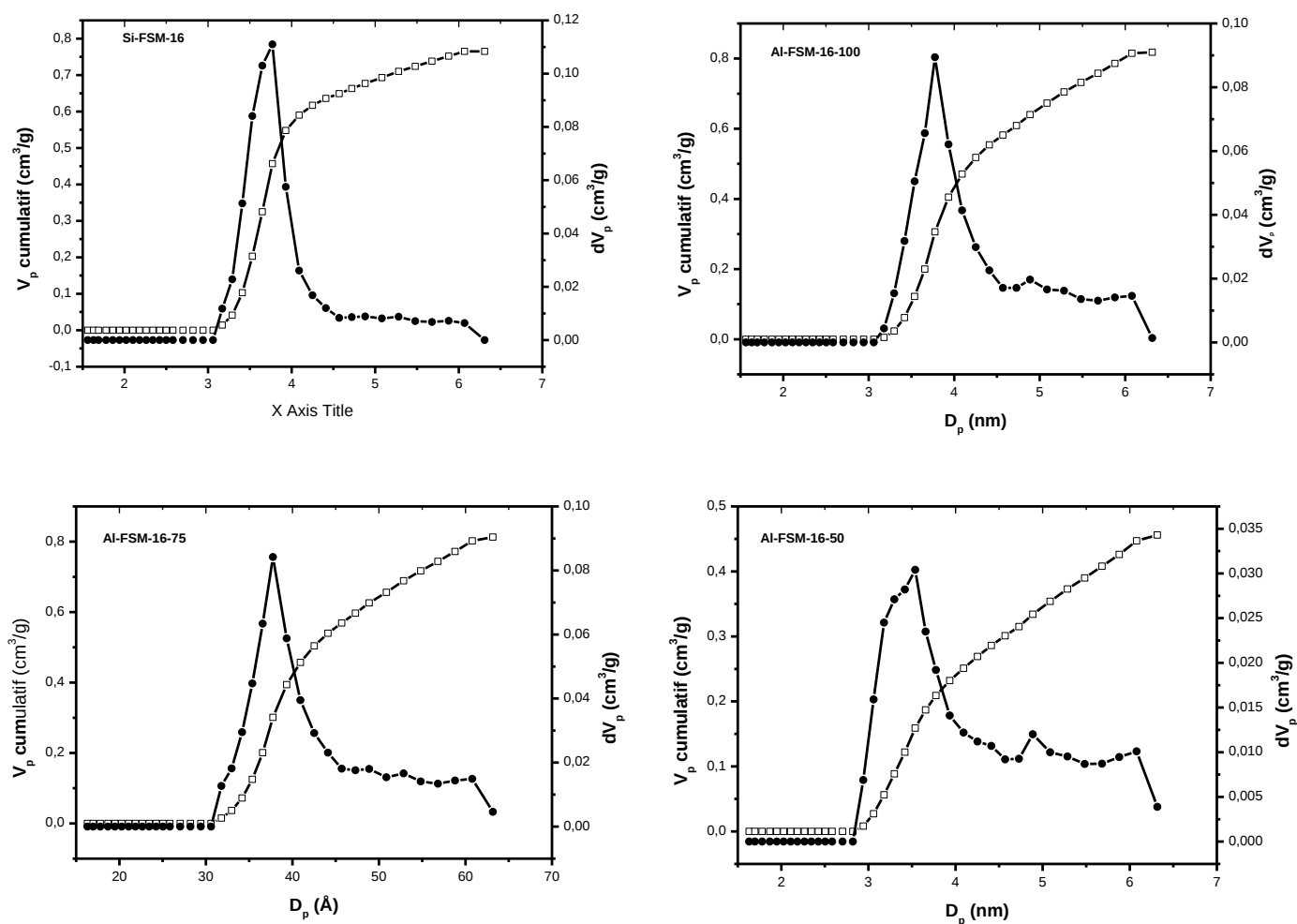


Figure III.3 : Courbes de distribution poreuse (méthode DFT) des matériaux FSM-16.

Les caractéristiques texturales des différents échantillons sont regroupées dans le **tableau III.3**. La surface spécifique (S_{BET}), le volume mésoporeux ($V_{\text{mésop}}$), le diamètre des pores (D_p) et l'épaisseur des parois (E_p) des matériaux préparés ont révélé que tous les échantillons présentent des surfaces et des porosités très importantes. La surface spécifique diminue avec la diminution des rapports molaires $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en conséquence de l'augmentation de la quantité d'aluminium introduite. On peut expliquer la diminution des surfaces, des volumes mésoporeux,... par le désordre induit par l'Al notamment lors des phénomènes d'hydrolyse-condensation qui ne vont plus se faire sur les mêmes espèces silicatées mais aussi des espèces aluminiques et aluminosilicatées comme souligné dans la littérature [6, 7].

Chapitre III : Synthèses et caractérisation des matériaux mésoporeux

Tableau III.3 : Caractéristiques texturales des matériaux FSM-16.

Echantillon	$S_{\text{BET}}^a(\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{més}}^b(\text{cm}^3/\text{g})$	$D_{\text{P DFT}}^c(\text{\AA})$	$D_{\text{P}}^d(\text{\AA})$	E_{p}^e
Si-FSM-16	1228	0,76	37,83	27,84	14,51
Al-FSM-16-100	1109	0,82	37,68	28,49	13,67
Al-FSM-16-75	1015	0,81	37,53	28,25	13,73
Al-FSM-16-50	718	0,46	35,37	19,90	17,71
^a: surface spécifique, ^b: volume mésoporeux, ^c: diamètre du pore déterminé par DFT ^d: diamètre du pore déterminé par la méthode géométrique ^e: Epaisseur des parois ($a_0 - D_p$).					

III.2.4. Microscopie électronique à Transmission (MET)

Les clichés de MET des matériaux sont présentés en *figure III.4* et confirment la présence d'une bonne organisation des pores de ces matériaux Si-FSM-16 et Al-FSM-16 pour les rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ et 75.

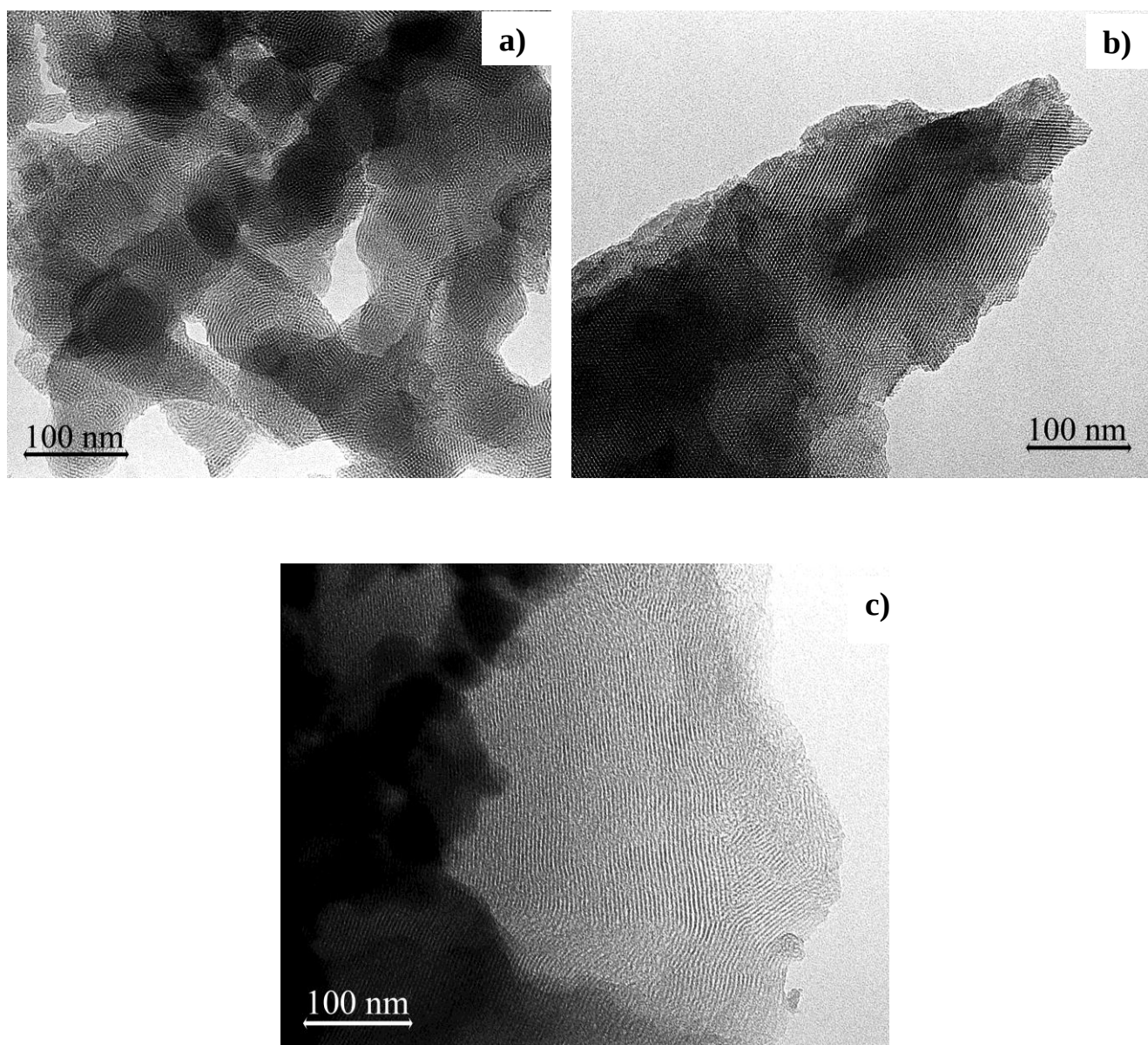


Figure III.4: Clichés MET des matériaux : a) Si-FSM-16, b) Al-FSM-16-100, c) Al-FSM-16-75.

III.2.5. Adsorption-désorption des vapeurs d'eau

Les isothermes d'adsorption-désorption de la vapeur d'eau obtenus pour les échantillons de FSM-16 sont de type V selon la classification de l'IUPAC (*Figure III.5*) la branche d'adsorption de l'isotherme étant caractérisée par une petite quantité d'adsorption à des pressions relatives inférieures au point d'inflexion à laquelle la condensation capillaire vient de commencer $P/P_0 = 0,56$ pour Si-FSM-16, Al-FSM-16-100 et Al-FSM-16-75, mais pour Al-FSM-16-50 à 0,76 et à P/P_0 supérieure à cette valeur, on a une forte augmentation de la quantité d'adsorption. La faible quantité d'adsorption en multicouche se fait à basse pression P/P_0 ce qui suggère une faible interaction entre la surface et les molécules d'eau, c'est-à-dire que ces matériaux ont un caractère hydrophobe. Ces résultats sont en accord avec les travaux de T. Ishikawa et S. Inagaki [8,9], qui ont montré que la densité d'adsorption de l'eau était très faible et en bon accord avec la densité des groupes silanols de FSM-16. Ceci s'explique par le fait que les molécules d'eau réagissent uniquement avec les groupes silanols de la surface à basse pression.

Une plus grande quantité d'adsorption et d'hystérésis non fermée pour les isothermes Si-FSM-16, Al-FSM-16-100 et Al-FSM-16-75 donnent une adsorption irréversible de l'eau. Ce résultat a également été observé par Inagaki et al.[10], qui ont corrélié le grand hystérésis des isothermes de l'eau aux phénomènes de condensation capillaire et la différence d'angle de contact entre l'adsorption et la désorption.

De plus, les résultats indiquent que la quantité d'eau adsorbée diminue avec la diminution du rapport $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$. La variation des propriétés de surface est causée par l'incorporation de l'aluminium dans la FSM-16 et est attribuable à la concentration plus faible des unités silanol après la synthèse. Ce résultat est en bon accord avec l'obtention d'une meilleure stabilité hydrothermale des matériaux mésoporeux incorporés par l'aluminium par rapport aux matériaux purement siliciques [11,12].

Pires et al. [13] ont tenté de quantifier le caractère hydrophobe en évaluant le potentiel d'adsorption A défini par les forces d'adsorption des molécules de la phase gazeuse à la phase adsorbée sur la surface de l'adsorbant [14]. Pour une mole de gaz parfait, le potentiel d'adsorption A peut être exprimé par la relation $A = RT \ln (P_0 / P)$. Cette valeur a été calculée au point où l'isotherme d'adsorption change de courbure (convexe à concave) par rapport à l'axe des pressions. Les valeurs obtenues pour les matériaux synthétisés Si-FSM-16, Al-FSM-16-100, Al-FSM-16-75 et Al-FSM-16-50 sont respectivement de 1,45, 1,44, 1,42 et 0,90 (kJ /

mol). On en peut conclure que Al-FSM-16-50 a le plus faible A correspondant au caractère le plus hydrophobe.

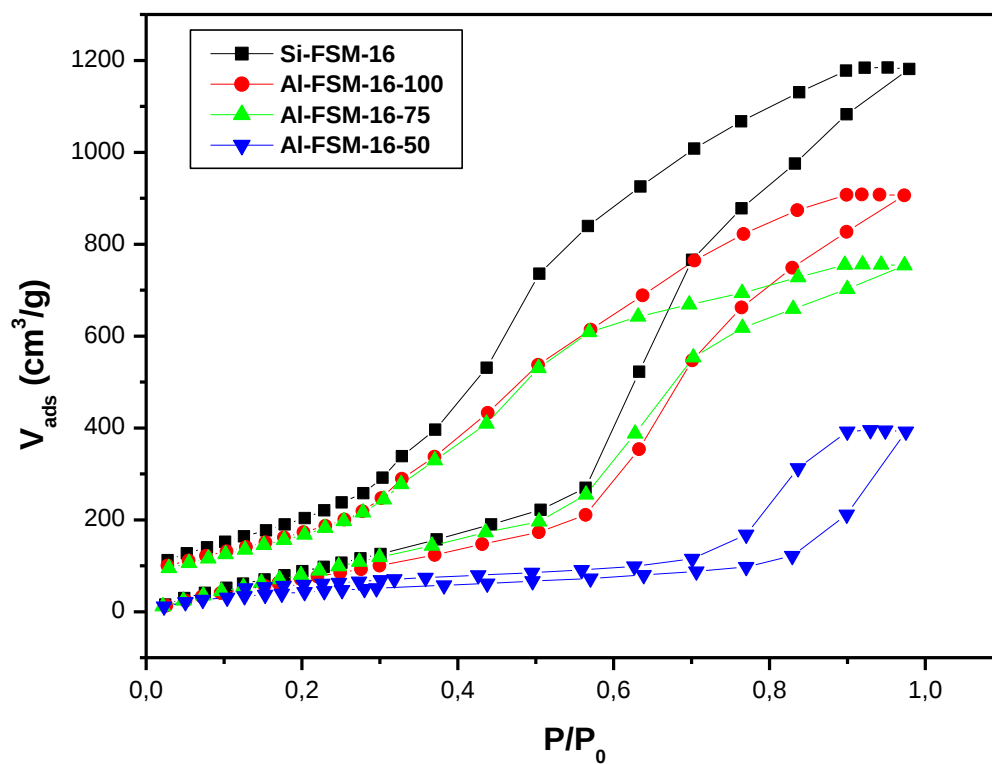


Figure III.5. Isothermes d'adsorption-désorption de vapeurs d'eau de Si-FSM-16, Al-FSM-16-100, Al-FSM-16-75 et Al-FSM-16-50.

III.2.6. Zétamétrie

Les résultats des mesures de potentiel zéta (**Figure III.6**) montrent que nos matériaux Si-FSM-16, Al-FSM-16-100 et Al-FSM-16-75 présentent des potentiels négatifs entre $2 < \text{pH} < 11$. Plus la teneur en aluminium augmente plus la charge devient plus négative. Ces résultats confirment l'insertion de l'aluminium par la présence de tétraédres AlO_4^- .

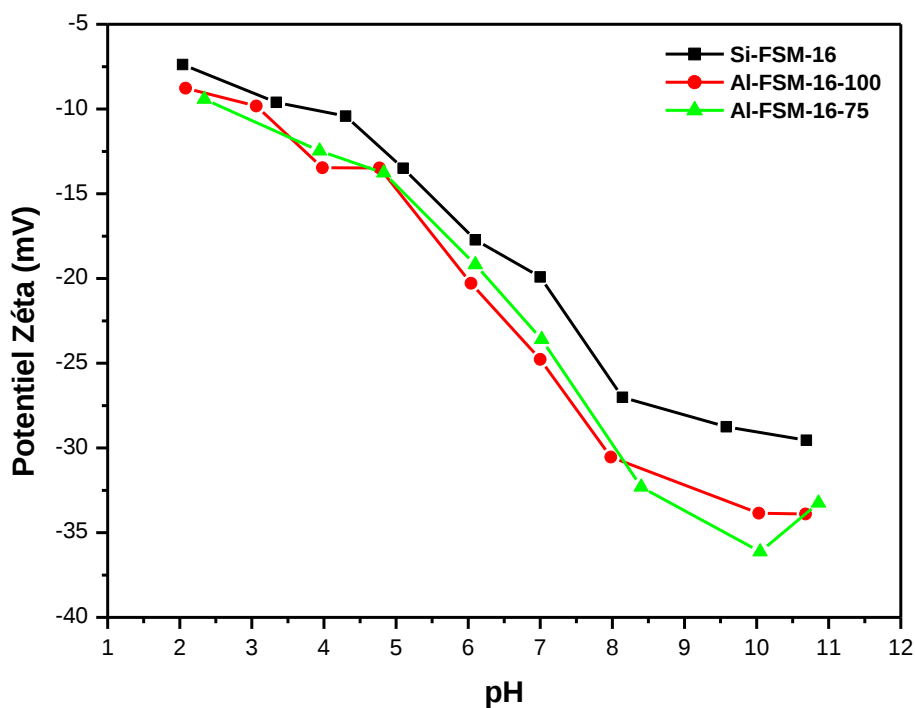


Figure III.6 : Potentiel Zéta de Si-FSM-16 et Al-FSM-16.

III.3. Synthèses de Si-MCM-41 et Al-MCM-41

III.3.1. Etude par diffraction des rayons X (DRX)

III.3.1.1. Si-MCM-41

Le DRX de Si-MCM-41 (**Figure III. 7**), montre la présence du pic très intense qui est due à la réflexion (100) et correspondant à la répétition régulière de la distance entre pores et trois pics de faible intensité qui correspondent aux réflexions (110), (200) et (210) témoignant d'une très bonne structuration hexagonale des canaux.

III.3.1.2. Al-MCM-41

La substitution isomorphique de l'atome de silicium par l'atome d'aluminium diminue l'ordre structural de MCM-41 comme le cas précédent pour la FSM-16, comparé aux matériaux purement siliciques. La disparition des pics qui correspondent à la réflexion (110) et (200) témoigne de la baisse de l'ordre mésostructural de Al-MCM-41 dans tous les cas.

Les diffractogrammes des matériaux Al-MCM-41 incorporés par l'aluminate de sodium, isopropyle d'aluminium, hydroxyde d'aluminium et sulfate d'aluminium pour différents rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont représentés dans la **figure III.7**; ils montrent la présence du pic principal pour tous les différents rapports comme on remarque que l'intensité de pic diminue lorsque la teneur en aluminium augmente. Pour certains cas on n'a pas la formation de la phase mésoporeuse. Cela peut être due à la solubilité différente en milieu basique de ces sources d'aluminium comme le cas précédent de la FSM-16.

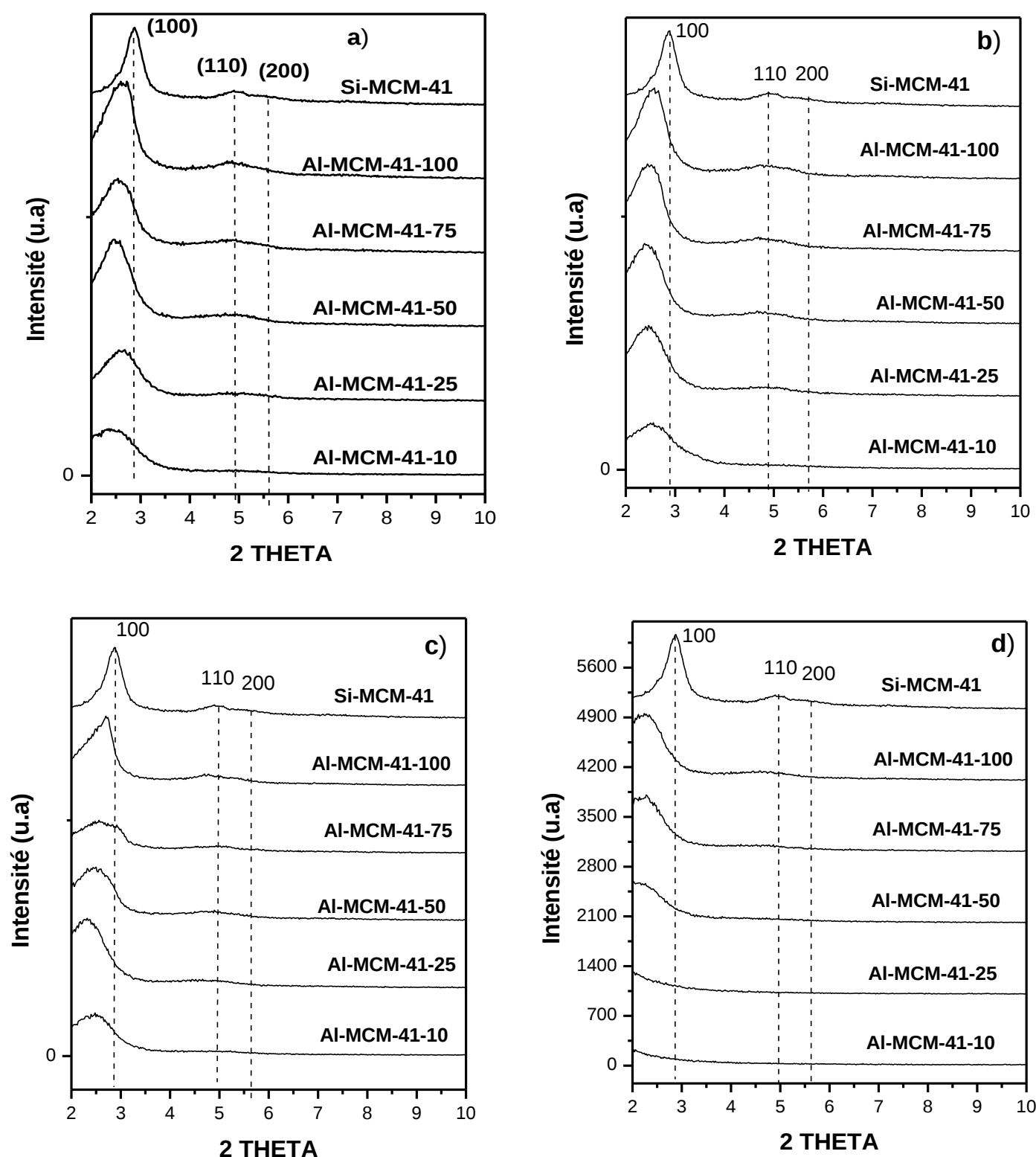


Figure III.7 : Diffractogrammes de RX de Al-MCM-41 pour différents rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a) Aluminate de sodium, b) Isopropoxyde d'aluminium, c) hydroxyde d'aluminium, d) sulfate d'aluminium.

III.3.1.3. Discussion

La diminution de l'intensité du pic d_{100} due à l'augmentation de la teneur en aluminium provoque la dilation de la maille élémentaire donc un déplacement du pic d_{100} vers les petits angles donc vers la distance interréticulaire plus élevée donnant un paramètre de maille plus élevé (**Tableau III.4**). Ceci s'explique par le fait que les liaisons (Al-O) sont plus longues que (Si-O). Les meilleures structures ont été obtenues pour la source d'aluminate de sodium et hydroxyde d'aluminium, mais pour isopropyl d'aluminium et sulfate d'aluminium, on a observé des structures faiblement organisées par et la présence de pics larges.

Tableau III.4 : Evolution du paramètre de maille de la MCM-41.

Echantillon	d_{100}^a (Å)	a_0^b (Å)
Si-MCM-41	35,82	41,36
Al-MCM-41-100	38,81	44,81
Al-MCM-41-75	40,53	46,80
Al-MCM-41-50	41,12	47,48
^a : distance interréticulaire		
^b : paramètre de maille		

III.3.2. Analyse chimique

Les résultats d'analyses chimiques sont illustrés dans la **Tableau III.5**.

Tableau III.5 : Analyse chimique de Al-MCM-41.

Echantillon	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3^a$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3^b$
Al-MCM-41-10	10	6,32
Al-MCM-41-25	25	16,57
Al-MCM-41-50	50	30,61
Al-MCM-41-75	75	51,47
Al-MCM-41-100	100	67,25
^a : $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ initiale		
^b : $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ après la synthèse		

La comparaison des rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ théoriques et ceux déterminés par analyse chimique après incorporation de l'aluminium montre que le Al est incorporé dans le matériau MCM-41. Cette incorporation est très importante par rapport à la teneur d'aluminium initial. Ce qui est probablement dû à la dissolution d'une quantité de silice en milieu basique.

III.3.3. Etude par Manométrie d'adsorption d'azote à 77 K

Les isothermes d'adsorption (*figure III.8*) sont du type IV d'après la classification IUPAC indiquant que les échantillons sont des matériaux mésoporeux. L'étape d'inflexion correspondant à la condensation capillaire dans les pores, se situe entre (0,22-0,32) en P/P_0 .

Les distributions des pores par la méthode BJH sont tracées sur *la figure III.9*, on remarque qu'elles sont serrées et étroites ce qui témoigne d'une répartition homogène de la taille des pores.

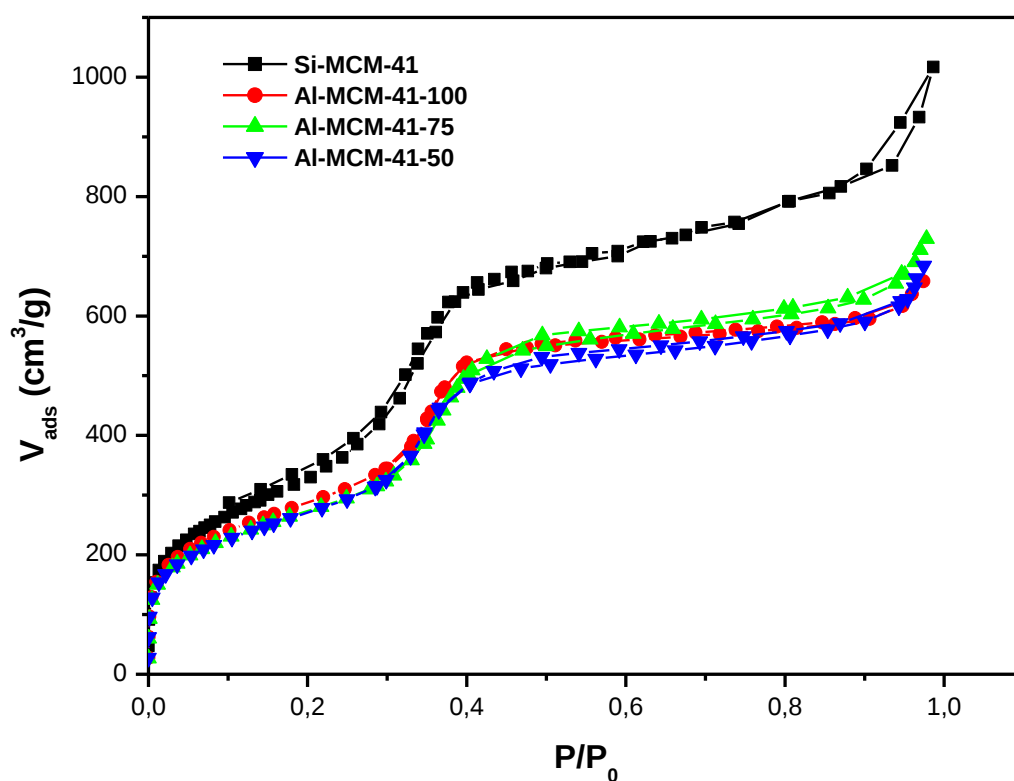


Figure III.8 : Isothermes d'adsorption-désorption de la MCM-41.

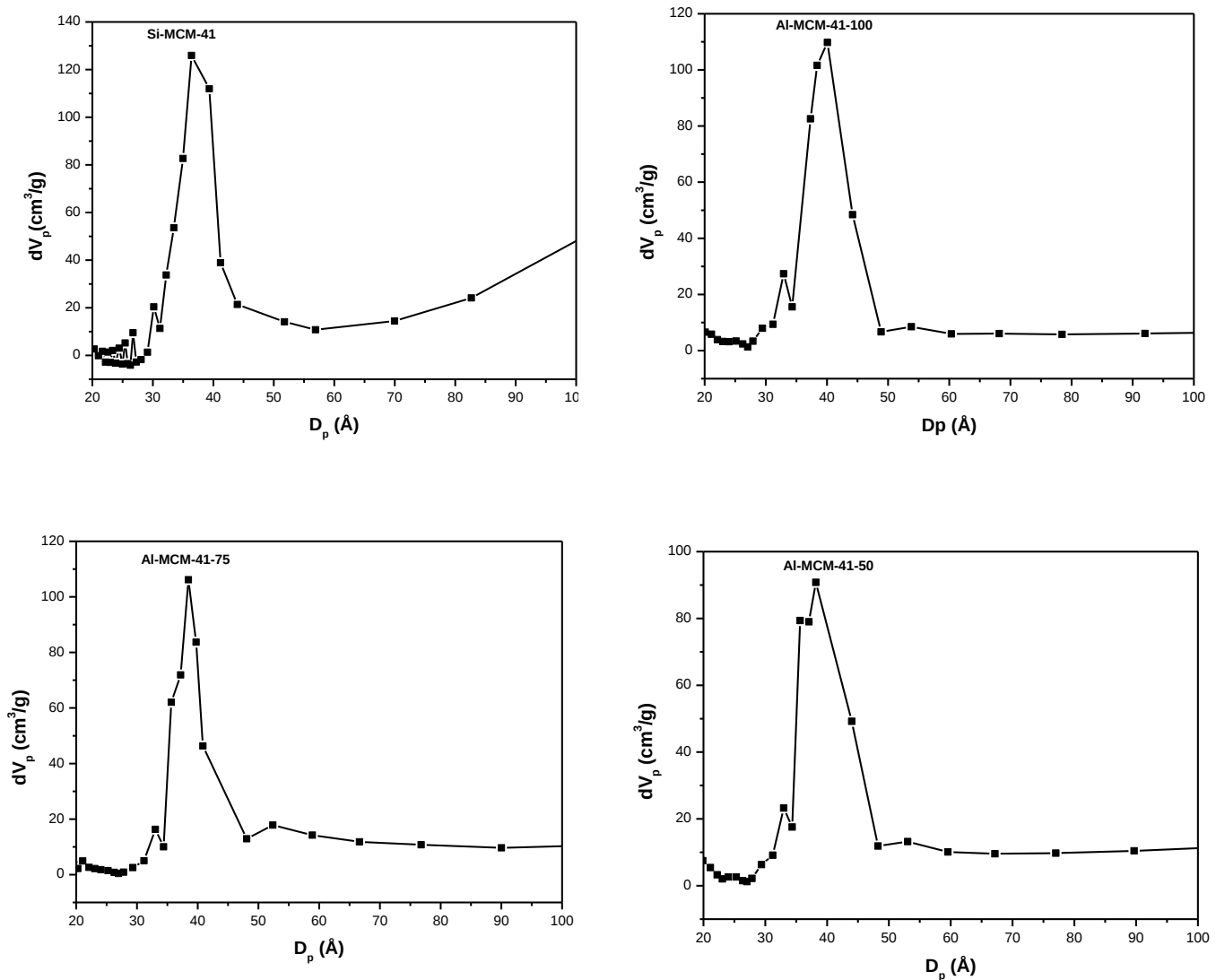


Figure III. 9 : Distribution de la taille des pores de Si-MCM-41 et Al-MCM-41.

Les résultats d'analyse par adsorption d'azote à 77K sont consignés sur le **tableau III.6** qui montre que l'augmentation de la teneur en aluminium s'accompagne d'une diminution de la quantité d'azote adsorbée et également celle de la surface spécifique. En revanche, le volume mésoporeux et le diamètre des pores diminuent alors que l'épaisseur des parois augmente. On note que les courbes d'adsorption et de désorption sont pratiquement confondues, ce qui prédit une uniformité géométrique des mésopores.

Chapitre III : Synthèses et caractérisation des matériaux mésoporeux

Tableau III.6 : Caractéristiques structurales et texturales des MCM-41.

Echantillon	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}(\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{més}}^{\text{b}}(\text{cm}^3/\text{g})$	$D_{\text{P BJH}}^{\text{c}}(\text{\AA})$	$D_{\text{P}}^{\text{d}}(\text{\AA})$	$E_{\text{p}}^{\text{e}}(\text{\AA})$
Si-MCM-41	1205	0,88	36,37	28,65	12,71
Al-MCM-41 (100)	1025	0,78	40,05	29,74	15,07
Al-MCM-41 (75)	980	0,74	38,62	30,46	16,34
Al-MCM-41 (50)	962	0,69	38,02	30,07	17,41

^a: surface spécifique,

^b: volume mésoporeux,

^c: diamètre du pore déterminé par BJH,

^d: diamètre du pore déterminé par la méthode géométrique,

^e: Epaisseur des parois ($a_0 - D_{\text{p}}$).

III.3.4. Microscopie électronique à Transmission (MET)

D'après les images de MET **Figure III.10**, les matériaux Si-MCM-41 et Al-MCM-41 possèdent un arrangement uniforme des pores présentant une structure hexagonale de type nid d'abeille.

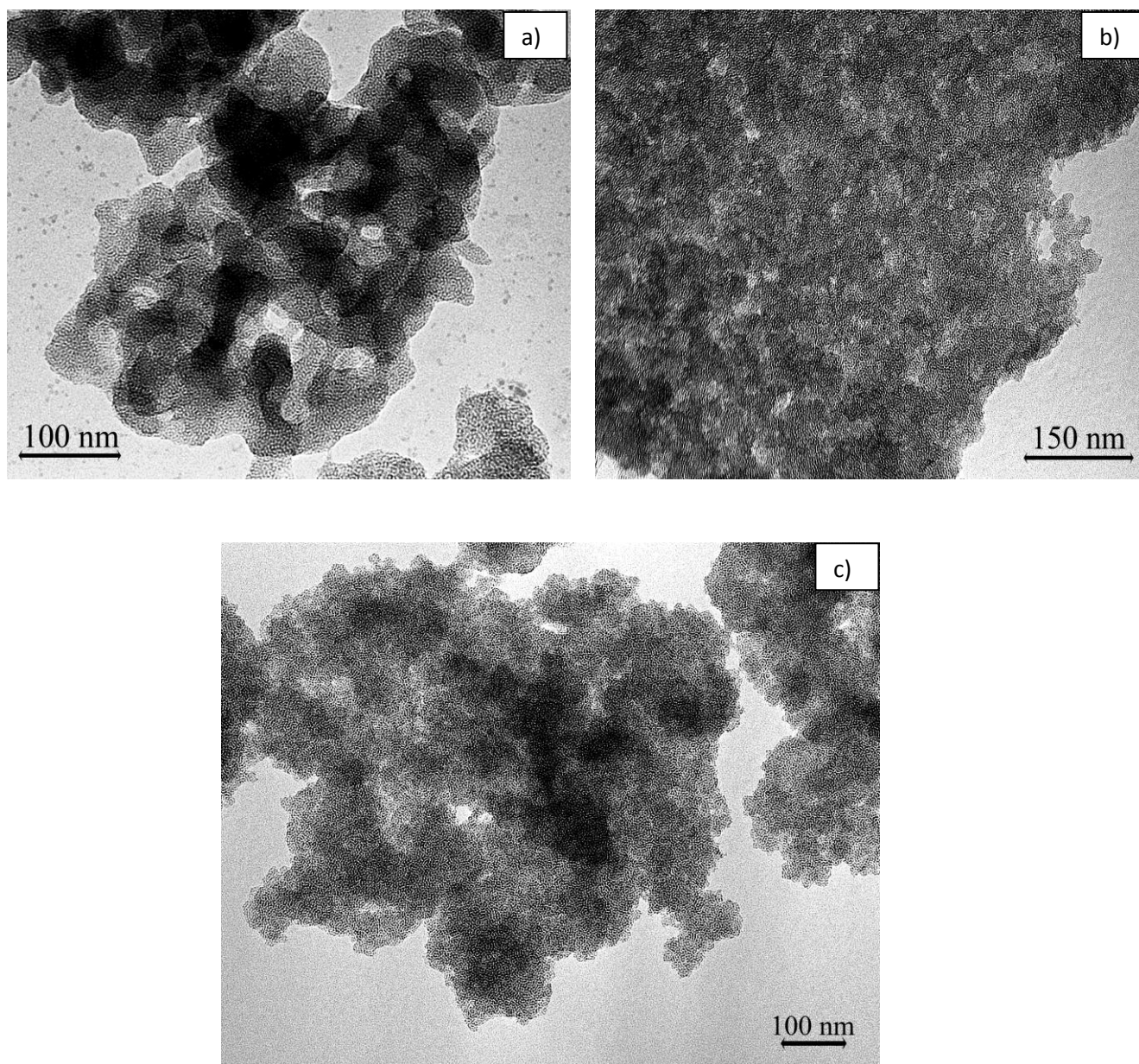


Figure III.10 : Clichés MET : a) Si-MCM-41, b) Al-MCM-41-100, c) Al-MCM-41-75.

III.3.5. Zétamétrie

Les résultats des mesures de potentiel zéta sont présentés dans la *figure III.11*, on a trouvé les mêmes résultats que le cas précédent, les matériaux Si-MCM-41, Al-MCM-41-100 et Al-MCM-41-75 présentent tous des potentiels négatifs entre $2 < \text{pH} < 11$.

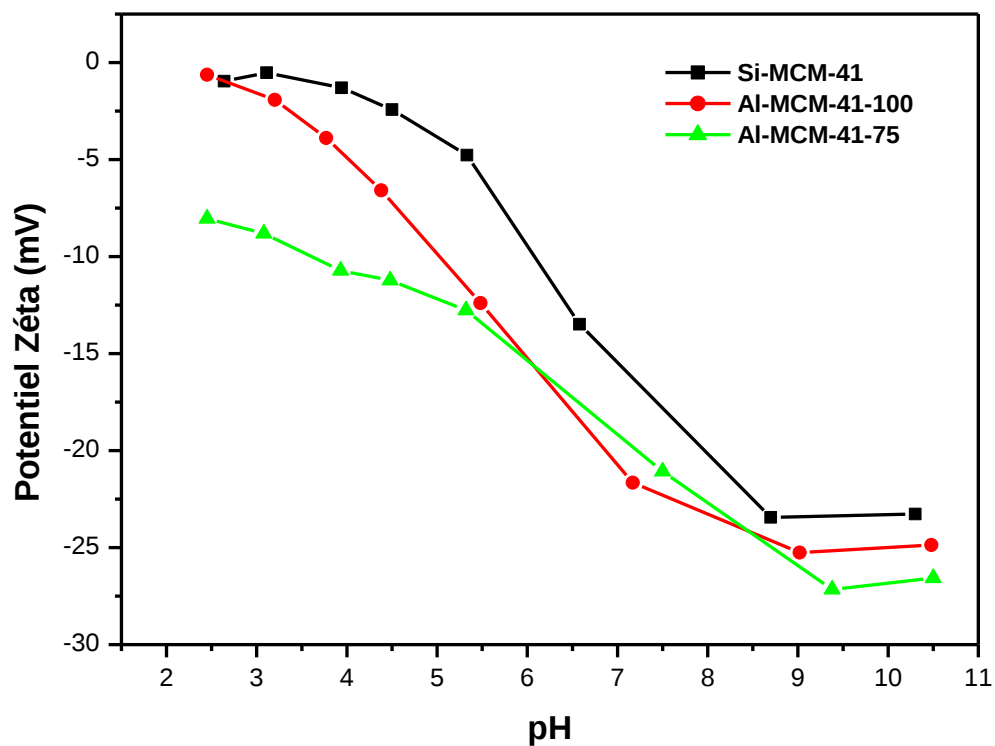


Figure III.11 : Potentiel Zéta de la MCM-41.

III.4. Synthèse de Si-MCM-48 et Al-MCM-48

III.4.1. Etude par diffraction des rayons X (DRX)

III.4.1.1. Si-MCM-48

Le diffractogramme de Si-MCM-48 (*Figure III.12*) montre l'apparition d'un pic très intense qui correspond à la réflexion 211 et des pics moins intenses attribués aux réflexions 220, 420 et 332.

III.4.1.2. Al-MCM-48

Les diffractogrammes de Al-MCM-48 pour différentes sources d'aluminium et pour différents rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (*Figure III.12*) montrent l'apparition d'un pic le plus intense correspondant à la réflexion 211 et des pics moins intenses attribués aux réflexions 220 et 420. On observe que l'intensité de ce pic varie selon la source d'aluminium et on remarque aussi l'absence des sous pics dans quelques échantillons de Al-MCM-48.

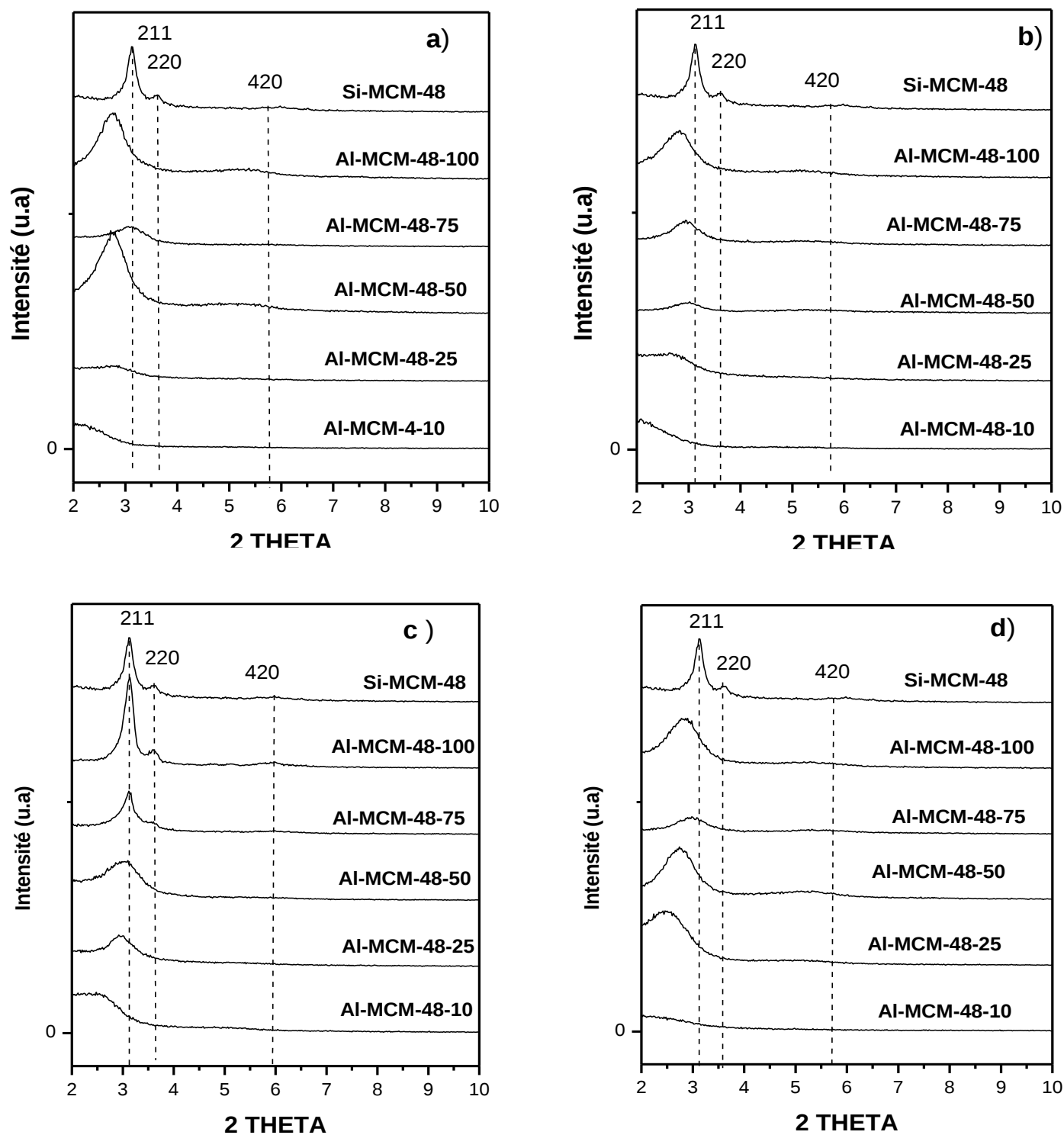


Figure III.12 : Diffractogrammes de RX de Al-MCM-48 pour différents rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a) Aluminate de sodium, b) Isopropoxyde d'aluminium, c) Hydroxyde d'aluminium, d) Sulfate d'aluminium.

III.4.1.3. Discussion

L'incorporation de l'aluminium avec l'hydroxyde d'aluminium comme source conduit à la meilleure mésostructuration avec l'obtention de pics caractéristiques qui nous indiquent que la MCM-48 est bien organisée. L'intensité du pic le plus intense d_{211} varie selon la variation du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, et diminue avec la diminution de ce rapport. Pour les autres sources d'aluminium, on a remarqué l'apparition des pics larges caractéristiques de la MCM-41 qui sont moins intenses. Ceci s'explique par l'effet de la solubilité de ces sources. On peut conclure que la meilleure structure est obtenue avec la source hydroxyde d'aluminium pour le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=75$ et 100. Les résultats du calcul de paramètre de maille sont regroupés dans le **tableau III. 7**.

Tableau III.7 : Résultats du paramètre de maille de la MCM-48 et Al-MCM-48 à partir de l'hydroxyde d'aluminium.

Echantillon	d_{100}^a (Å)	a_0^b (Å)
Si-MCM-48	32,72	80,15
Al-MCM-48-100	32,86	80,49
Al-MCM-48-75	33,18	81,27
Al-MCM-48-50	34,25	83,89
^a distance interréticulaire ^b : paramètre de maille		

III.4.2. Analyse chimique

Les résultats d'analyse chimique sont rassemblés dans le **tableau III.8**.

Tableau III.8: Analyse chimique de Al-MCM-48.

Echantillon	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ^a	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ^b
Al-MCM-48-10	10	10,37
Al-MCM-48-25	25	25,02
Al-MCM-48-50	50	33,96
Al-MCM-48-75	75	53,78
Al-MCM-48-100	100	62,80
^a : SiO ₂ /Al ₂ O ₃ initiale		
^b : SiO ₂ /Al ₂ O ₃ après la synthèse		

D'après ces résultats, on remarque une augmentation des rapports SiO₂/Al₂O₃ déterminés par analyse chimique après incorporation de Al par rapport au gel de synthèse. Ceci est dû à la dissolution de la silice en milieu basique comme souligné précédemment.

III.4.3. Etude par Manométrie d'adsorption d'azote à 77 K

Les isothermes d'adsorption-désorption du Si-MCM-48 et Al-MCM-48 pour différents rapports sont représentées sur la *figure III.13*, l'allure des isothermes obtenues est de type IV. Elles se caractérisent par un palier au voisinage de la saturation et correspondent à des solides mésoporeux.

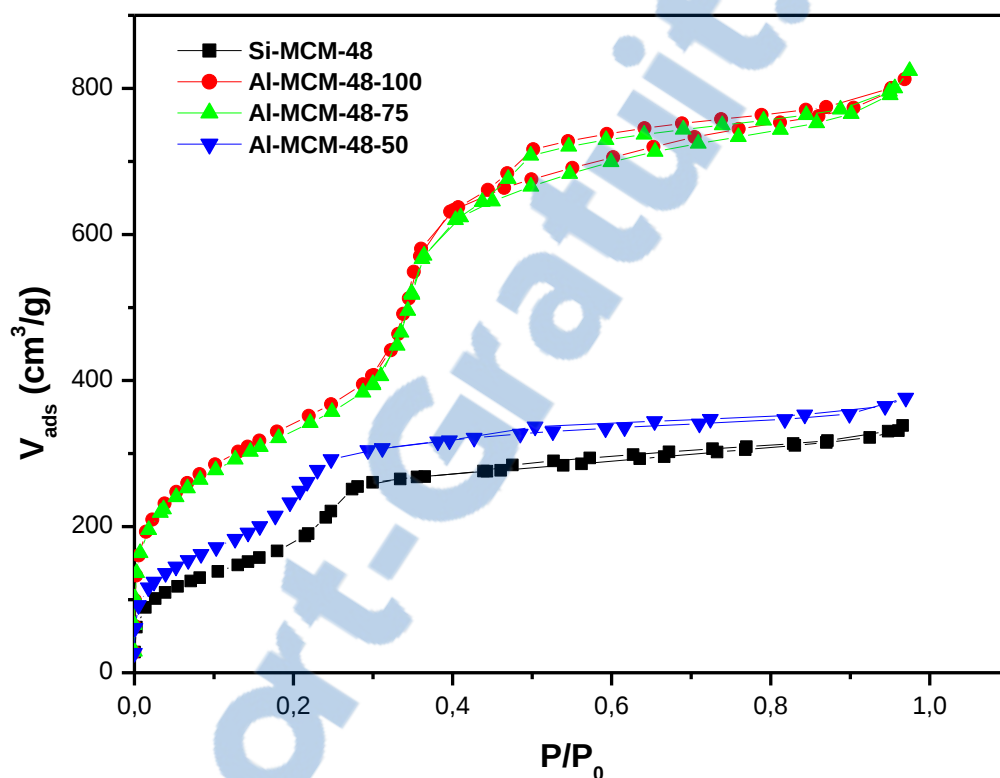


Figure III.13 : Isothermes d'adsorption-désorption de la MCM-48.

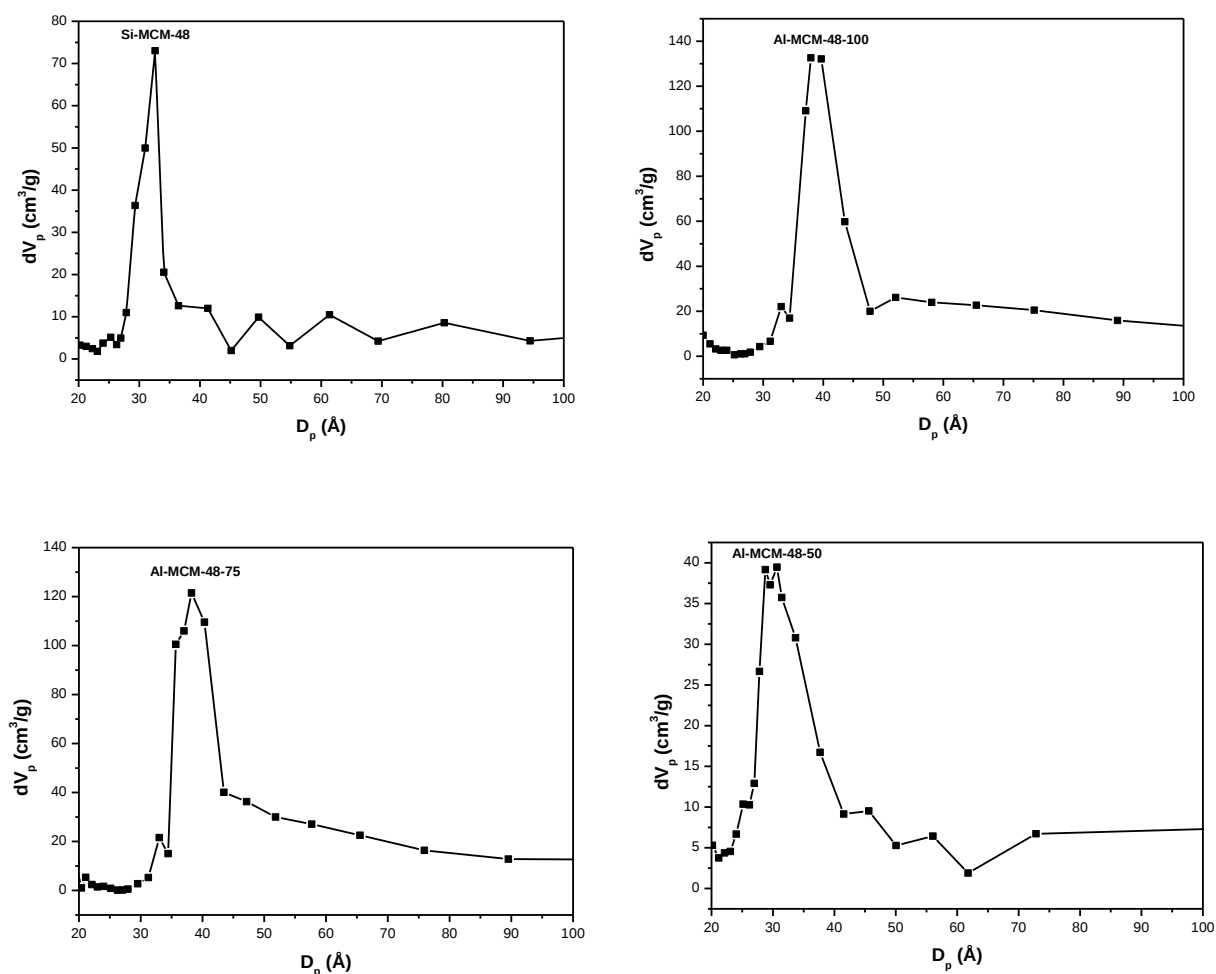


Figure III. 14 : Distribution de la taille des pores de Si-MCM-48 et Al-MCM-48.

D'après le **tableau III.9** nous constatons tout d'abord une diminution de la surface spécifique lorsque le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ diminue, de même que le volume poreux. La même tendance est observée pour les diamètres des pores qui sont calculés par la méthode BJH (**Figure III.14**), ces pores ont des tailles dont la distribution est serrée. On observe aussi une légère augmentation des épaisseurs des parois dû à l'augmentation de la teneur en aluminium.

Chapitre III : Synthèses et caractérisation des matériaux mésoporeux

Tableau III.9 : Caractéristiques structurales et texturales des MCM-48.

Echantillon	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ (m ² /g)	$V_{\text{mésop}}^{\text{b}}$ (cm ³ /g)	$D_{\text{P BJH}}^{\text{c}}$ (Å)	D_{p}^{d} (Å)	E_{p}^{e} (Å)
Si-MCM-48	633	0,42	32,50	26,58	12,64
Al-MCM-48-100	1251	0,97	38,82	31,92	10,08
Al-MCM-48-75	1211	0,95	38,22	32,11	10,24
Al-MCM-48-50	781	0,48	30,66	28,72	12,78

^a: surface spécifique,

^b: volume mésoporeux,

^c: diamètre de pore déterminé par BJH

^d: diamètre de pore déterminé par la méthode géométrique

^e: Epaisseur des parois ($E_{\text{p}} = (a_0 / \xi_0) - (D_{\text{p}} / 2)$).

III.4.4. Microscopie électronique à Transmission (MET)

Les clichés MET des matériaux Si-MCM-48 et Al-MCM-48 à différents rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (**Figure III.15**) montrent un arrangement régulier. Ces résultats sont en accord avec l'analyse par DRX et adsorption d'azote à 77K.

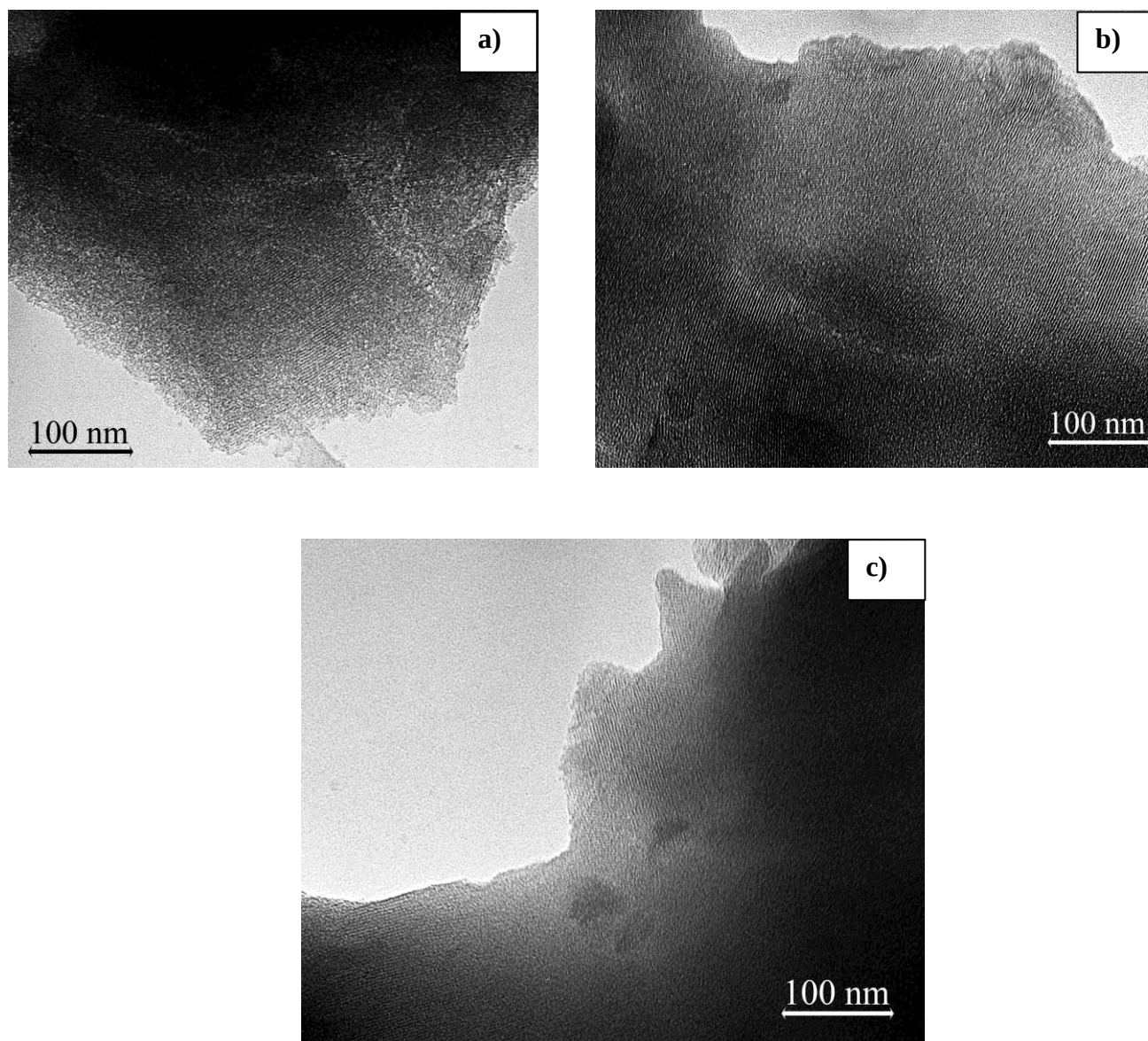


Figure III.15 : Clichés MET : a) Si-MCM-48, b) Al-MCM-48-100, c) Al-MCM-48-75.

III.4.5. Zétamétrie

Les matériaux Si-MCM-48 et Al-MCM-48-100 (*Figure III.16*) présentent des potentiels positifs entre $2 < \text{pH} < 3$ et des potentiels négatifs à partir du $\text{pH} = 3$. Pour le matériau Al-MCM-48-75, il présente des potentiels négatifs $2 < \text{pH} < 3$. Puis les valeurs deviennent négatives suite à l'incorporation de l'aluminium.

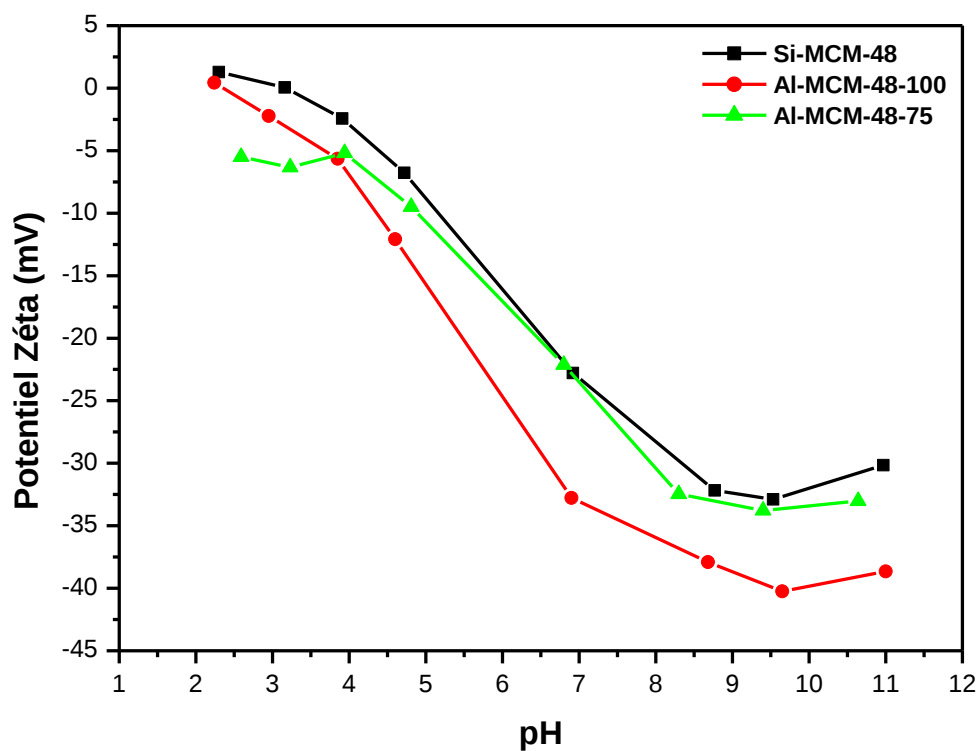


Figure III.16 : Potentiel Zéta de MCM-48 et Al-MCM-48.

III.5. Synthèse de Si-SBA-15 et Al-SBA-15

III.5.1. Etude par diffraction des rayons X (DRX)

III.5.1.1. Si-SBA-15

Le diffractogramme de rayons X du Si-SBA-15 est présenté sur *la figure III.17*. Cet échantillon présente les quatre pics de diffraction que nous indexons par les réflexions (100), (110), (200) et (210) de la symétrie hexagonale donnant une bonne organisation structurale de la structure mésoporeuse dans le groupe d'espace P_{6mm} similaire à celui observé dans SBA-15 purement silicique [15]. Un autre pic faible à $2\theta = 2,6^\circ$ correspondant à la réflexion (300) [15] indique que tous les échantillons de SBA-15 préparés ont un degré élevé d'organisation mésoporeuse hexagonale.

III.5.1.2. Al-SBA-15

Les diffractogrammes de RX de l'Al-SBA-15 avec différents rapports SiO_2/Al_2O_3 ($SiO_2/Al_2O_3 = 50, 75$ et 100) sont présentés sur *la figure III.17*.

Ces échantillons présentent quatre pics de diffraction distincts qui peuvent être indexés par les réflexions (100), (110), (200) et (210) de la symétrie hexagonale révélant une bonne organisation comparée à celle observée dans l'Al-SBA-15 [16].

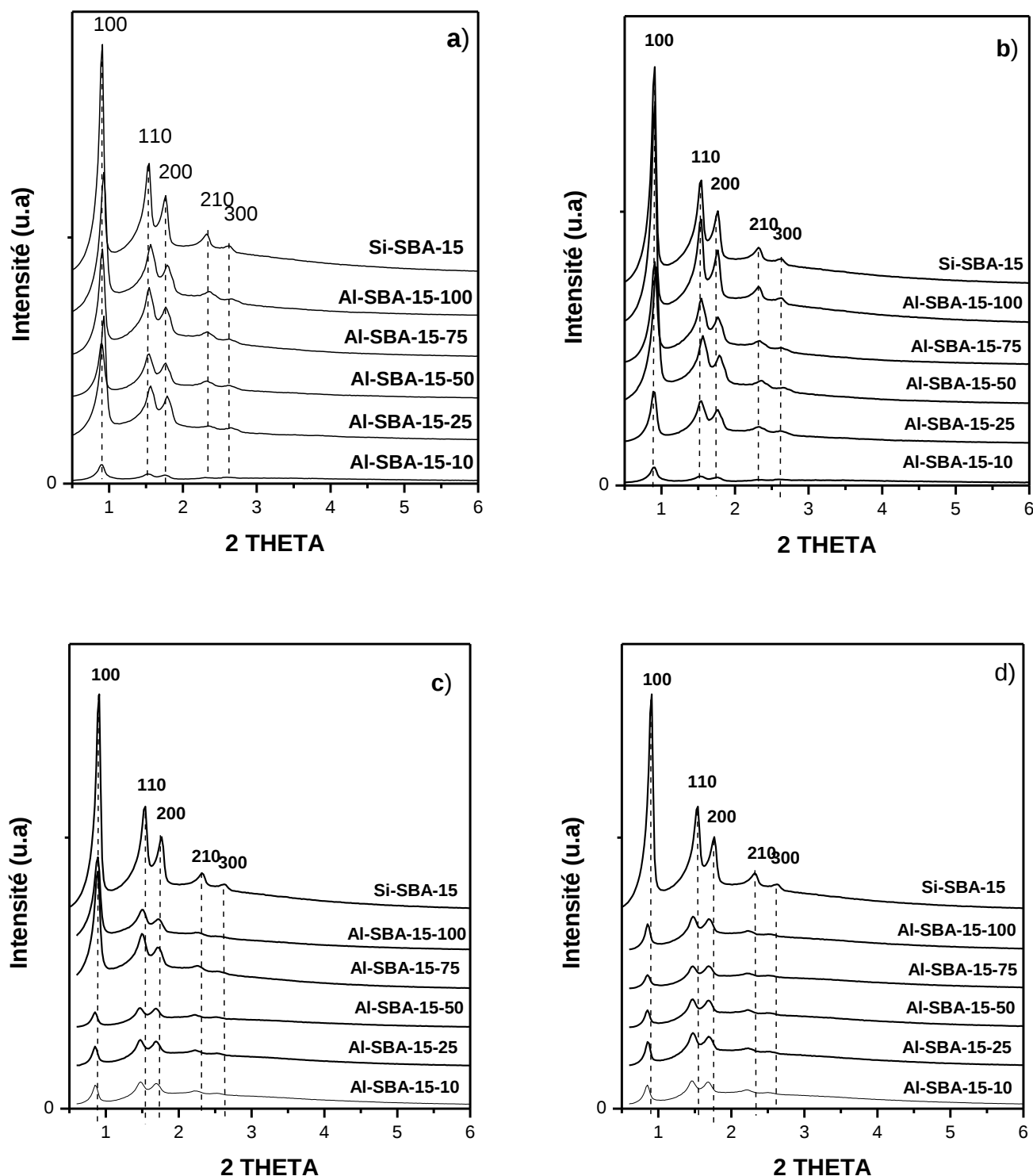


Figure III.17. : Diffractogrammes de Al-SBA-15 pour différents rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a) Aluminat de sodium, b) Isopropoxyde d'aluminium, c) Hydroxyde d'aluminium, d) Sulfate d'aluminium.

III.5.1.3. Discussion

Les diffractogrammes de rayons X sont bien structurés et montrent que tous les échantillons conservent la caractéristique de la mésostructure hexagonale même après la fonctionnalisation par l'aluminium. On note pour la meilleure source d'aluminium l'aluminate de sodium que le pic 100 s'est déplacé vers les bas angles (**Tableau III. 10**) avec une légère augmentation de l'espacement d_{100} et du paramètre de réseau a_0 . Ces résultats peuvent être expliqués par l'insertion de Al dans la SBA-15. Une telle évolution peut être facilement expliquée par le rayon ionique beaucoup plus grand de Al^{3+} (67,5 pm) par rapport aux ions Si^{4+} (54 pm). De plus, l'intensité des pics observés pour les échantillons Al-SBA-15 est plus faible à un rapport SiO_2/Al_2O_3 inférieur, ce qui indique que la structure mésoporeuse ordonnée est affectée par la teneur en aluminium incorporé. Un résultat similaire a été rapporté par Chen et al. [17]. Dans un autre travail, Li et al. [18] ont suggéré que la diminution de l'intensité du pic de réflexion du d_{100} indiquait que le greffage de cet élément se produisait à l'intérieur des canaux.

Pour l'effet de la source d'aluminium qui a été incorporé par la méthode post-synthèse, on remarque une différence dans les propriétés de structure de ces matériaux, l'incorporation par l'aluminate de sodium et isopropoxyde d'aluminium donne des meilleures structures mais pour l'hydroxyde d'aluminium et sulfate d'aluminium, on a les pics caractéristiques de la phase hexagonale mésoporeuse qui sont très faibles comparés aux cas précédents. L'explication qu'on peut donner que ces dernières sources sont faiblement solubles dans l'eau.

Tableau III.10 : Résultats du paramètre de maille de la SBA-15.

Echantillon	d_{100}^d (nm)	a_0^e (nm)
Si-SBA-15	9.71	11.17
Al-SBA-15-100	9.50	10.97
Al-SBA-15-75	9.71	11.17
Al-SBA-15-50	9.94	11.47
^a : distance interréticulaire ^b : paramètre de maille		

III.5.2. Analyse chimique

Les rapports molaires $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, avant et après l'incorporation d'aluminium sont illustrés dans le **tableau III. 11**. Ces résultats indiquent que Al a été incorporé dans la SBA-15 par la procédure effectuée dans ce travail. Les rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de tous les échantillons Al-SBA-15 étaient inférieurs à ceux du mélange de synthèse initial. Ainsi, la teneur en Al des produits a augmenté par rapport à la teneur initiale en aluminium. Kao et al. [19] ont associé ce comportement à une perte de silice dans le processus d'insertion d'aluminium.

Tableau III.11 : Analyse chimique de Al-SBA-15.

Echantillon	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3^a$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3^b$
Al-SBA-15-100	100	60.98
Al-SBA-15-75	75	48.00
Al-SBA-15-50	50	29.48
^a : rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ initial ^b : $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ après la synthèse		

III.5.3. Etude par Manométrie d'adsorption d'azote à 77 K

Les isothermes d'adsorption-désorption de SBA-15 purement silicique et de l'Al-SBA-15 à différents rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont présentés sur la **figure III.18**. Les formes isothermes de tous les échantillons correspondent au type IV [20] caractéristique des matériaux mésoporeux. L'existence de la mésoporosité est également donnée par la présence d'une boucle d'hystérésis de type H1 claire avec une étape de condensation capillaire se produisant à une pression relative plus élevée. Un résultat similaire pour le SBA-15 purement silicique a été trouvé par Zhao et al. [15].

Ces résultats suggèrent que les échantillons préparés présentent une structure mésoporeuse bien ordonnée même lorsqu'une grande quantité d'espèces Al est introduite.

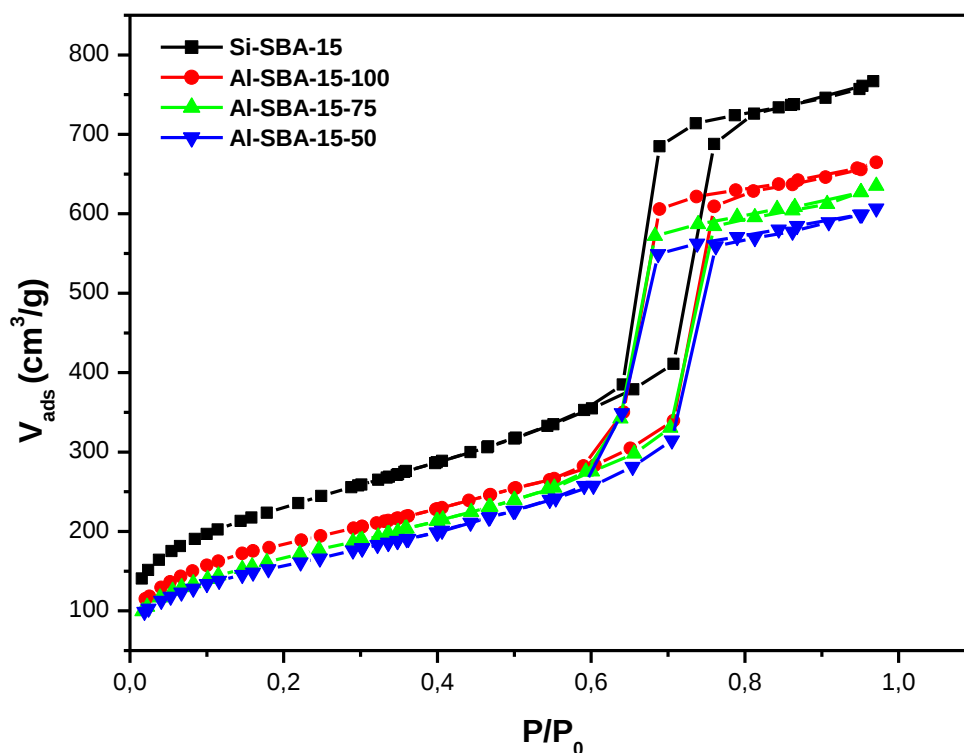


Figure III.18. : Isothermes d'adsorption-désorption à 77K Si-SBA-15 et Al-SBA-15.

La **figure III.19** donne le volume de pores cumulatif par la méthode DFT et la distribution de tailles de pores correspondantes au Si-SBA-15 et Al-SBA-15 pour différents rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Cette distribution présente une distribution étroite de la taille des pores

Chapitre III : Synthèses et caractérisation des matériaux mésoporeux

centrée autour de 7,5 nm (gamme mésoporeuse). Le volume poreux cumulé correspondant montre une étape associée aux maximums de distribution des pores.

Les résultats d'adsorption de N_2 et de DRX indiquent que la structure mésoporeuse hexagonale bien définie est obtenue pour tous les rapports SiO_2/Al_2O_3 de Al-SBA-15 et dans la SBA-15 purement silicique.

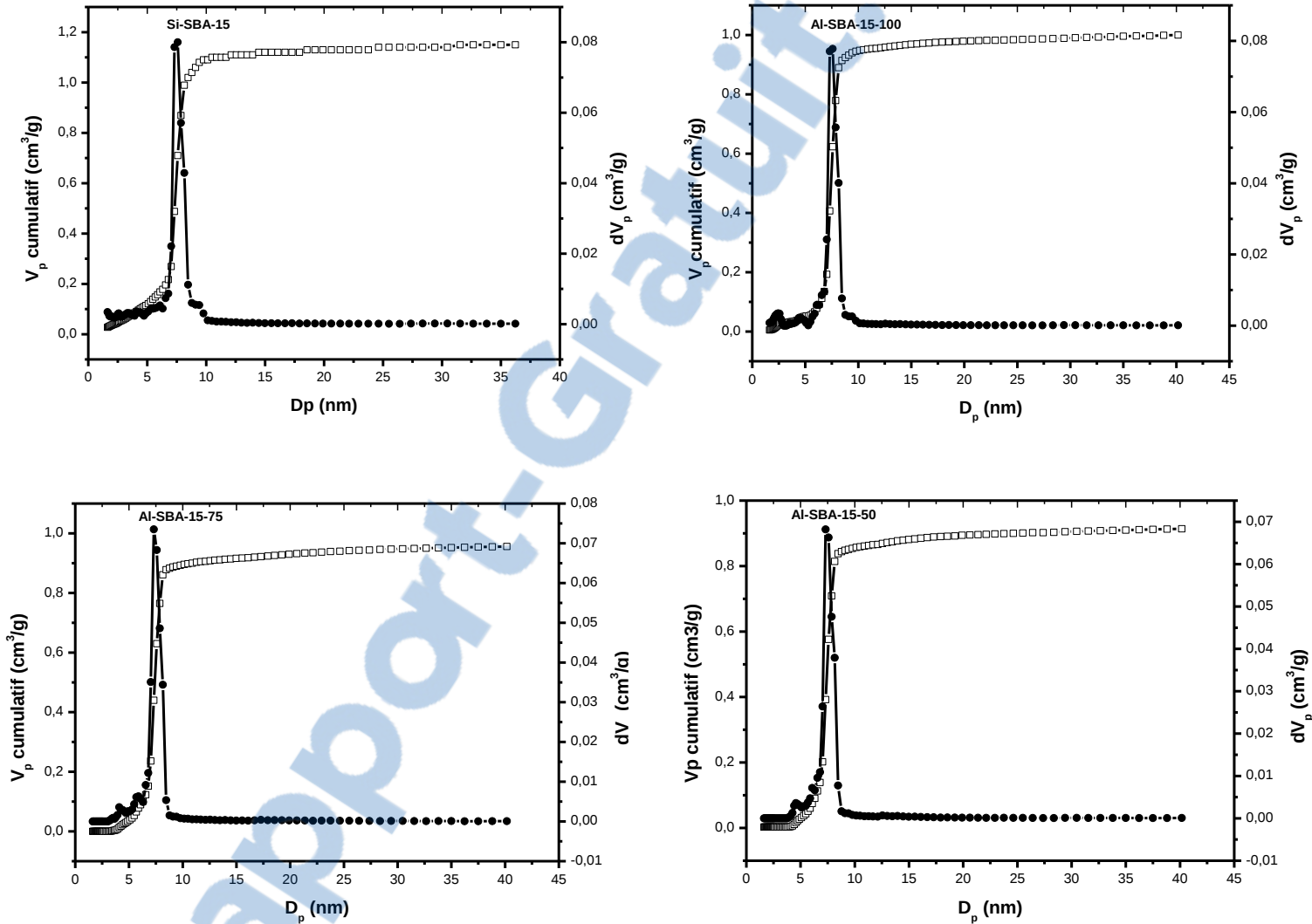


Figure III.19 : Distribution de la taille des pores NLDT de Si-SBA-15 et Al-SBA-15. axe des ordonnées à droite: courbes de distribution du volume poreux différentiel, axe y à gauche: volume poreux cumulatif.

Les paramètres de texture incluant les surfaces spécifiques S_{BET} , volume mésoporeux $V_{més}$, diamètre moyen des pores (D_{pDFT}) et épaisseur de paroi b_{pDFT} ($a_0 - D_{pDFT}$) des matériaux

préparés sont reportés dans le **tableau III. 12**. Les résultats obtenus révèlent que tous les échantillons présentent des surfaces et porosités supérieures. De plus, les S_{BET} et les volumes de pores diminuent avec la diminution des rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. La réduction de ces paramètres pourrait être due à une dissociation alcaline de la structure des pores conduisant à la dégradation de la structure des pores. Des études similaires sur la post-synthèse de Al-SBA-15 dans des milieux basiques ont été rapportées par Kao et al. [19] et Kumaran et al. [21]. De plus, le diamètre des pores diminue légèrement à mesure que la teneur en aluminium augmente. Il semble que ce paramètre de texture n'a pas de relation directe avec la quantité d'Al. Cependant, une augmentation de l'épaisseur de paroi est obtenue. Cette tendance peut être probablement due à la longueur de liaison de l'Al-O (183,6 pm) dans la paroi des échantillons contenant de l'Al, qui est supérieure à celle de Si-O (158 pm) comme cela a été mentionné dans les matériaux Al-MCM -41 [22]. Cette propriété est directement liée à la stabilité thermique des matériaux Al-SBA-15.

Plusieurs études se sont focalisées sur les micropores présents dans SBA-15 purement silicique comme indiqué par l'analyse t-plot de l'isotherme d'azote [23-26] qui a montré que le volume poreux total de SBA-15 contient 0-8% de micropores. Miyazawa et al. [23] ont étudié la variation de la microporosité dans les parois de SBA-15 en faisant varier les conditions de synthèse. Galarneau et al. [24] ont préparé SBA-15 sans micropores. Ils ont suggéré que les micropores dans les murs sont remplacés par des mésopores en raison de la synthèse à haute température. Esparza et al. [25] ont donné de la variation des micropores correspondant à ~7-8% dans le volume total des pores, ce qui a été confirmé par Sonwane et al. [26]. La structure se compose de canaux mésoporeux principaux et de pores supplémentaires (qui pourraient être des micropores et des mésopores) dans la paroi des pores. Ces auteurs ont conclu que la microporosité peut être contrôlée par les conditions de synthèse. Le volume de micropores calculé pour nos matériaux en fonction du rapport $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ est donné dans le **tableau III 12**. On peut voir que le volume microporeux de Al-SBA-15 diminue avec l'augmentation de la teneur en aluminium, ceci pourrait être attribué au blocage possible des micropores par addition d'aluminium.

Tableau III. 12 : Propriétés texturales de Si-SBA-15 et Al-SBA-15.

Echantillon	S_{BET}^a (m^2/g)	V_t^b (cm^3/g)	V_{micro}^c (cm^3/g)	D_{pDFT}^d (nm)	E_{pDFT}^e (nm)
Si-SBA-15	816	1.15	0.0350	7.6	3.57
Al-SBA-15-100	647	1,00	0,0088	7,6	3,37
Al-SBA-15-75	593	0,96	0,0000	7,3	3,87
Al-SBA-15-50	553	0,91	0,0030	7,3	4,17

^a : surface spécifique,

^b : volume total,

^c : volume microporeux,

^d : diamètre du pore déterminé par DFT,

^e : Epaisseur des parois ($a_0 - D_{\text{pDFT}}$).

III.5.4. Microscopie électronique à Transmission (MET)

Les images TEM des échantillons SBA-15 purement silicique et Al-SBA-15 avec différents rapports $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ sont présentées sur la **figure III.20**. L'image TEM du matériau Si-SBA-15 montre clairement un arrangement hexagonal régulier bien ordonné. Après l'incorporation par l'aluminium, les images TEM montrent que l'Al-SBA-15 conserve l'arrangement hexagonal bien ordonné. La distance entre deux centres consécutifs de pores hexagonaux estimée à partir de l'image TEM est de 11,35 nm de Si-SBA-15, 11,12 nm de Al-SBA-15-100, 11,45 nm de Al-SBA-15-75 et 11,46 nm de Al-SBA-15-50. L'épaisseur moyenne du mur est 3,78 nm de Si-SBA-15, 3,71 nm de Al-SBA-15-100, 4,16 nm de Al-SBA-15-75 et 4,17 nm de Al-SBA-15-50 et le diamètre des pores est d'environ 7,57 nm de Si-SBA-15, 7,41 nm d'Al-SBA-15-100, 7,29 nm d'Al-SBA-15-75 et 7,29 nm d'Al-SBA-15-50. Ces résultats sont en accord avec les données d'adsorption de N_2 (**Tableau III.12**). De plus, la diffraction électronique de Al-SBA-15-75 confirme sa maille élémentaire bien définie de forme hexagonale et la bonne organisation des canaux.

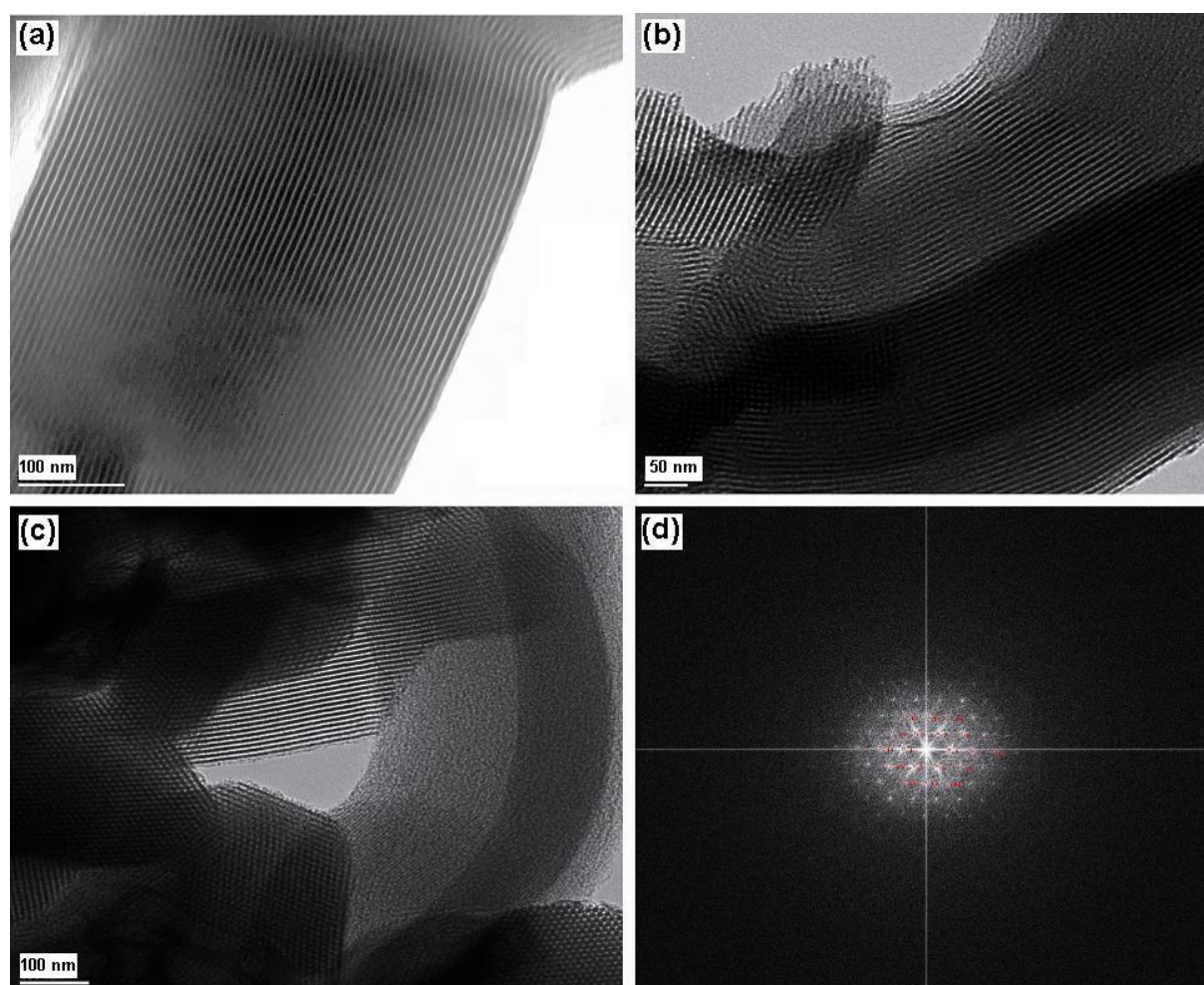


Figure III.20 : Images TEM de (a) Si-SBA-15, (b) Al-SBA-15-100 et (c) Al-SBA-15-75, (d) diffraction électronique de Al-SBA-15-75.

III.5.5. Adsorption-désorption des vapeurs d'eau

La **figure III.21** montre les isothermes d'adsorption-désorption de la vapeur d'eau sur des échantillons de SBA-15. Les isothermes d'adsorption sont de type V selon la classification IUPAC, donnant une faible interaction entre la vapeur d'eau et la surface hydrophobe de la surface SBA-15 [13]. Une plus grande quantité d'adsorption et d'hystérésis non fermée pour l'isotherme Si-SBA-15 suggère une adsorption irréversible de l'eau. Ce résultat a également été observé par Inagaki et al. pour FSM-16, ils ont corrélé la grande hystérésis des isothermes de l'eau aux phénomènes de condensation capillaire et la différence d'angle de contact entre l'adsorption et la désorption [10]. De plus, les résultats indiquent que la quantité d'eau adsorbée diminue avec la diminution du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Le changement des propriétés de surface est causé par l'incorporation d'aluminium dans la SBA-15 et est attribuable à la

concentration plus faible des unités de silanol après la synthèse. Le caractère hydrophobe est quantifié par le potentiel d'adsorption A ou les valeurs obtenues de ce dernier pour les matériaux synthétisés Si-SBA-15, Al-SBA-15-100 et Al-SBA-75 sont respectivement de 0,45, 0,58, 0,49 et 0,46 (kJ / mol). On peut voir que le SBA-15 purement silicique a le plus faible A correspondant au caractère le plus hydrophobe.

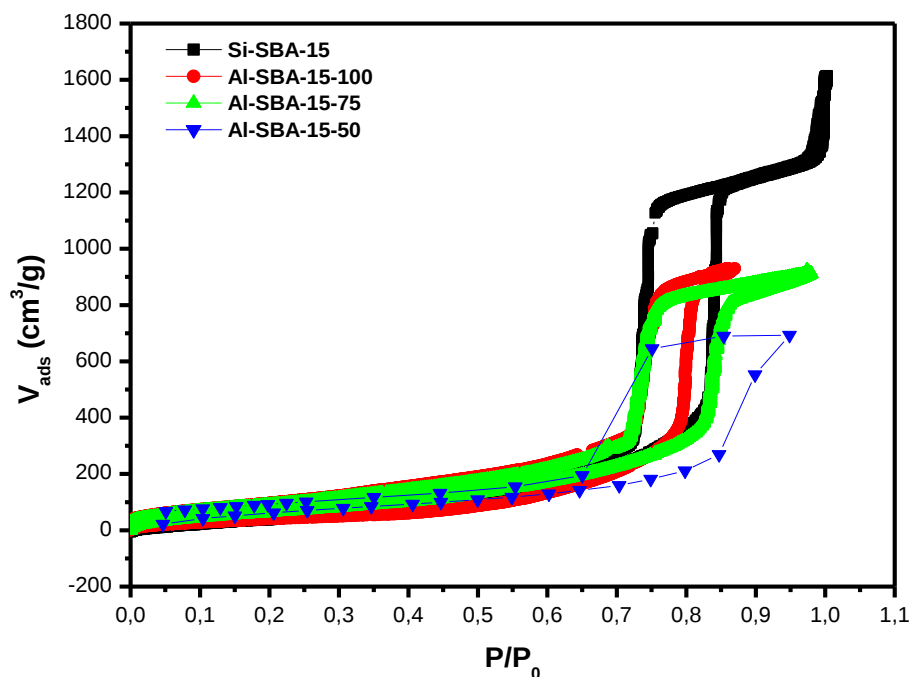


Figure III.21 : Isothermes d'adsorption-désorption de vapeurs d'eau de Si-SBA-15, Al-SBA-15-100 et Al-SBA-15-75.

III.5.6. Zétamétrie

La **figure III.22** montre le potentiel zêta ζ en fonction de la valeur du pH pour Si-SBA-15 et Al-SBA-15. Le potentiel de SBA-15 purement silicique n'est négatif qu'à pH supérieur à 4, car les groupes silanol de surface (Si-OH) tendent à perdre un proton et à former des espèces (Si-O⁻). De plus, l'échantillon présente un point de charge zéro PZC à pH = 3,2.

Une étude similaire rapportée par Song et al [27] pour la SBA-15 purement silicique indique que le PZC était à pH = 3,5. Cependant, dans le cas de Al-SBA-15, pour tous les échantillons incorporés par Al, on peut observer que ces matériaux n'ont pas de point de charge nulle et qu'ils présentent un potentiel zêta négatif dans le domaine de pH étudiée de 2 à 10. Ainsi, La quantité d'aluminium introduite modifié la charge de surface du solide en raison de la présence de tétraèdres AlO_4 . Le changement de charge de surface confirme à nouveau l'incorporation d'aluminium dans la SBA-15 et est attribuable à la diminution de la concentration des unités silanols après incorporation de l'aluminium dans les solides SBA-15. Un tel changement dans la charge de surface crée un substrat favorable pour l'adsorption d'espèces cationiques.

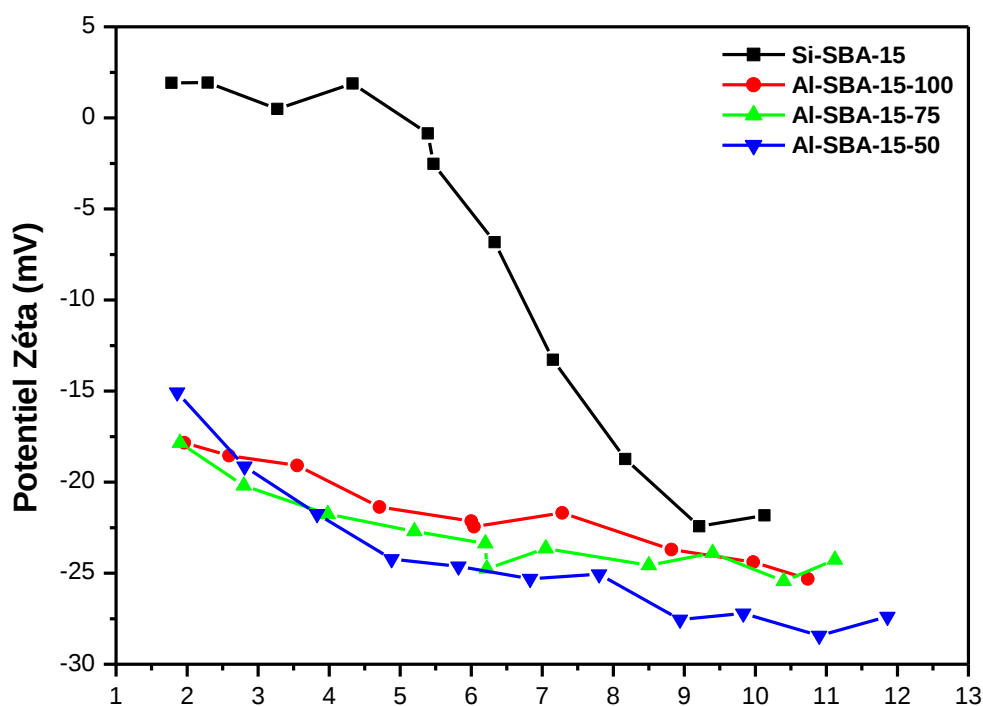


Figure III.22: Potentiel Zeta de Si-SBA-15 et Al-SBA-15.

III.6. Conclusion

L'analyse structurale par DRX et l'analyse texturale par adsorption d'azote à 77K, nous a permis d'obtenir des matériaux mésoporeux de types Si-MCM-41, Si-MCM-48, Si-FSM-16 et Si-SBA-15 bien structurés avec des surfaces spécifiques, des volumes mésoporeux et des diamètres des pores très importants. Les solides fonctionnalisés de types Al-MCM-41, Al-MCM-48, Al-FSM-16 et Al-SBA-15 pour les rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=75$ et 100, présentent les caractéristiques les plus intéressantes ; bien ordonnés avec des surfaces spécifiques, des volumes mésoporeux et des diamètres des pores très importants pour les sources d'aluminium qui sont soluble de le mélange réactionnel.

L'analyse chimique a permis de confirmer la présence de l'aluminium dans le réseau ces matériaux.

Les images de MET ont confirmé que les structures de ces matériaux présentent un arrangement régulier.

Les résultats des mesures de potentiel zéta montrent que les matériaux pour différents rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (FSM-16, MCM-41, SBA-15 et MCM-48) présentent des potentiels négatifs entre $2 < \text{pH} < 11$. Ces résultats confirment l'insertion d'aluminium par la présence de la forme tétraédrique de AlO_4^- .

Les résultats des mesures de l'hydrophobicité donne une diminution de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la teneur en aluminium la concentration des groupes silanols devient plus faible, avec cette augmentation de la quantité d'aluminium.

III.7. Références bibliographiques

- [1] M. Zimowska, A. Michalik-Zym, J. Połtowicz, M. Bazarnik, K. Bahrnowski, E. M. Serwicka, *Catalysis Today*, **2007**, 124, 55.
- [2] Z. Luan, C.F. Cheng, W. Zhou, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 1018.
- [3] Y. Cesteros, G.L. Haller, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2001**, 43, 171.
- [4] M.M.L. Ribeiro Carrot, F.L. Conceição, J.M. Lopes, P.J.M. Carrott, C. Bernardes, J. Rocha, F. Ramoa Ribeiro, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2006**, 92, 270.
- [5] H. M. Kao, C. C. Ting, S. W. Chao, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, **2005**, 235, 200.
- [6] K. Kuroda, *J. Porous. Mater.*, **1996**, 3, 107.
- [7] Y. Sakamoto, S. Inagaki, T. Ohsuna, N. Ohnishi, Y. Fukushima, Y. Nozue, O. Terasaki, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1998**, 589.
- [8] T. Ishikawa, M. Matsuda, A. Yasukawa, K. Kandori, S. Inagaki, Y. Fukushima, S. Kondo, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**, 92, 1985.
- [9] S. Inagaki, Y. Fukushima, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1998**, 21, 667.
- [10] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *J. Colloid. Interface. Sci.*, **1996**, 180, 623.
- [11] F. Zhang, Y. Yan, H. Yang, Y. Meng, C. Yu, B. Tu, D. Y. Zhao, *J. Phys. Chem. B.*, **2005**, 109, 8723.
- [12] Q. Li, Z. Wu, B. Tu, S. Park, C. Ha, D. Zhao, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2010**, 135, 95.
- [13] J. Pires, M. Pinto, J. Estella, J. C. Echeverria, *J. Colloid. Interface. Sci.*, **2008**, 317, 206.
- [14] R. T. Yang, *Gas separation by adsorption processes*. Imperial College Press 1, **1987**.
- [15] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, **1998**, 279, 548.
- [16] W. Hu, Q. Luo, Y. Su, L. Chen, Y. Yue, C. Ye, F. Deng, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2006**, 92, 22.
- [17] S. Chen, J. Li, Y. Zhang, Y. Zhao, K. Liew, J. Hong, *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, 4, 1005.
- [18] J. Li, L. Wang, T. Qi, Y. Zhou, C. Liu, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2008**, 110, 442.
- [19] H. M. Kao, C. C. Ting, S. W. Chao, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, **2005**, 235, 200.
- [20] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.*, **1985**, 57, 603.
- [21] G. M. Kumaran, S. Garg, K. Soni, M. Kumar, J. K. Gupta, L. D. Sharma, K. S. Rama Rao, Murali Dhar G, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2008**, 114, 103.
- [22] L. Brahmi, T. Ali-Dahmane, R. Hamacha, S. H. Hacini, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, **2016**, 423, 31.
- [23] K. Miyazawa, S. Inagaki, *Chem. Commun.*, **2000**, 2121.
- [24] A. Galarneau, H. Cambon, F. D. Renzo, F. Fajula, *Langmuir*, **2001**, 17, 8328.
- [25] J. M. Esparza, M. L. Ojeda, A. Campero, G. Hernández, C. Felipe, M. Asomoza, S. Cordero, I. Kornhauser, F. Rojas, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, **2005**, 228, 97.
- [26] C. G. Sonwane, P. J. Ludovice, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, **2005**, 238, 135.
- [27] S. W. Song, K. Hidajat, S. Kawi, *Chem. Commun.*, **2007**, 4396.

Chapitre IV

Synthèse de Biodiésel par Estérification d'Acide Gras

IV. 1. Introduction

Le coût de plus en plus élevé des hydrocarbures d'origine fossile et la perspective d'un épuisement programmé de cette source énergétique naturelle non renouvelable, couplée au phénomène des changements climatiques imputables aux émissions de gaz à effet de serre dans l'atmosphère, ont amené les chercheurs à réfléchir au développement de nouvelles sources d'énergie écologiquement propres et économiques.

Un des objectifs du développement durable et de protection de l'environnement est la substitution des énergies conventionnelles par des énergies renouvelables. Parmi ces dernières les biocarburants suscitent beaucoup d'attention depuis quelques années. Le biodiesel, un des exemples de biocarburants destinés à combiner ou remplacer les carburants classiques et réduire la pollution produite par ceux d'origine pétrolière [1,2].

Pour notre étude, nous nous intéressons plus particulièrement à la production du biodiesel par une réaction d'estérification des acides gras obtenus par l'hydrolyse des triglycérides. La réaction d'estérification est réalisée de façon usuelle avec le méthanol en présence de catalyseurs homogènes acides tels que le H_2SO_4 , HCl ou l'acide paratoluène sulfonique. Cette catalyse homogène est efficace à basse température mais est peu utilisée car ces acides peuvent être l'origine de problèmes de corrosion et de pollution. Ces inconvénients peuvent être contournés par l'emploi d'une catalyse hétérogène, ce qui se fait déjà à l'échelle commerciale mais à des températures plus élevées que le procédé homogène.

Le travail envisagé dans ce mémoire consiste à utiliser des matériaux mésoporeux comme catalyseurs hétérogènes pour la réaction d'estérification des acides gras par des alcools à courte chaîne (méthanol, éthanol).

IV.2. Etude bibliographique sur les biodiésels

IV. 2. 1. Historique des biocarburants

L'histoire des biocarburants a commencé il y a plus d'un siècle, lorsque Rudolph Diesel (1858-1913) [3] inventeur du moteur diesel qui porte son nom, utilisait l'huile d'arachide comme carburant. L'usage des biocarburants, s'est développé pendant la seconde guerre mondiale. Après, ils n'ont pas connu de développements significatifs et ont même disparu du marché dans les années soixante. Ce n'est qu'après les deux chocs pétroliers (1973 et 1979) qu'ils redeviennent d'actualité.

Les incertitudes concernant l'évolution du prix et des réserves mondiales du pétrole, associées aux volontés politiques et institutionnelles de développer une industrie chimique de plus en plus respectueuse de l'homme et de l'environnement incitent les entreprises du secteur à substituer leurs matières premières d'origine fossile par des matières premières renouvelables provenant du biocarburant [4,5].

IV.2.2. Définition des biocarburants

Les biocarburants sont des carburants produits à partir de matériaux organiques renouvelables et non-fossiles. Ils sont des sources énergétiques qui les distinguent des autres sources d'énergie non fossiles, à l'instar de l'énergie des vagues, et l'éolienne. De plus, quelque soit la forme des biocarburants (solide, liquide, ou gazeuse), il est clair que c'est une énergie durable, et renouvelable puisqu'elle est d'origine végétale et animale, et donc elle peut être remplacée après une courte période [6].

IV.2.3. Pourquoi produire des biocarburants ?

Les biocarburants présentent plusieurs avantages par rapport aux ressources fossiles.

- Plus propres, ils pourraient permettre de lutter contre la pollution de l'air et les changements climatiques.
- Les biocarburants constituent des ressources renouvelables, ce qui permettrait de répondre à l'accroissement de la demande mondiale en carburant et de contribuer à combattre le problème causé par la disparition des réserves de combustibles fossiles, non renouvelables.

IV.2.4. Différents biocarburants

Les dix biocarburants sont : le bioéthanol, le biodiesel (esters d'huile végétale), le biogaz, le bio-méthanol, le Bio-diméthyléther (bio-DME), le bio-Ethyl-tertio-butyl-éther (bio-ETBE), le bio-Méthyl-tertio-butyl-ether (bio-MTBE), les biocarburants synthétiques, le bio-hydrogène, et les huiles végétales pures [7]. Les deux principaux biocarburants candidats prêts à un développement industriel sont l'éthanol (principalement utilisé en Europe sous forme d'éthyl-tertio-butyl-éther ou ETBE) et l'ester méthylique d'huile végétale (EMHV) ou biodiesel [8].

IV.2.5. Différentes générations de biocarburant

IV.2.5.1. Première génération

Les biocarburants de la 1^{ère} génération se partagent principalement en deux filières, selon les deux grands types de moteurs à explosion : la filière de l'huile pour les moteurs Diesel à allumage par compression, fonctionnant au gazole, et la filière de l'alcool pour les moteurs à allumage commandé, qui fonctionnent à l'essence.

a. Filière à l'Huile

Les huiles végétales sont utilisées pour les moteurs diesel d'où le fait qu'elles soient aussi appelées biodiesel ou biogazole.

Elles sont fabriquées à partir de plantes contenant de l'huile (colza, tournesol, soja, ricin, jatropha etc.). Ces huiles végétales sont obtenues par pressage des graines des plantes puis ces dernières subissent un raffinage pour obtenir l'huile végétale pure (HVP). Toutefois, ces huiles végétales produites sont des triglycérides, c'est-à-dire trois acides gras. On pourrait les injecter directement, sans modifications, dans nos moteurs. Cependant, les moteurs actuels sont optimisés pour le pétrole et ces huiles contiennent de l'oxygène ainsi elles ne vont pas brûler entièrement dans le moteur. Alors avant d'être utilisées comme carburant, les HVP sont transformées en EMHV (Ester Méthylique d'Huile Végétale). Les EMHV sont ensuite mélangés au gazole fossile dans des proportions variables allant de 5 % à 50 % selon les cas (*Figure IV.1*).

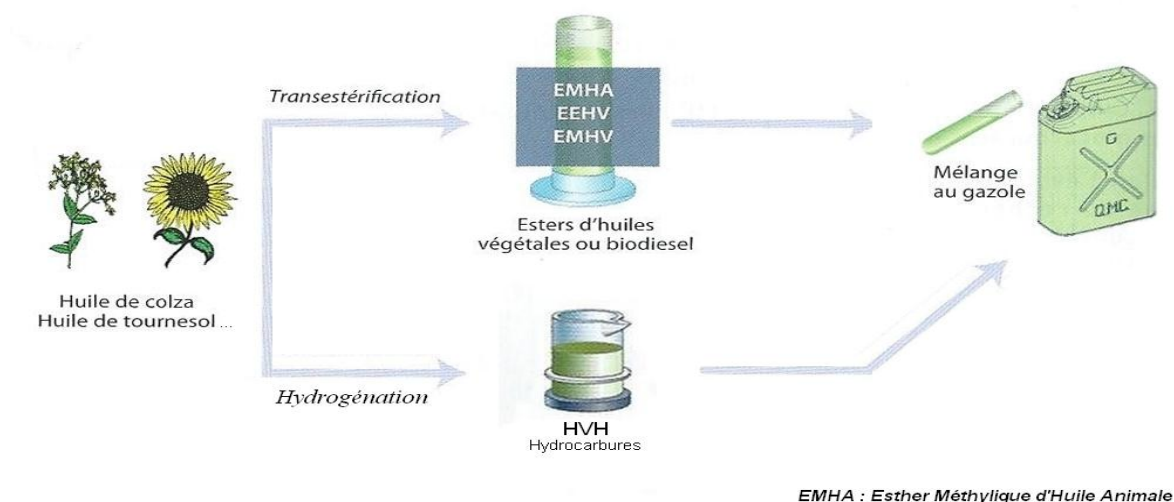


Figure IV.1 : La filière des huiles végétales ou du biodiesel

b. Filière à l'Alcool

Les plantes concernées sont celles qui possèdent des matériaux, comme le sucre ou l'amidon, capables de fermenter pour donner un alcool : canne à sucre, betterave sucrière, maïs, blé ou ulve, ou encore algue verte.

Les voies d'utilisation sont les suivantes :

- **Bioéthanol ou éthanol** obtenu par fermentation des sucres et capable de remplacer l'essence. En Europe, l'éthanol est le plus souvent incorporé à l'essence après transformation en ETBE (Ethyl tertio butyl éther) [9] (**Figure IV.2**). L'éthanol pur peut être mélangé à l'essence en des proportions allant de 5 à 85%.

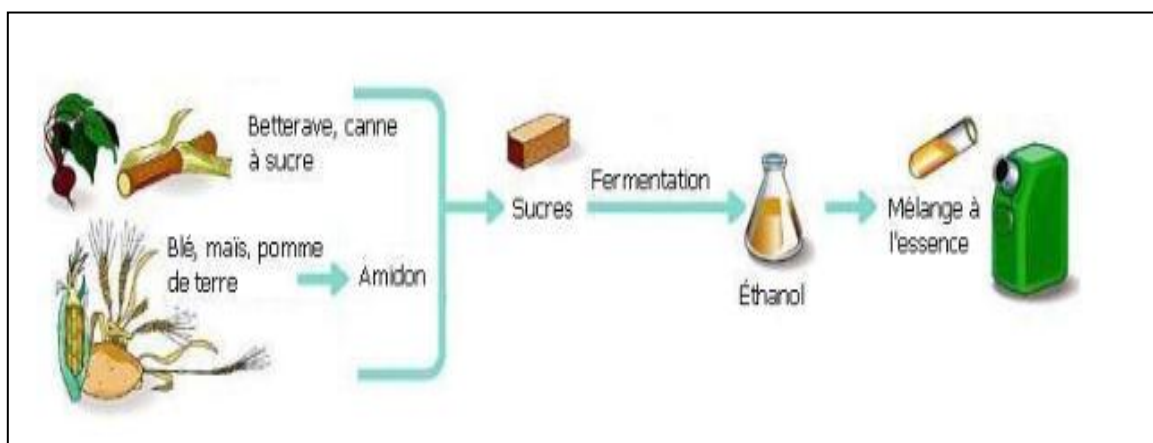


Figure IV.2: La filière éthanol ou filière alcool [10]

- **Éthyl tertio butyl éther (ETBE)**, un dérivé de l'éthanol qui permet de remplacer le plomb dans l'essence. Il est obtenu par réaction entre l'éthanol et l'isobutène que l'on utilise comme additif à hauteur de 15% à l'essence.
- **BioButanol ou butanol** évoqué comme biocarburant de substitution. Il est obtenu grâce à la bactérie *Gram positive anaérobique Clostridium oetobutylicum* qui possède un équipement enzymatique lui permettant de transformer les sucres en butanol (la fermentation acétobutylique). Les unités de production de l'éthanol peuvent être adaptées pour produire aussi le biobutanol.
- **Méthanol** (ou alcool de bois) est obtenu à partir du méthane. Il est utilisé pour un remplacement partiel de l'essence ou comme additif dans le gazole.

IV.2.5.2. Deuxième génération

Compte tenu de l'inconvénient majeur des biocarburants de première génération, des travaux de recherches sont menés sur le développement de biocarburants de deuxième génération ayant pour objectif principal de ne plus utiliser comme matière première les produits agricoles, ceux qui servent à l'alimentation humaine et animale.

Pour cela, la deuxième génération se développe de bioraffinage de la biomasse lignocellulosique qui valorise les molécules de structuration des plantes. Cette matière première provient de résidus agricoles (paille) et forestiers (herbe, bois), où des plantes provenant de cultures dédiées (taillis à croissance rapide).

Deux filières sont développées pour transformer la lignocellulose des plantes:

- a. **La filière biochimique** : permettant la production d'éthanol (filiale essence). Elle s'effectue en 3 grandes étapes. Des trois constituants majeurs de la biomasse lignocellulosique (cellulose, hémicelluloses et lignine) seule la cellulose est aujourd'hui transformable en éthanol. Une première étape consiste donc à extraire la cellulose puis à la transformer en glucose par hydrolyse à l'aide d'enzymes, bactéries capables de "digérer" et transformer la plante. Le glucose est ensuite fermenté à l'aide de levures pour obtenir de l'éthanol puis purifié dans une dernière étape par distillation et déshydratation (*Figure IV.3*).

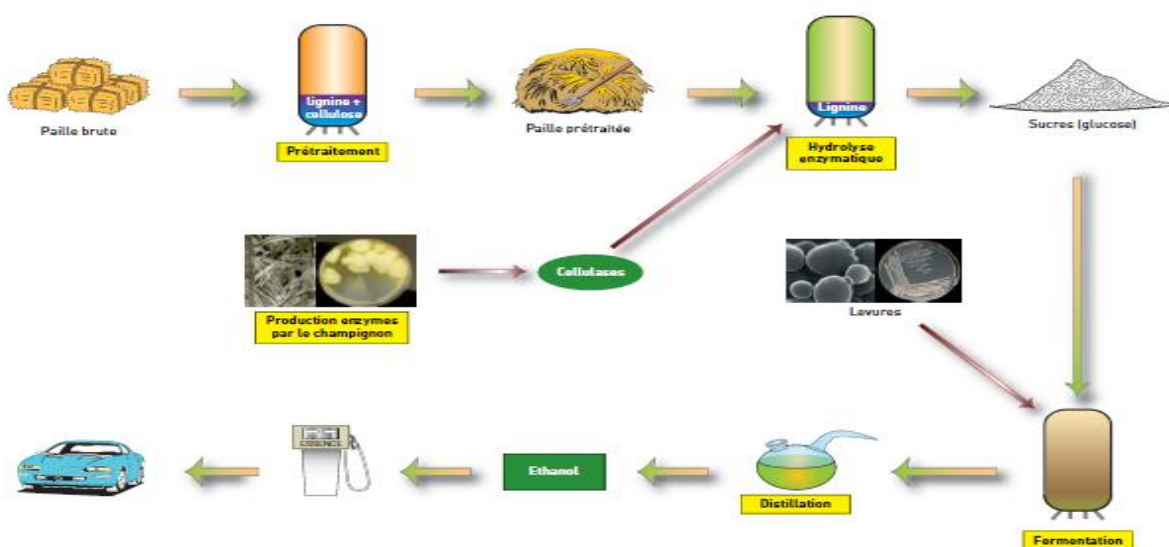


Figure IV.3 : Procédé de production d'éthanol 2^{ème} Génération voie biochimique

- b. **La filière thermochimique** : ou filière BTL (Biomass To Liquids), permet de produire du biodiesel et du biokérosène. La biomasse est conditionnée par pyrolyse ou torréfaction. Ensuite, elle est gazéifiée à plus de 1000°C en présence de vapeur d'eau ou d'oxygène. On obtient ainsi un gaz de synthèse, constitué de monoxyde de carbone (CO) et d'hydrogène (H₂). Le gaz de synthèse est purifié : des composés comme le soufre, les métaux ou le dioxyde de carbone (CO₂) sont supprimés. Une fois les composés indésirables éliminés, on peut procéder à la synthèse Fischer-Tropsch, une réaction qui transforme le gaz de synthèse en paraffines linéaires qui, hydrocraquées et isomérisées, produiront un gazole et un biokérosène de synthèse (**Figure IV.4**).

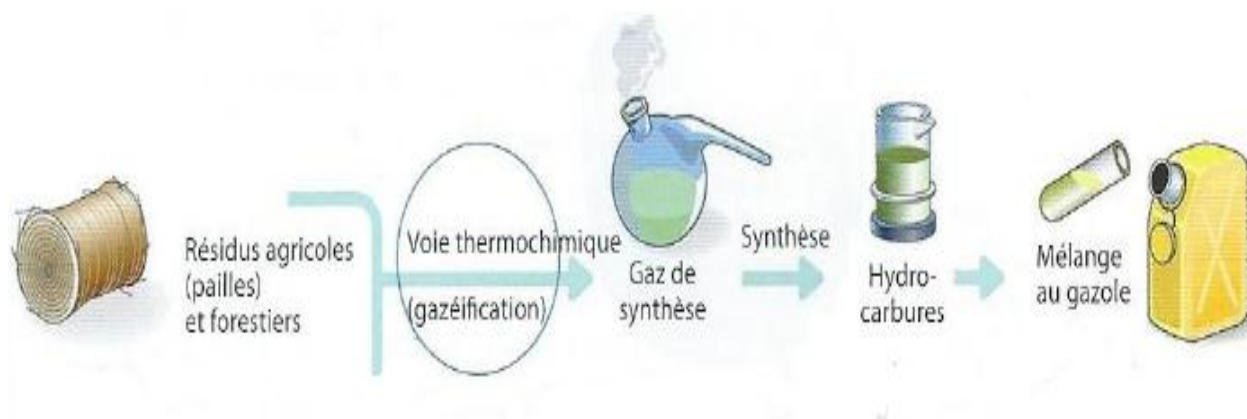


Figure IV.4 : Procédé de biodiesel 2^{ème} Génération voie thermochimique

IV.2.5.3. Troisième génération

Les biocarburants de troisième génération sont principalement produits par des microalgues. Très prometteuses, ces dernières sont naturellement très riches en huiles, et leur exploitation ne rentrera pas en compétition avec l'exploitation des terres cultivables.

Elles vivent tant en eau salée qu'en eau douce, et peuvent croître dans des eaux résiduaires. Avec leur contenu lipidique (triglycérides et acides gras libres), les lipides doivent être extraits puis transestérifiés pour produire du biodiesel [11,12], production du méthane par la digestion anaérobie des algues [13] et aussi la production d'hydrogène par photobiologie [14,15] (**Figure IV.5**).

Les biocarburants de troisième génération présentent un fort potentiel en matière de rendement, mais la technique demeure pour l'instant à l'étape de recherche [16].

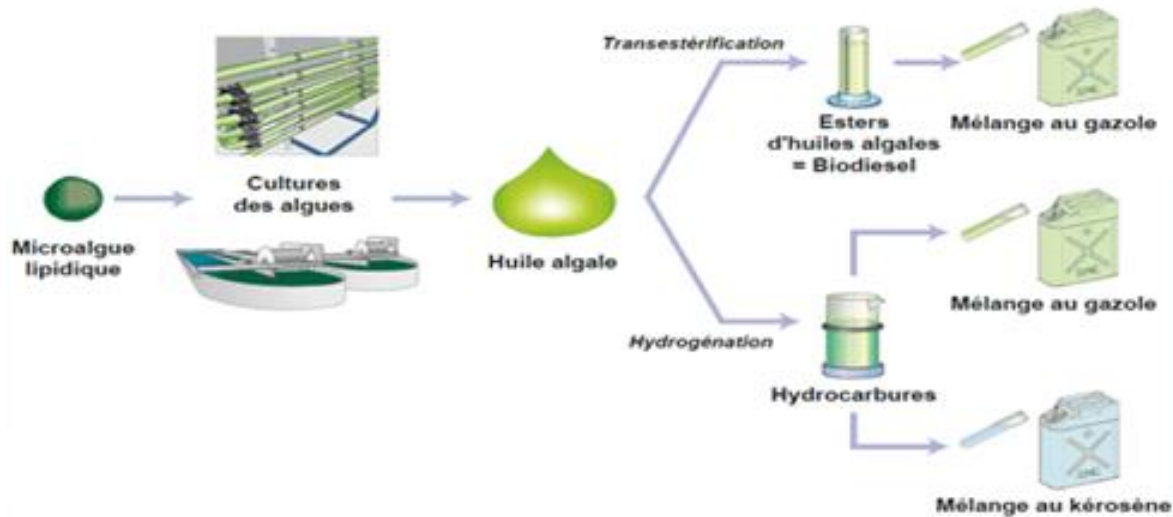


Figure IV.5 : Les filières de production de biocarburants de troisième génération

IV.2. 6. Le biodiesel comme carburant

IV.2.6. 1. Définition et propriétés du biodiésel

Le biodiésel est un carburant alternatif au diesel classique, dérivé du pétrole. Il peut être préparé à partir d'huile végétale ou des graisses animales, contenant majoritairement des triglycérides, selon deux voies de production : l'estérification d'acides gras obtenus par hydrolyse des triglycérides ou la transestérification directe de l'huile végétale. Généralement, la plupart des huiles utilisées donnent par hydrolyse des acides gras ayant entre 16 et 18 carbones, tels que l'acide palmitique (hexadécanoïque), linoléique (octadécadiénoïque), oléique (octadécénoïque) et stéarique (octadécanoïque). Ces constituants sont fonction de l'huile de départ. Des acides gras insaturés (C_{12} - C_{16}) sont par exemple présents dans l'huile de noix de coco.

IV.2. 6. 2. Les avantages et les inconvénients des biodiesels

Les avantages du biodiésel, en comparaison avec le diésel classique, sont nombreux et les principaux concernent la réduction des émissions d'échappement, la biodégradabilité, l'absence de soufre, le bilan énergétique positif, la compatibilité avec les moteurs diésel ainsi qu'avec les infrastructures distribuant le diésel. Un carburant classique est caractérisé par différents paramètres tels que son indice de cétane, sa viscosité cinématique. Ces propriétés dépendent de la composition du mélange, et donc de l'huile utilisée lors de la réaction. D'après les travaux de Gerhard Knothe [17], l'indice de cétane, nombre sans dimension illustrant le temps de retard à l'allumage dans la chambre de combustion d'un moteur, varie selon les acides gras présents. Plus ce nombre est grand, plus le temps de retard à l'allumage lors de la combustion est court. C'est un paramètre important relatif à la combustion du carburant. Le nombre de cétane augmente en fonction de la longueur des chaînes alkyles, ainsi que du degré de saturation de ces chaînes. Gerhard Knothe montre aussi que le nombre de cétane joue un rôle sur l'émission des oxydes d'azote. En effet, en augmentant ce paramètre, il y a une diminution des émissions d'oxydes d'azote. Un paramètre important à prendre en compte est la viscosité. Pour les carburants, on parle de viscosité cinématique. Sa valeur à 40°C pour le diésel classique est comprise entre 3 et 5 mm²/s. Concernant le biodiésel, sa valeur est toujours dépendante de la composition du système. Ce paramètre augmente avec l'augmentation de la longueur des chaînes des esters méthyliques ainsi qu'avec le niveau de saturation. Le biodiesel préparé à partir d'huile de colza a une viscosité cinématique de 4,5 mm²/s. L'avantage du biodiésel réside également dans l'absence de composés toxiques comme les oxydes d'azote (NO_x).

Les inconvénients du biodiesel sont aussi nombreux, les biodiesels ont un rendement énergétique plus faible que les carburants traditionnels et nécessitent donc une plus grande quantité pour produire le même niveau d'énergie. Certaines cultures vivrières pourraient être utilisées pour l'alimentation et pour les biodiesels. La demande augmentant, les prix risquent de s'accroître également. Les biodiesels ne sont pas encore disponibles facilement pour les consommateurs et la plupart des véhicules ne sont pas équipés pour fonctionner avec des biocarburants.

IV.2.6. 3. Comment produire du biodiésel

Beaucoup de travaux ont été effectués dans le but de produire des dérivés des huiles végétales ayant des propriétés et performances assez voisines de celles du diésel. On distingue cinq méthodes principales de production de dérivés d'huiles végétales [18,19]:

IV.2.6. 3.1. Microémulsion

Une microémulsion est formée spontanément lors d'un mélange de deux liquides normalement non miscibles souvent en combinaison avec un (ou plusieurs) co-surfactant (petite molécule amphiphile) ionique ou non ionique [20]. C'est une dispersion isotrope, claire ou translucide et thermodynamiquement stable [21]. On peut envisager un mélange d'une huile végétale, d'un ester et d'un dispersant (co-solvant), ou d'une huile végétale, d'un alcool(méthanol, éthanol ou le 1-butanol) et d'un surfactant, avec ou sans gazole. En raison de leur teneur en alcool, les microémulsions possèdent des chaleurs de combustions volumétriques plus faibles que le carburant diésel mais les alcools possèdent des chaleurs de vaporisation latente élevées et tendent à refroidir la chambre de combustion, ce qui permet de réduire le dépôt de carbone.

Une microémulsion entre une huile végétale et le méthanol possède des performances très proches du diésel. Le 2-octanol est une molécule amphiphile efficace dans la solubilisation micellaire du méthanol dans la trioléine et l'huile de soja [22]. Ainsi la viscosité a été réduite jusqu'à 11,2 cSt à 25°C.

IV.2.6. 3.2. Pyrolyse

Il s'agit de la décomposition d'un produit organique pour en donner d'autres sous l'effet de la chaleur seule ou aidée par un catalyseur [23]. Elle comprend l'échauffement en absence d'air et d'oxygène et le clivage des liaisons chimiques, afin d'aboutir à des molécules plus simples [21]. La chimie de la pyrolyse est difficile à interpréter vu le nombre de voies chimiques que la réaction peut confronter, ainsi que la variété de produits pouvant être obtenus. Généralement, la décomposition thermique de ces structures passe via la formation de radicaux libres ou par des ions carboniums.

Les premiers essais de pyrolyse des huiles végétales furent dans le but de synthétiser du carburant à partir de ces huiles. Grossley et al. [24] ont étudié l'effet de la température sur la nature des produits obtenus à partir de la pyrolyse des triglycérides. Les catalyseurs, surtout les sels métalliques, étaient utilisés dans plusieurs études afin d'obtenir des paraffines et des

oléfines similaires à celles existant dans les sources pétrolières. L'huile de soja a été décomposée thermiquement et distillée à l'air et l'azote avec un appareil de distillation standard ASTM [25,26]. Les performances de la fraction liquide issue de cette décomposition s'approchent de celles du diésel. L'huile de soja pyrolysée contient 79% de carbone et 11,88% d'hydrogène. Elle possède une viscosité faible et un indice de cétane élevé par rapport à l'huile végétale pure. L'indice de cétane est amélioré de 37,9 à 43 et la viscosité est réduite de 32,6 jusqu'à 10,2 cSt à 38°C [22].

IV.2.6. 3.3. Dilution

Une autre méthode pour utiliser l'huile végétale en tant que carburant, c'est de la diluer [27]. Cette dilution peut être accomplie avec le carburant diésel, un solvant ou de l'éthanol. La dilution de l'huile de tournesol avec le diésel dans un rapport de 1:3 en volume a été étudiée et testée par Ziejewski et al [28]. La viscosité de ce mélange était 4,88 cSt à 40°C.

IV.2.6. 6.4. Transestérification

Nommée aussi alcoololyse, c'est la réaction entre un ester et un alcool conduisant à un ester différent [29] (**Figure IV.6**).

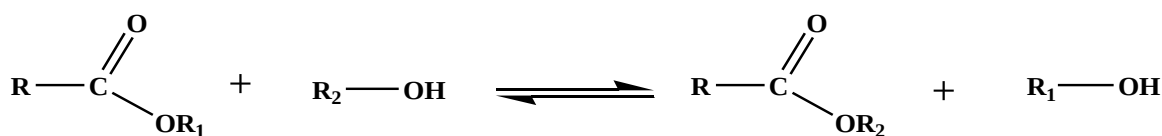


Figure IV.6: Réaction générale de la transestérification.

Dans la plupart des cas, il s'agit de la réaction entre le triglycéride contenu dans une huile végétale avec un alcool pour former le glycérol et un mélange de monoesters utilisés comme biocarburant [19] (**Figure IV.7**).

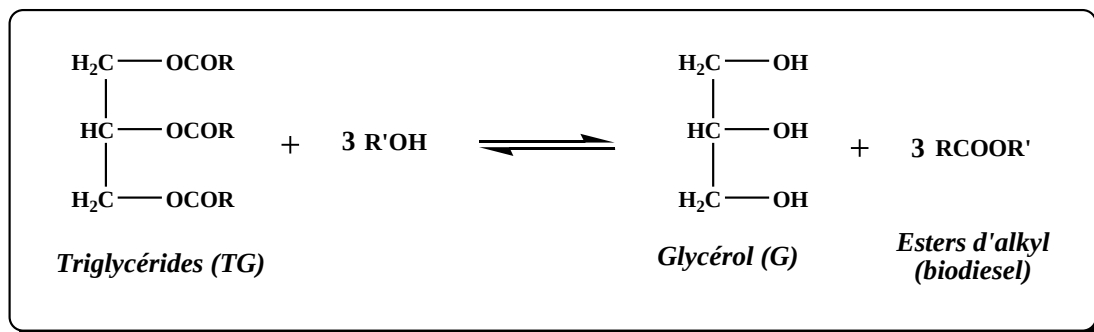


Figure IV.7: Réaction de transestérification des triglycérides avec l'alcool.

IV.2.6. 3.5. Estérification

Les acides gras obtenus par hydrolyse des huiles végétales, peuvent être également estérifiés à leur tour en présence d'alcools pour donner du biodiésel. L'estérification se fait en général par catalyse acide pour déplacer l'équilibre dans le sens de la formation de l'ester (Figure IV.8).

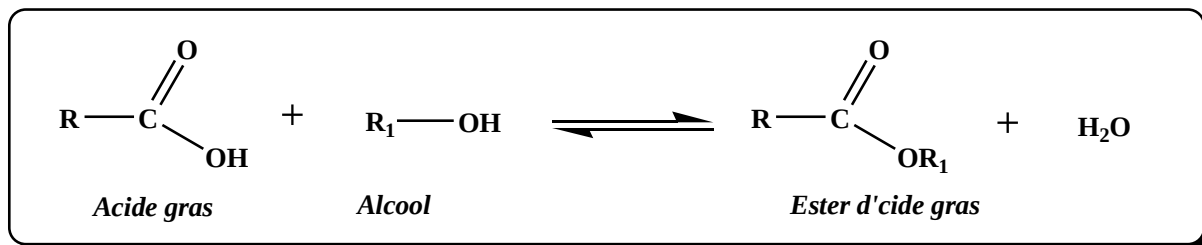


Figure IV.8: Réaction générale de l'estérification.

IV.2.6.4. Synthèse du biodiesel par estérification des acides gras

IV.2.6.4.1. Les acides gras

Les acides gras, molécules peu abondantes sous forme libre dans les matières grasses fraîches, sont des acides carboxyliques à chaîne aliphatique hydrophobe, saturés ou non saturés selon qu'ils ne contiennent pas ou contiennent des doubles liaisons. Les acides gras les plus courants sont les C₁₆ et C₁₈. En deçà de cette longueur, on parle d'acide gras à courte ou moyenne chaîne et au-delà, d'acide gras à longue chaîne de carbone [30]. Les formules développées de trois acides gras sont présentées dans les figures IV. 9, 10 et 11.

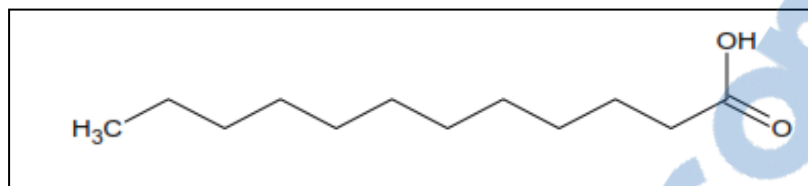


Figure IV.9: Acide laurique (C₁₂H₂₄O₂)

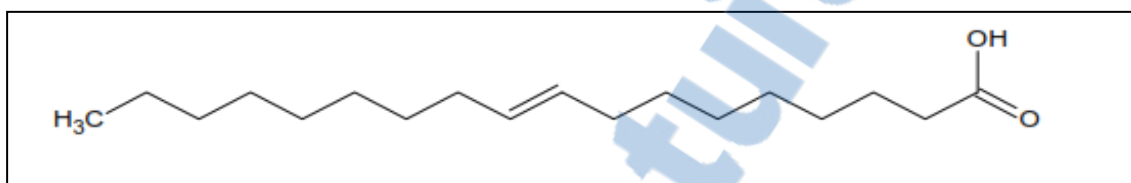


Figure IV.10 : Acide oléique (C₁₈H₃₈O₂)

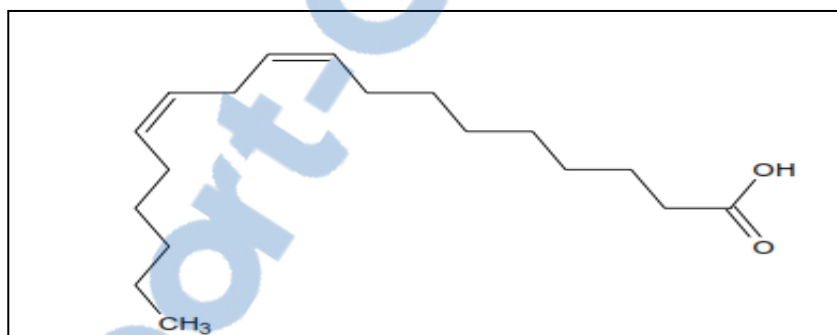


Figure IV.11: Acide linoléique (C₁₈H₃₂O₂)

IV.2.6.4.2. Procédés d'estérification des acides gras

Pour le procédé d'estérification, l'huile végétale doit préalablement être hydrolysée pour obtenir du glycérol et un mélange d'acides gras. Une distillation fractionnée est ensuite réalisée afin de séparer les acides gras pour les rendre les plus purs possible [31-33]. Les réactions d'hydrolyse et d'estérification sont présentées respectivement dans les *Figures IV.12 et 13*.

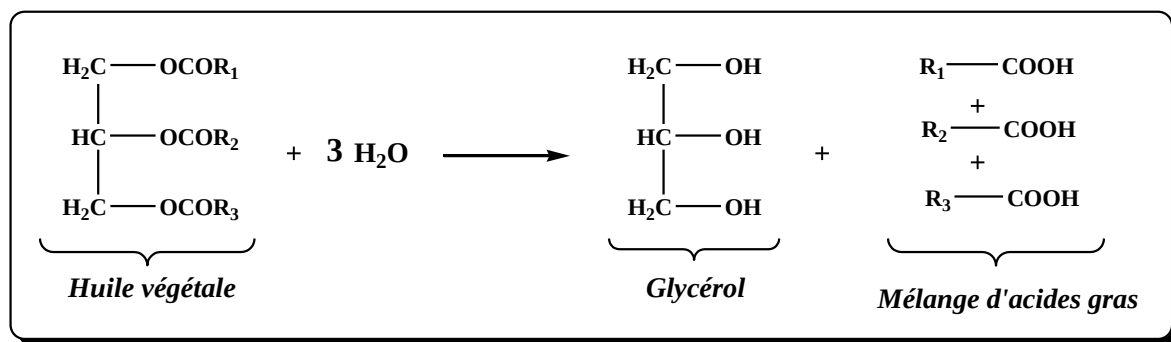


Figure IV.12: Réaction d'hydrolyse d'une huile végétale.

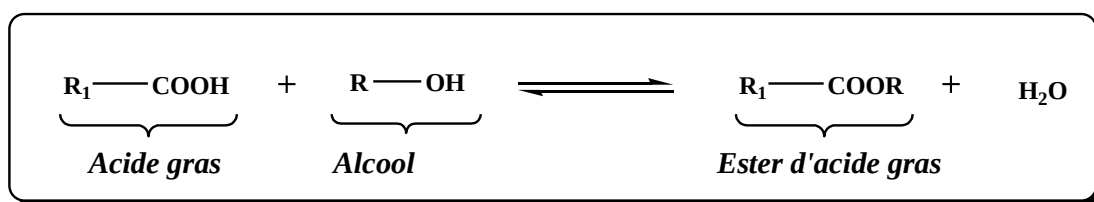


Figure IV.13: Réaction d'estérification d'un acide gras.

Le méthanol et l'éthanol sont les principaux alcools utilisés dans les réactions d'estérification des acides gras. Le méthanol a une meilleure réactivité que l'éthanol mais sa solubilité est moindre d'où une limitation de rendement due au transfert de masse. L'éthanol, par contre, est soluble mais moins réactif que le méthanol, ce qui a un impact positif sur le rendement mais négatif sur la vitesse de réaction.

IV.2.6.4.3. Mécanisme de la réaction

La réaction de transestérification se fait selon ce mécanisme (Figure IV.14) :

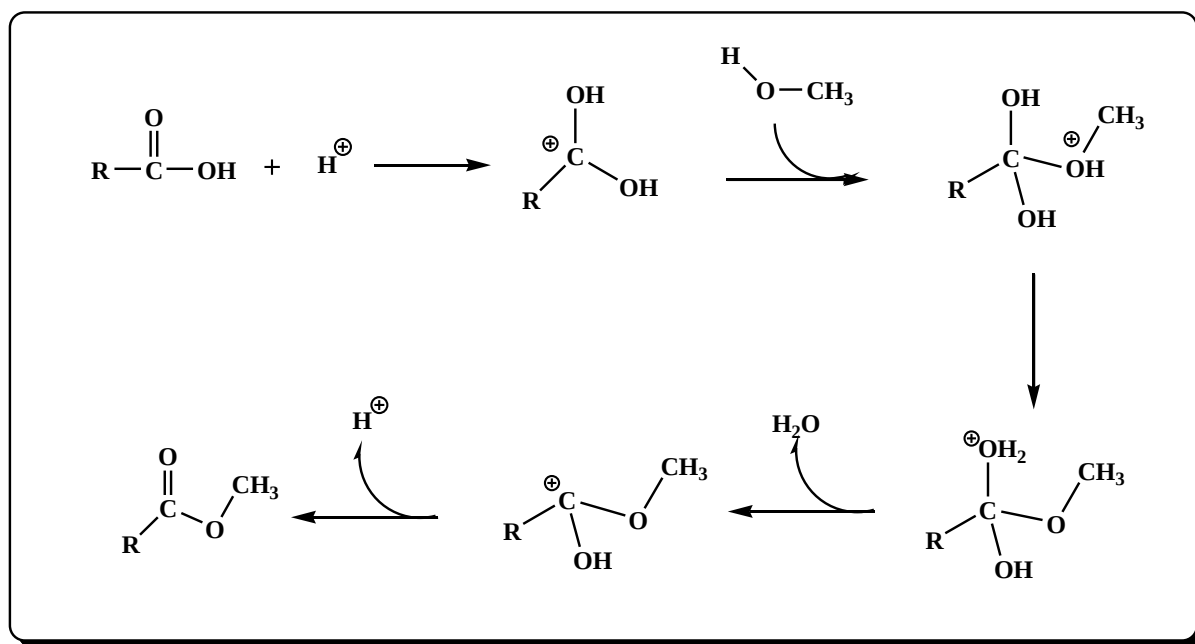


Figure IV.14 : Mécanisme de la réaction d'estérification d'acide gras par le méthanol catalysée par un acide.

IV.2.6.4.4. Estérification par catalyse acide homogène et hétérogène

Beaucoup de recherche ont eu pour thème l'estérification des acides gras par catalyse acide homogène et hétérogène. On cite ci-dessous quelques travaux.

IV.2.6.4.4.1. Les catalyseurs homogènes acides

Actuellement, les catalyseurs acides homogènes sont les plus utilisés dans les procédés industriels d'estérification pour la production de biodiésel, principalement en raison de leur efficacité à des températures relativement modérées et de leur coût moins élevé que les catalyseurs hétérogènes et surtout enzymatiques.

Parmi les catalyseurs acides, on distingue :

- Les acides de Brønsted (comme HCl [34], H_2SO_4 [35], acide paratoluènesulfonique, acide benzènesulfonique [36]).
- les acides de Lewis (comme $AlCl_3$ et $ZnCl_2$) [37].

Chapitre IV : Synthèse de biodiésel par estérification d'acide gras

- Les complexes métalliques acides comme les X (3-hydroxy-2-méthyl-4-pyrone)₂(H₂O)₂, avec X = Sn, Pb, Hg, Zn [38].

Ces catalyseurs acides ont en général l'avantage de ne pas être sensibles à l'humidité et donnent des rendements importants en esters d'acide gras.

Abiney et al. [39], ont démontré que l'énergie d'activation de la réaction d'estérification d'acide oléique par l'éthanol en présence de catalyseur SnCl₂. H₂O est très proche de l'énergie d'activation de la même réaction catalysée par H₂SO₄. Selon les auteurs, ce catalyseur est très efficace pour la production de biodiésel (93% de conversion pendant 2h) et moins corrosif que H₂SO₄ (**Figure IV.15**).

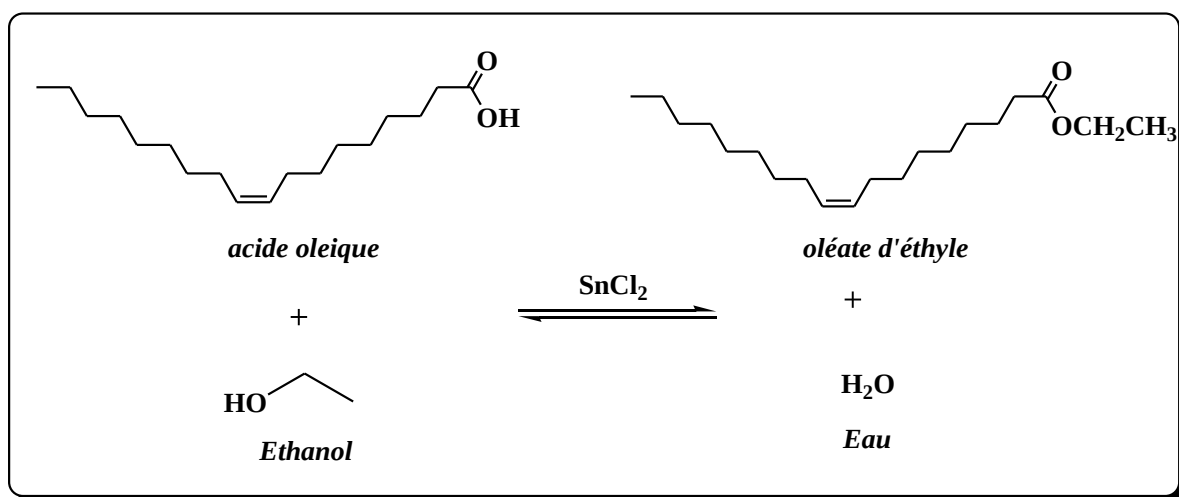


Figure IV.15 : Réaction d'estérification d'acide oléique par l'éthanol en présence de catalyseur SnCl₂.

Atu et al. [40], ont démontré que la température optimale d'estérification d'acide palmitique par le méthanol en présence d'acide sulfurique H₂SO₄ est de 65°C, avec un rendement supérieur à 95%, après 60 minutes de réaction (**Figure IV.16**).

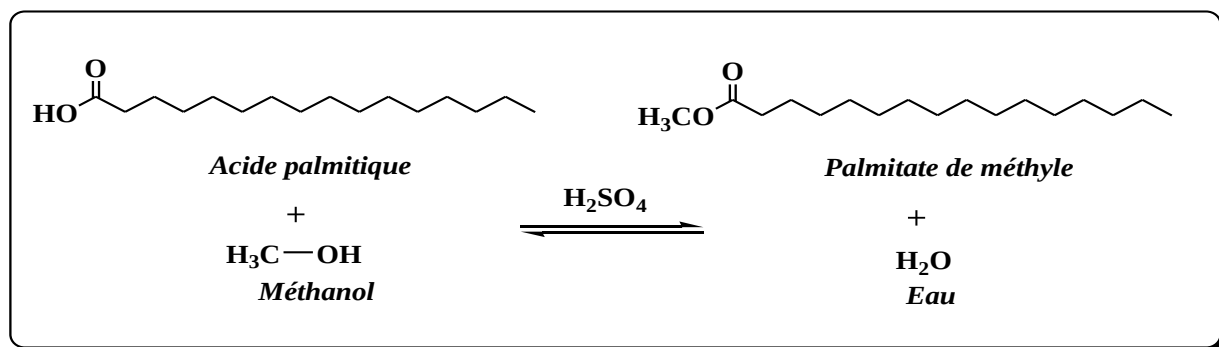


Figure IV.16 : Réaction d'estérification d'acide palmitique par méthanol en présence de catalyseur H_2SO_4 .

Behzad et al. [41], ont trouvé que le 4-sulfobenzyle imidazolium hydrogénosulfite (**Figure IV.17**) avec les différentes chaînes alkyles (IL4A, IL6A, IL8A, IL4B, IL6B, IL8B), est un catalyseur très efficace pour l'estérification d'acide oléique par le méthanol. Le catalyseur ILB8 donne un bon rendement (95%) en ester d'acide oléique dans des conditions relativement douces (**Figure IV.18**).

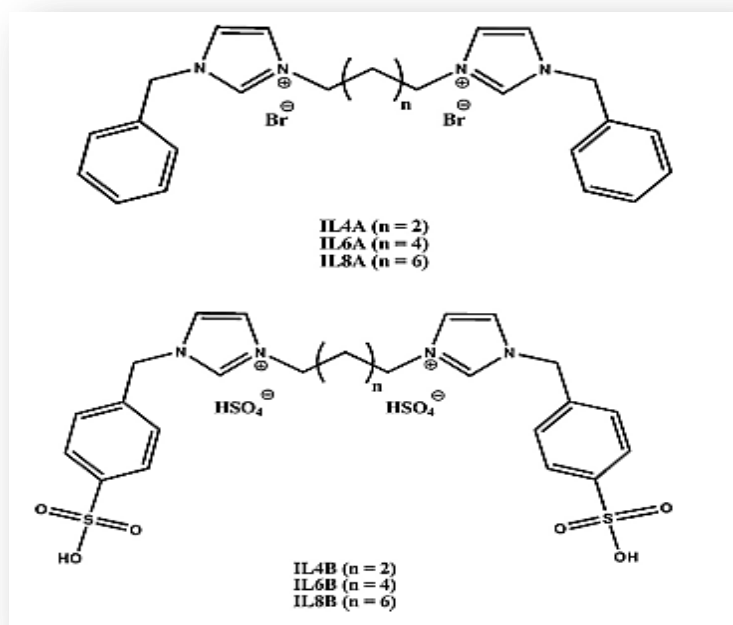


Figure IV.17 : Catalyseur liquide ionique

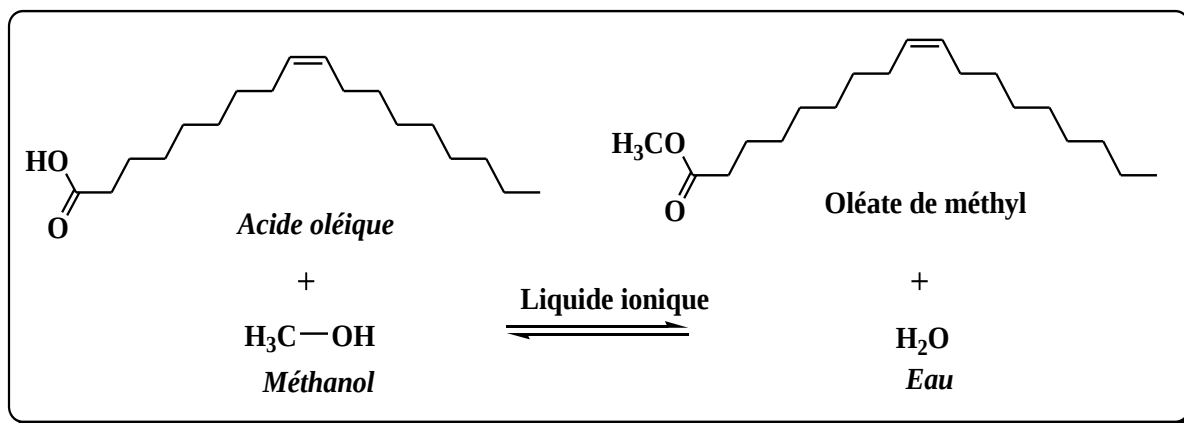


Figure IV.18: Réaction d'estérification d'acide oléique par méthanol en présence de catalyseur liquide ionique.

IV.2.6.4.4.2. Les catalyseurs hétérogènes acides

Des catalyseurs hétérogènes peuvent aussi être utilisés dans le cadre de réactions d'estérifications des acides gras. Leur intérêt principal est leur séparation aisée du milieu réactionnel, par simple filtration, ainsi que leur durée de vie plus ou moins élevée selon le catalyseur. La possibilité de réutiliser des catalyseurs hétérogènes dans plusieurs cycles de réaction présente un avantage non négligeable pour la production de biodiésel à l'échelle industrielle : la consommation réduite de catalyseur implique une réduction des coûts de production et de traitement [42]. Le procédé résultant serait, à terme, plus sûr, moins coûteux et plus respectueux de l'environnement.

Les catalyseurs acides peuvent être répertoriés comme suit :

- **oxyde de zirconium et d'étain modifiés :**

Parmi les catalyseurs solides acides, la zircone sulfatée (SO_4/ZrO_2) a retenu beaucoup d'attention lors des 20 dernières années à cause de ses propriétés acides élevées[43,44].

Cependant, malgré ses propriétés catalytiques performantes dans beaucoup de réactions, cette zircone semble inactive en conditions douces.

Comme alternatifs à la zircone sulfatée (SO_4/ZrO_2), Furuta et al. [45] ont utilisé l'oxyde d'étain sulfaté (SO_4/SnO_2), la zircone-alumine sulfatée ($\text{SO}_4/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), et la zircone-

alumine tungstée ($\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) dans la méthanolyse de l'huile de soja et l'estérification de l'acide octanoïque par le méthanol. La zircone-alumine tungstée semble être un catalyseur prometteur car elle maintient son activité (>90%) jusqu'à 100 h et elle est capable de réaliser les deux réactions mais à température élevée ($T > 200^\circ\text{C}$ pour la transestérification et $T > 175^\circ\text{C}$ pour l'estérification)(*Figure IV.19*).

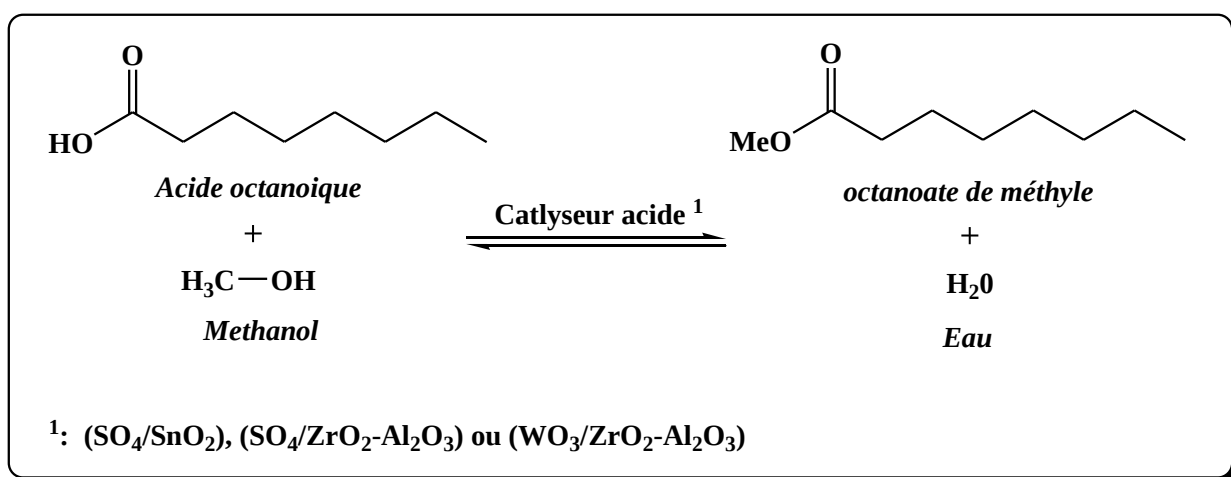


Figure IV.19 : Réaction d'estérification d'acide octanoïque par méthanol en présence de catalyseur solide acide.

Lopez et al. [43], ont étudié la zircone modifiée par du titane, sulfates ou tungstates pour deux réactions réalisées simultanément: la transestérification des tricaprylins et l'estérification des acides oléiques par l'éthanol. La zircone dopée au titane ($\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$), montre une activité plus importante que celle de la zircone tungstée (WO_3/ZrO_2) en transestérification mais en estérification c'est l'inverse. Les auteurs expliquent cela par l'empoisonnement des sites basiques de la zircone dopée au titane en présence des acides libres pendant l'estérification de ces acides. La zircone tungstée se montre comme la plus adéquate : elle est capable de réaliser les deux réactions et est plus facilement régénérable que la zircone sulfatée (SO_4/ZrO_2) (*Figure IV.20*).

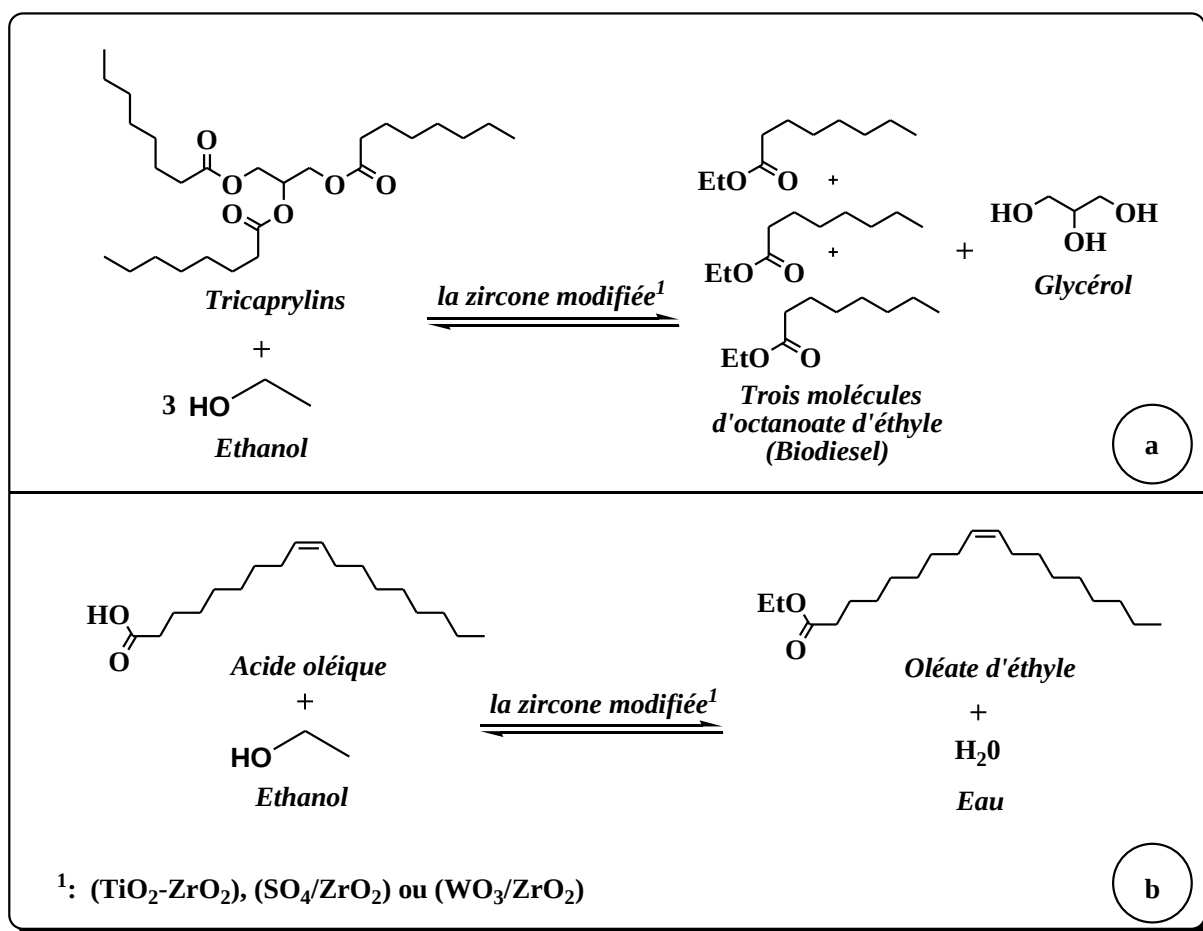


Figure IV.20 : Réaction de transesterification de tricaprylins (a) et d'estérification d'acide oléique (b) par l'éthanol en présence de la zircone modifiée.

• Les hétéropolyacides

Les hétéropolyacides sont intéressants car ils ont des sites acides de Brønsted forts. Ces acides sont des catalyseurs homogènes dans le milieu réactionnel. Cependant ils se comportent comme des solides une fois qu'ils sont transformés en sels ou supportés. Leur acidité dépend largement de la nature du métal et du nombre de protons qu'ils comprennent [46-50].

Giri et al.[46], ont utilisé le sel d'ammonium de l'acide phosphotungstique dans l'estérification de l'acide palmitique par le méthanol. Ils ont montré qu'un échange partiel des protons par l'ammonium offre une force acide plus importante que lorsque cet échange est total (**Figure IV.21**).

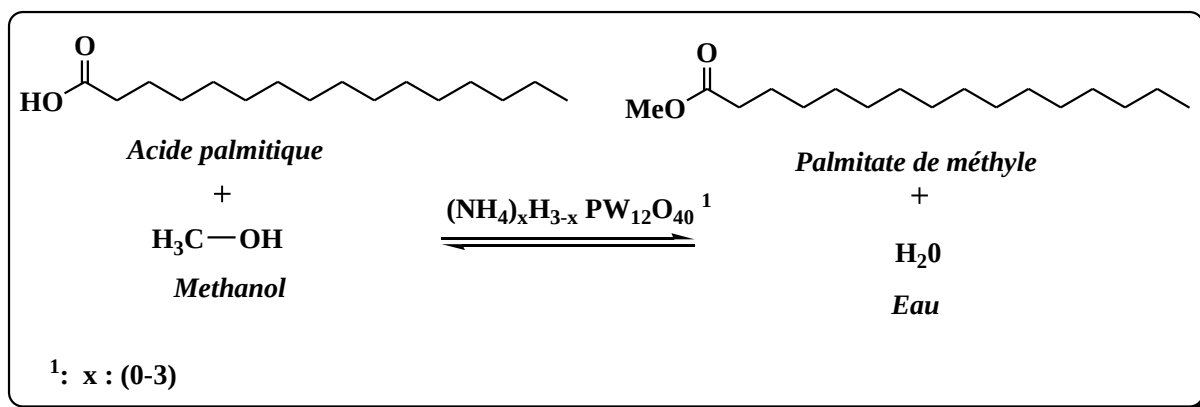


Figure IV.21 : Réaction d'estérification d'acide palmitique par méthanol en présence de $(\text{NH}_4)_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

Alsalmé et al.[51] ont étudié les hétéropolyacides à base de tungstène, en homogène et en hétérogène, comme catalyseurs pour l'estérification de l'acide hexanoïque (**Figure IV.22**) et la transestérification des propanoate et hexanoate d'éthyle (**Figure IV.23 et 25**). Ils ont remarqué que leur activité, est plus importante que celle des catalyseurs homogènes acides usuels. D'après les auteurs, elle serait fonction de leur force acide: $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} = \text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} > 15\% \text{ H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Nb}_2\text{O}_5, 15\% \text{ H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2, 15\% \text{ H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HY}, \text{H-Beta} > \text{Amberlyst-15}$. Cependant, l'activité par unité de masse des catalyseurs diminue dans un autre sens : $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} = \text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} > \text{Amberlyst-15} > \text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \text{ supporté} > \text{HY}, \text{H-Beta}$.

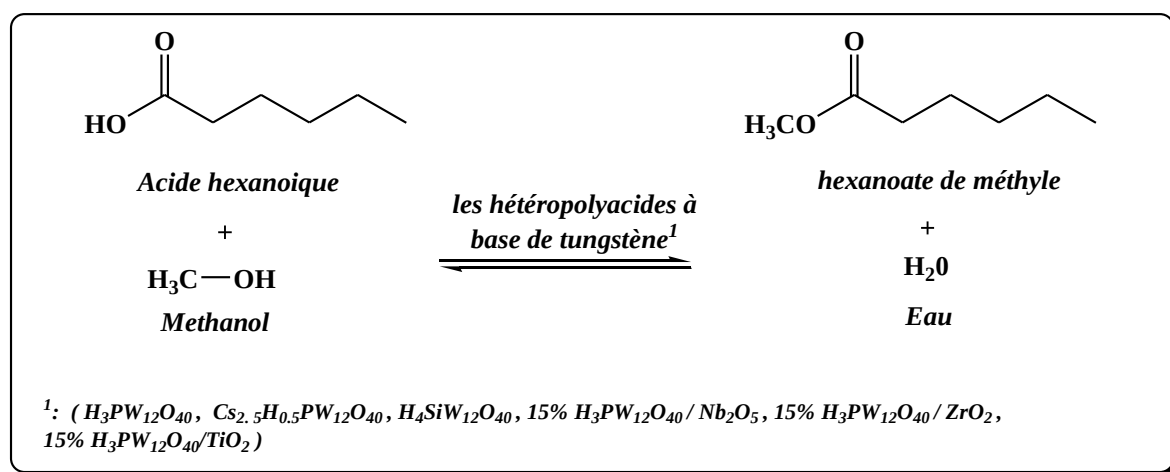


Figure IV.22 : Réaction d'estérification d'acide hexanoïque par le méthanol en présence des hétéropolyacides à base de tungstène.

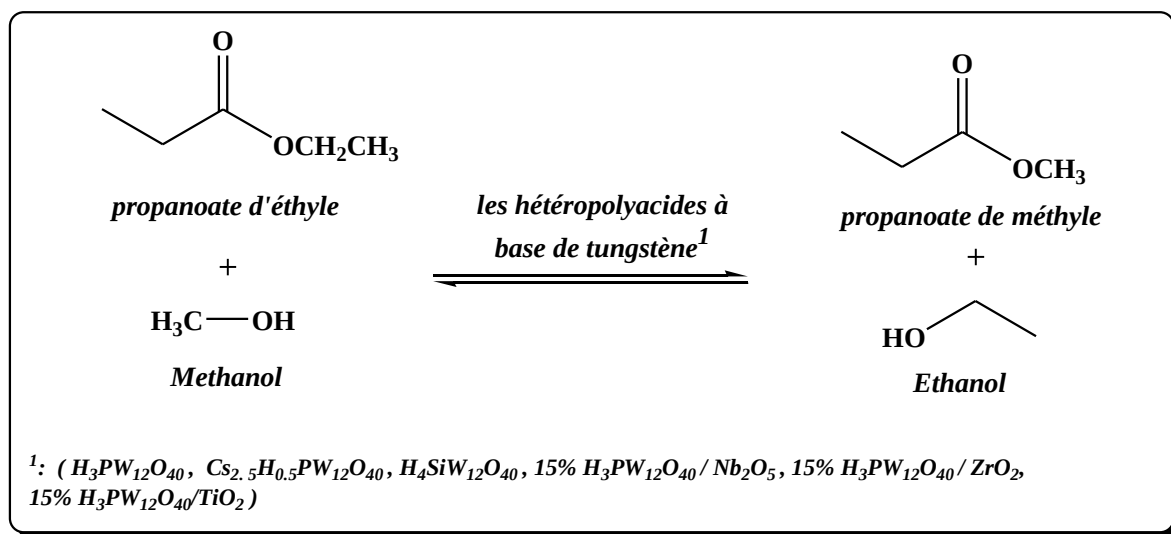


Figure IV.23 : Réaction de transestérification de propanoate d'éthyle par le méthanol en présence des hétéropolyacides à base de tungstène.

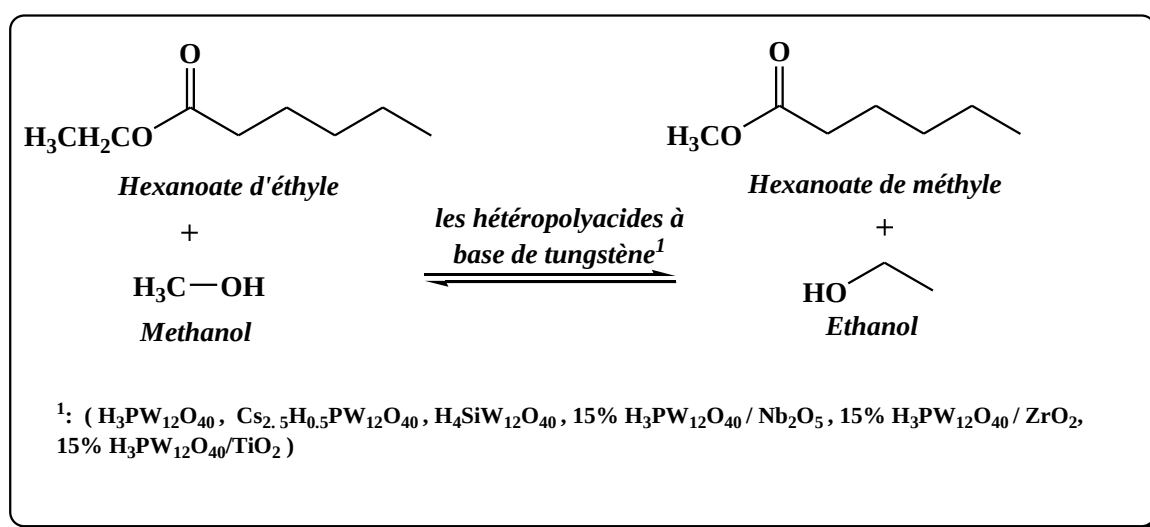


Figure IV.24 : Réaction de transestérification d'hexanoate d'éthyle par le méthanol en présence des hétéropolyacides à base de tungstène.

- **Zéolithes acides :**

Elles ont été étudiées pour la production du biodiésel. Les zéolithes peuvent être préparées avec une variation étendue de propriétés acides et texturales et permettent de surmonter les limitations diffusionnelles afin de produire le biodiésel d'une façon optimale.

Chung et al.[52], ont étudié l'estérification des acides libres contenus dans l'huile de friture par le méthanol en présence de différentes zéolithes. Ainsi ils ont testé la ZSM-5(MFI), la mordenite (MOR), la faujasite (FAU), la zéolithe β et des silicates avec différents rapports Si/Al. Ils ont remarqué que les propriétés acides ne sont pas les seules à influencer sur la conversion des acides libres, mais que la structure des pores de la zéolithe est en relation directe avec cette conversion. Des pores étroits comme ceux de la ZSM-5 pourront faciliter l'estérification des acides. La conversion est de 80% pour la ZSM-5 et la mordenite à 60°C pendant 3 h.

- **Matériaux mésoporeux :**

Carmo et al.[53], ont étudié la réaction d'estérification d'acide palmitique par le méthanol, éthanol et isopropanol en présence de matériaux mésoporeux de type Al-MCM-41 avec des rapports Si/Al différents. Selon les auteurs le catalyseur Al-MCM-41, donne une bonne conversion qui atteint 79% en présence de méthanol à 130°C pendant 2h de réaction (*Figure IV.25 et 26*).

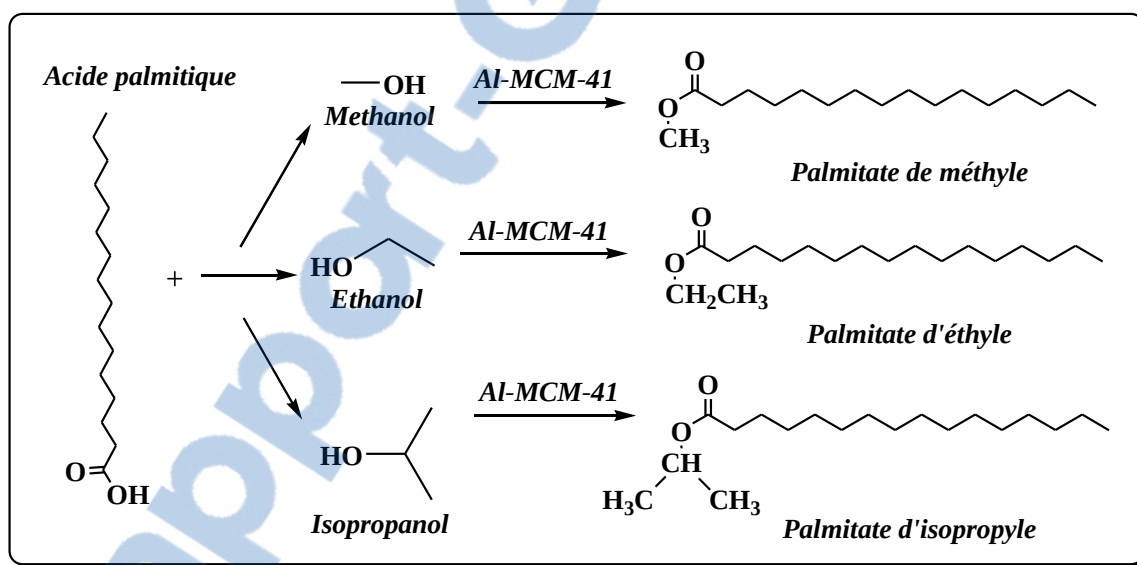


Figure IV.25 : Réaction d'estérification d'acide palmitique par le méthanol, éthanol et isopropanol en présence du catalyseur Al-MCM-41

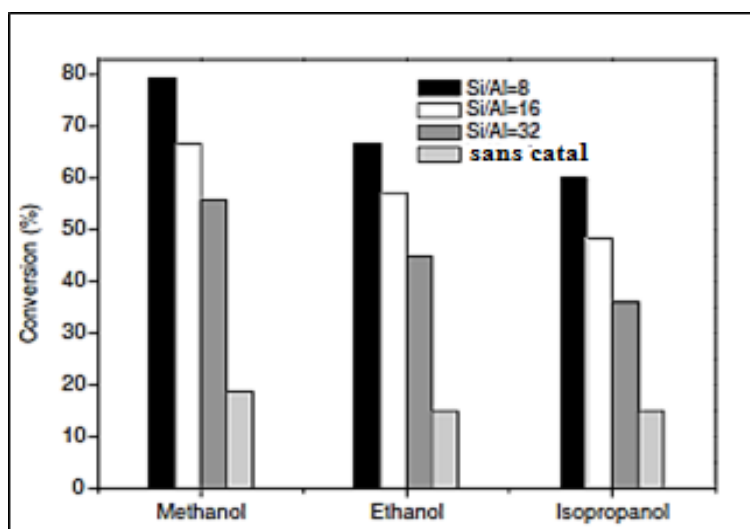


Figure IV.26 : Effet du rapport Si/Al de Al-MCM-41 sur la réaction d'estérification d'acide palmitique par différents alcools.

Varsha et al. [54], ont développé un catalyseur solide, comprenant l'acide 12-tungstophosphorique ($H_3PW_{12}O_{40}$) supporté sur MCM-41. Ce catalyseur a été utilisé dans la réaction d'estérification d'acide laurique par un alcool (le 1-butanol) (*Figure IV.27*).

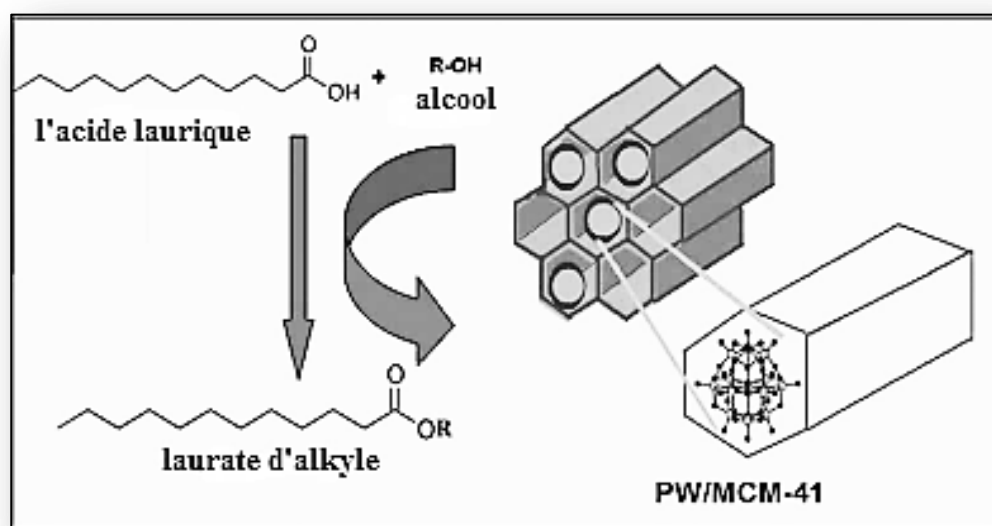


Figure IV.27: Schéma de la réaction d'estérification d'acide laurique par un alcool en présence d'acide 12-tungstophosphorique ($H_3PW_{12}O_{40}$) supporté par MCM-41.

Chapitre IV : Synthèse de biodiésel par estérification d'acide gras

Plusieurs paramètres ont été étudiés par Varsha et al.[59], afin d'optimiser la formation de laurate de butyle. Les résultats d'optimisation sont représentés dans le tableau suivant (*Tableau IV.1*) :

Tableau IV.1 : Résultats d'optimisation de la réaction d'estérification d'acide laurique en présence d'acide 12-tungstophosphorique ($H_3PW_{12}O_{40}$) supporté par MCM-41.

Un rendement de 95% est obtenu avec les conditions suivantes			
Quantité d'acide ($H_3PW_{12}O_{40}$) ancré dans MCM-41(%)	Temps (h)	Température (°C)	rapport molaire Acide/Alcool
30	3	90	1 : 2

IV.3. Application de la synthèse de biodiésel par les catalyseurs étudiés

IV.3.1. Synthèse de biodiésel par les matériaux Al-FSM-16 et Al-SBA-15 pour différents rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Pour réaliser la synthèse de biodiésel, nous avons choisi comme réactifs l'acide laurique ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$), et le méthanol (CH_3OH).

L'acide laurique est le principal acide gras de l'huile de coprah (huile du cocotier), dont il constitue environ 50 % des acides gras. On le trouve également en faible quantité dans le lait de vache ainsi que dans le lait maternel humain. Il est peu coûteux, se conserve bien, est non toxique et sans danger à manipuler.

On a d'abord essayé d'effectuer cette réaction d'estérification à 70°C en mettant l'acide laurique dans le méthanol en présence du catalyseur Al-FSM-16 non protoné pour différents rapports ($\text{SiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50,75$ et 100) et H-Al-FSM-16 pour le rapport ($\text{SiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$). Puis cette réaction a été aussi effectuée en présence de H-Al-SBA-15 pour les rapports $\text{SiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50,75$ et 100 .

IV.3.1.1. Préparation de la forme protonée des matériaux

Ces matériaux sont mis en contact avec une solution de NH_4NO_3 (0,5 M) sous reflux à 80°C pendant 2 heures, puis les solides obtenus sont calcinés à 450°C pendant 4 heures. Ainsi on obtient les formes protonées correspondantes.

IV.3.1.2. Procédé de synthèse d'ester d'acide gras

Dans un ballon muni d'un réfrigérant, on introduit 1mmole (0,2g) de l'acide laurique dans 16ml de méthanol, après on ajoute 0,01g (5%) de catalyseur. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation magnétique en chauffant à 70°C pendant 8h. Après l'estérification, le mélange réactionnel est filtré pour récupérer le catalyseur, ensuite on ajoute au mélange réactionnel une solution de NaCl (35ml) pour faire passer en phase organique le peu d'ester qui se trouvait en phase aqueuse. La phase organique est ainsi lavée de l'acide laurique qu'elle contenait par une solution de NaHCO_3 , puis séchée sur MgSO_4 . Le Lauréate de méthyle est obtenu après évaporation (*Figure IV.28*).

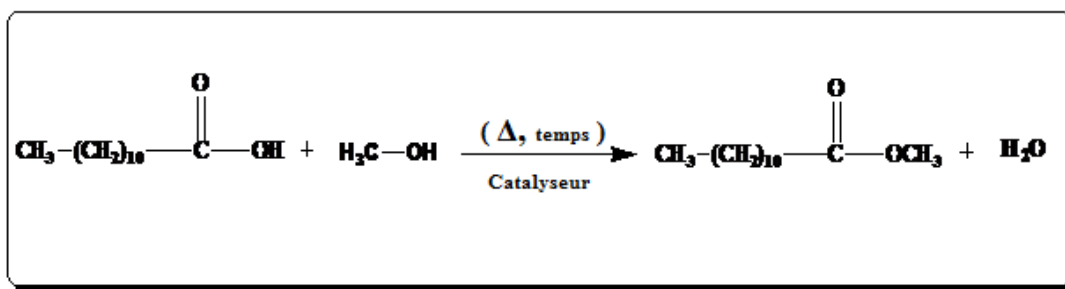


Figure IV.28: Réaction d'estérification d'acide laurique par méthanol en présence de catalyseur mésoporeux.

Les produits obtenus sont caractérisés par :

- **IR**

Les analyses infrarouges ont été réalisées sur un spectromètre IR à transformée de Fourier JASCO-4200, sur des pastilles d'échantillons de produits mélangés au bromure de potassium (KBr). Les fréquences de vibrations sont exprimées en cm^{-1} .

- **RMN- ^1H**

Les spectres RMN- ^1H ont été enregistrés sur un appareil de type « BRUCKER » 300 MHz. Les déplacements chimiques et les constantes de couplages sont donnés en ppm (partie par million) par rapport au tétraméthylsilane (TMS).

IV.3.1.3. Résultats

Les résultats de cette réaction d'estérification avec les catalyseurs FSM-16 non protonés pour différents rapports ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=75$; 50) et FSM-16 protoné ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=75$) sont représentés dans le tableau suivant (**Tableau IV.2** :

Tableau IV.2 : Influence du rapport ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) de Al-FSM-16 protoné et non protoné sur le rendement de la réaction.

Les catalyseurs	Rapports ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)	Rendements (%)
Al-FSM-16	50	60
	75	54
	100	50
H-Al-FSM-16	75	58

Les résultats de l'influence du teneur en aluminium du catalyseur H-Al-SBA-15 sont représentés dans le tableau suivant (**Tableau IV.3**) :

Tableau IV.3 : Influence du catalyseur SBA-15 protoné avec différents rapports ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) sur le rendement de la réaction.

Catalyseur	Rapports ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)	Rendements (%)
H-Al-SBA-15	50	85
	75	79
	100	76

D'après les résultats du **tableau IV.3** obtenus on observe que plus le rapport ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) augmente plus le rendement diminue. Ceci est relié directement à la quantité d'aluminium. Comme l'acidité est reliée principalement aux sites aluminiques, cela explique la diminution du rendement avec l'augmentation du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Dans un deuxième temps on remarque que le rendement augmente légèrement lorsqu'on utilise FSM-16 protoné au lieu de FSM-16 non protoné de même rapport ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 75$). Ceci s'explique par le fait que les propriétés acides et catalytiques des matériaux mésoporeux sont étroitement liées au nombre de protons qui compensent la charge négative de l'aluminium de la charpente. Le matériau H-Al-FSM-16 ayant une acidité de Bronsted élevée est plus actif que Al-FSM-16.

En comparant entre les deux types de catalyseurs testés (forme protonée), on remarque que le catalyseur de type SBA-15 donne un rendement plus important (79%) que la FSM-16 (58%). Cette différence est due au diamètre des pores plus élevé pour SBA-15 que celui de FSM-16, ce qui facilite les phénomènes de diffusion des réactifs vers les sites catalytiques acides. Par conséquent, le rendement est plus important dans le cas de SBA-15.

IV.3.2. Effet de quelques paramètres sur la synthèse de biodiésel par le catalyseur H-Al-SBA-15

IV.3.2.1. Effet du temps

Pour faire cette étude nous avons retenu le catalyseur H-Al-SBA-15 avec le rapport ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$) puisqu'il nous a donné le meilleur rendement.

On fait réagir toujours l'acide laurique avec le méthanol en présence de H-Al-SBA-15 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$), le tout est chauffé à 70°C, sous agitation magnétique. Après des temps de réaction variant (2h, 8h, 24h), le produit désiré est obtenu avec les rendements qui sont représentés dans le tableau suivant : (**Tableau IV. 4**).

Tableau IV.4 : Influence du temps sur le rendement de la réaction d'estérification d'acide laurique en présence du catalyseur H-Al-SBA-15 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$).

Temps (heures)	Rendement (%)
2	85
8	90
24	91

Selon les résultats obtenus dans le **Tableau IV.4**, le rendement de la réaction augmente légèrement (5%) lorsqu'on passe de 2h à 8h de réaction, mais reste presque le même au-delà de 8h.

IV.3.2.2. Effet de la longueur de la chaîne grasse

On a également refait cette réaction en faisant réagir d'autres acides gras, palmitique ou stéarique avec du méthanol en présence de catalyseur H-Al-SBA-15 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$), la réaction s'effectue toujours à 70°C pendant 8h. Le (**Tableau IV.5**) regroupe les résultats obtenus.

Tableau IV.5 : Influence de la longueur de la chaîne grasse sur le rendement de la réaction d'estérification d'acide laurique en présence du catalyseur H-Al-SBA-15 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$).

Les acides gras	Rendements (%)
L'acide laurique C ₁₂	90
L'acide palmitique C ₁₆	86
L'acide stéarique C ₁₈	83

D'après les résultats ci-dessus, on remarque : quand la longueur de la chaîne d'acide gras augmente, le rendement diminue, ceci est probablement dû à un effet d'encombrement stérique. Les résultats d'identification spectroscopique des produits obtenus par IR et RMN-¹H sont donnés dans l'annexe (voir Annexe).

IV.3.2.3. L'effet de la substitution du méthanol par l'éthanol

On fait réagir l'acide laurique avec l'éthanol en présence de catalyseur H-Al-SBA-15 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$), à 70°C pendant 8h de réaction. L'ester éthylique d'acide laurique est obtenu avec un rendement de 84% (**Tableau IV.6**).

Tableau IV.6: Influence de la substitution du méthanol par l'éthanol sur le rendement de la réaction d'estérification d'acide laurique en présence du catalyseur H-Al-SBA-15 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$).

L'alcool	Rendement (%)
Méthanol	90
Ethanol	84

La substitution du méthanol par l'éthanol provoque une diminution de rendement, car le premier est plus réactif que le second et ceci est en accord avec les travaux de Carmo et al.[53].

IV. 3.3. Discussion

- L'obtention du rendement le plus élevé avec le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ faible est directement liée à l'acidité élevée de Brønsted à teneur élevée en Al. Comme le nombre de sites acides diminue avec une augmentation du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, les propriétés hydrophobes et hydrophiles du catalyseur sont impliquées dans le processus catalytique. Lorsque ce rapport diminue, c'est-à-dire que la quantité d'aluminium augmente, l'hydrophilicité augmente également. L'incorporation d'aluminium conduit à la diminution des groupements Si-OH dans les parois des pores et à la formation de groupements hydroxyles Si (OH) Al supplémentaires avec une forte acidité de Brønsted.

De plus, les résultats obtenus indiquent que l'incorporation de Al dans Si-SBA-15 laisse moins de silanols libres et de sites acides de Lewis. Liang et al. [55] ont observé de nouveaux signaux, à 1546 et 1639 cm^{-1} , dans les spectres IR de la pyridine adsorbée sur les catalyseurs Al-SBA-15. Ils ont suggéré que des sites acides de Brønsted ont été améliorés dans ces échantillons.

Puisque l'ion Si^{4+} a été remplacé par l'ion Al^{3+} de charge moins dans les parois de silice, la charge négative d'Al-O-Si est différente de celle de Si-O-Si. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus de mesures de potentiel zêta des catalyseurs Al-SBA-15 et est l'une des raisons possibles de l'augmentation de l'acidité catalytique de Brønsted.

- Le taux de conversion en fonction du temps de réaction pour $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ et le rendement de la réaction augmentent légèrement avec l'augmentation du temps de contact jusqu'à 8 h. Après 24 h, aucune augmentation significative n'a été obtenue.
- L'activité catalytique a été testée pour d'autres acides (acide laurique, acide palmitique et acide stéarique) avec du méthanol ainsi que pour l'acide laurique avec deux alcools différents (méthanol et éthanol) dans les conditions réactionnelles optimisées.

Dans les deux cas, il est noté que le rendement diminue. Ces résultats peuvent s'expliquer par la différence des effets stériques et inductifs de l'alcool utilisé qui est directement liée à la charge positive de l'ion carbonium après réaction nucléophile avec l'acide laurique, comme indiqué dans la littérature [56]. Puisque le méthanol peut donner un ion carbonium avec un degré plus élevé de charge positive comparé à celui de l'éthanol, la conversion d'estérification avec le méthanol devient plus élevée que celle avec l'éthanol.

Pour la réactivité des acides gras avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle, les effets stériques sont également importants pour les sites acides fixés sur la surface; il semble qu'il soit plus difficile pour les molécules de méthanol d'atteindre le groupe carboxylique protoné lorsqu'il y a blocage de l'accès par la chaîne alkyle.

Ces explications confirment l'obtention du meilleur rendement de la réaction d'estérification de l'acide laurique avec le méthanol pour un rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ faible. De plus, les données analytiques RMN ^1H et spectroscopie infrarouge ont confirmé l'obtention du (Laurate de méthyle) avec le rendement le plus élevé: RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 0,869 (t, 3H), 1,253 (m, 16H), 1,620 (m, 2H), 2,300 (t, 2H), 3,640 (s, 3H). IR: $\nu_{\text{C-H}} = 2884 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CO-O}} = 1738 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{O-C}} = 1193 \text{ cm}^{-1}$.

IV.3.4. Réutilisation du catalyseur

Dans le but de voir l'effet du catalyseur réutilisé sur le rendement réactionnel le catalyseur H-Al-SBA-15 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$), utilisé pendant 8h pour la réaction d'estérification, est séparé par filtration, lavé au méthanol et laissé sécher une nuit à l'air ambiant. Puis il est utilisé à nouveau dans la réaction d'estérification d'acide laurique par le méthanol à ($T=70^\circ\text{C}$, $t=8\text{h}$).

On constate que le rendement chute de 90% à 70% lors de la réutilisation du catalyseur. Cette chute de rendement peut provenir d'une désactivation de quelques sites acides du catalyseur ou une perte de masse lors des processus de filtration et réutilisation.

IV.3.5. Mécanisme proposé

Le mécanisme proposé pour cette réaction de type Eley Rideal (**Figure IV.28**) qui se fait en 4 étapes :

1. Adsorption d'acide sur les sites acides du catalyseur et la formation d'électrophile.
2. Fixation d'alcools sur ces électrophiles.
3. Elimination d'eau.
4. Désorption d'ester.

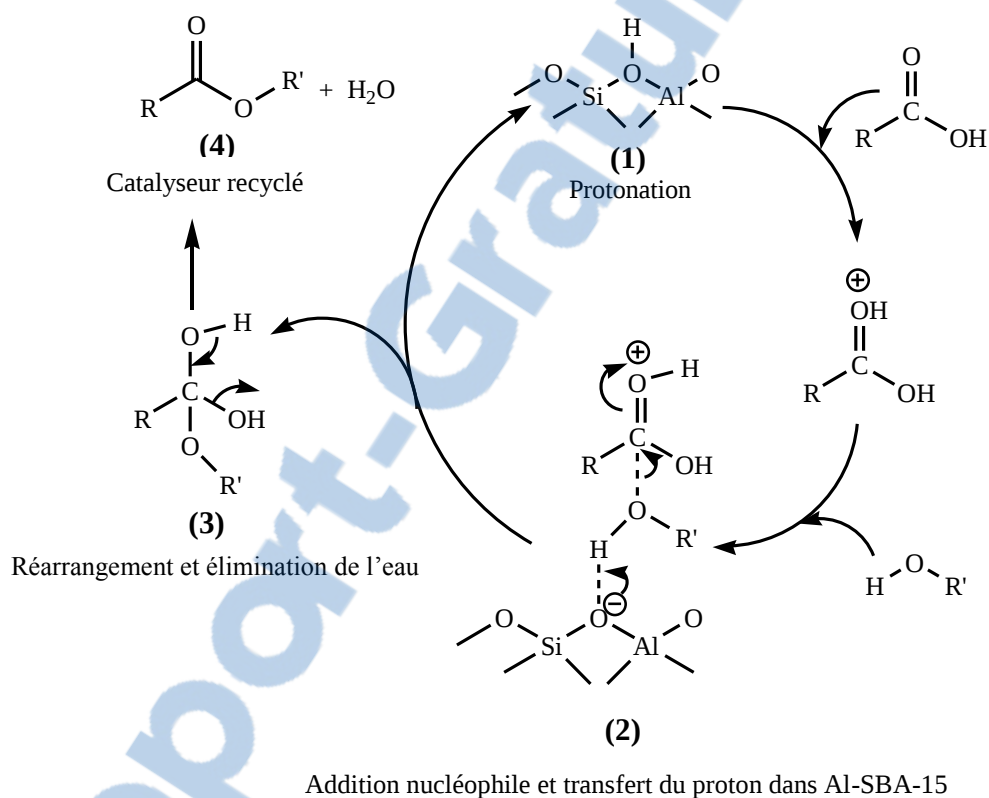


Figure IV.29: Représentation schématique du mécanisme d'estérification proposé.

IV.4. Conclusion

On conclue que quelque soit le catalyseur H-Al-SBA-15, Al-FSM-16 ou le H-Al-FSM-16 avec différents rapports ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50, 75, 100$) la réaction d'estérification a eu lieu.

Les meilleurs rendements ont été obtenus avec les formes protonées des catalyseurs, H-Al-SBA-15 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$) ayant permis d'obtenir le meilleur rendement (90%).

Le rendement de la réaction a augmenté avec le temps réactionnel.

La longueur de la chaîne d'acide gras a une influence notable sur la réaction, on a constaté que plus la chaîne augmente plus le rendement diminue.

Nous constatons également une légère diminution du rendement avec l'alcool éthylique par rapport à l'alcool méthylique.

Une diminution non négligeable du rendement est constatée lors de la réutilisation du catalyseur.

IV.5. Références bibliographiques

- [1] T.C.G. Kibbey, L. Chen, L.D. Do and D.A. Sabatini, *Fuel*, **2014**, 116, 432.
- [2] G.H. Huang, F. Chen, D. Wei, X.W. Zhang and G. Chen, *Appl. Energy*, **2010**, 87, 38.
- [3] E.G. Shay, *Biomass and Bioenergy*, **1993**, 4, 227.
- [4] A. Demirbas, *biofuels : Securing the Planet's Future Energy Needs*, springer, **2009**.
- [5] D. Ballerini, *les Biocarburants état des lieux, perspectives et enjeux du développement*, IFP publications, Editions TECHNIP, **2006**.
- [6] H. Scragg Alan, *biofuels Production, application and development*, CAB International **2009**.
- [7] E. Poitrat, *les biocarburants en France et en Europe (ADEM)*, Lyon, **2005**.
- [8] P. Colonna, *la chimie verte*, Edition TEC et DOC, **2006**.
- [9] [www.ifp.fr/content/download/45711/1017150/version/4/file/Tout Savoir Sur Les Biocarburants.pdf](http://www.ifp.fr/content/download/45711/1017150/version/4/file/Tout+Savoir+Sur+Les+Biocarburants.pdf).
- [10] Sall Hamath, *ministre du développement rural et de l'agriculture du Sénégal, programme spécial biocarburants*, juillet **2007**.
- [11] P.G. Roessler, L.M. Brown, T.G. Dunahay, D.A. Heacox, E.E. Jarvis, J.C. Schneider, S.G. Talbot, K.G. Zeiler, *Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels Production*, **1994**, 255.
- [12] M. Gavrilscua, Y. Chisti, *Biotechnology Advances*, **2005**, 23, 471.
- [13] P. Spolaore, C. Joannis-Cassan, E. Duran, A. Isambert, *J. Bioscience and Bioengineering*, **2006**, 101, 87.
- [14] M.L. Ghirardi, L. Zhang, J.W. Lee, T. Flynn, M. Seibert, E. Greenbaum, A. Melis, *Trends in Biotechnology*, **2000**, 18, 506.
- [15] F. Kargi, L.K. Kapdan, *Enz. Microb. Tech.*, **2006**, 38, 569.
- [16] A.L. Hantson, D. Thomas, *En jeux technologiques et écologiques majeurs des Biocarburants*, Congrès Français de Thermique, SFT, Belgique, mai **2010**, 5.
- [17] G. Knothe, *Energy Environ. Sci.*, **2009**, 2, 759.
- [18] E.G. Shay, *Biomass and Bioenergy*, **1993**, 4, 227.
- [19] F. Ma, M.A. Hanna, *Bioresource Technology*, **1999**, 70, 1.
- [20] A.W. Schwab, M.O. Bagby, B. Freedman, B., *Fuel*, **1987**, 66, 1372.
- [21] P.B. Weisz, W.O. Haag, P.G. Rodewald, *Science*, **1979**, 206, 57.
- [22] M.O. Bagby, *International Winter Meeting of the ASAE, Hyatt Regency Chicago*, **1987**.
- [23] Sonntag N.O.V, (4th edn. ed.), D. Swern, Editor, *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, John Wiley and Sons, New York, USA, **1979**, 1, 99.
- [24] T.D. Grossley, T.D. Heyes, B.J.F. Hudson, *JAOCS*, **1962**, 3, 9.
- [25] R.A. Niehaus, C.E. Goering, L.D. Savage Jr, S.C. Sorenson, *Trans. ASAE*, **1986**, 29, 683.
- [26] A.W. Schwab, G.J. Dykstra, E. Selke, S.C. Sorenson, E.H. Pryde, *JAOCS*, **1988**, 65, 1781.
- [27] A. Srivastava, R. Prasad, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2000**, 4, 111.
- [28] M. Ziejewski, K.R. Kaufman, G.L. Pratt, *Seminar II, Northern Regional Research Center, Peoria, Illinois*, 19-20 October, **1983**.
- [29] N.L. Allinger, M.P. Cava, D.C. De Jongh, C.R. Johnson, N.A. Lebel, C.L. Stevens, 6ème ed, **1983**, 2.
- [30] C. Scrimgeour, *Chemistry of Fatty Acids*. In: *Bailey's Industrial Oil and Fat Products Sixth Edition Volume 1 - Edible Oil and Fat Products : Chemistry, Properties, and Health Effects*, **2005**, 1.
- [31] P.B. Rasmussen, E. Friis, E. Chemiewinkel, *Research and Consultancy Centre on Chemistry, Occupational Health and Environment, University of Amsterdam, Amsterdam*, **1994**.
- [32] A. Stautz, M. Dobernowsky, H. Gertel-Kloos, L. Lißner, B. Meyer, A. Wagner, *Handbook Vegetable Oil Esters - Innovative Products in Metal Cleaning*. Kooperationsstelle, Hamburg, **2002**.
- [33] D.B. Turley, F. Areal, J.E. Copeland, *Home-Grown Cereals Authority, York, UK*, **2004**.
- [34] M.I. Al-Widyan, A.O. Al-Shyokh, *Bioresource Technology*; **2002**, 85, 253.
- [35] B. Freedman, R.O. Butterfield, E.H. Pryde, *J. the American Oil Chemists Society*, **1986**, 63, 1375.
- [36] G. Guan, K. Kusakabe, N. Sakurai, K. Moriyama, *Fuel*, **2009**, 88, 81.
- [37] N.U. Oriano Jr, R. Venditti, D.S. Argyropoulos, *Fuel*; **2009**, 88, 560.
- [38] F. Abreu, D. Lima, E. Hamú, S. Einloft, J. Rubim, P. Suarez, *Journal of the American Oil Chemists' Society*; **2003**, 80, 601.

- [39] Abiney L. Cardoso, Soraia Cristina Gonzaga Neves and Marcio J. da Silva, *Energies*, **2008**, 1, 79.
- [40] Atu A. Ayuk; Emeka C. Umunakwe and Akunna E. Ejele, *Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences*, **2011**, 2, 897.
- [41] B. Aghabarari, N. dorostkar, M. Ghiaci, S. G. Amini, E. Rahimi, M.V. Martinez-Huerta, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2014**, 45, 431-435
- [42] T.F. Dossin, M.F. Reyniers, R.J. Berger, G.B. Marin, *Appl. Catal. B: Environmental*, **2006**, 67, 136.
- [43] D.E. López, J.G. Goodwin Jr., D.A. Bruce, S. Furuta, *Appl. Catal. A*, **2008**, 339, 76.
- [44] X. Li, K. Nagaoka, J.A. Lercher, *J. Catal.*, **2004**, 227, 130.
- [45] S. Furuta, H. Matsushashi, K. Arata, *Catal. Commun.*, **2004**, 5, 721.
- [46] B.Y. Giri, K.N. Rao, B.L.A.P. Devi, N. Lingaiah, I. Suryanarayana, R.B.N. Prasad, P.S.S. Prasad, *Catal. Commun.*, **2005**, 6, 788.
- [47] K. Narasimharao, D.R. Brown, A.F. Lee, A.D. Newman, P.F. Siril, S.J. Tavener, K. Wilson, *J. Catal.*, **2007**, 248, 226.
- [48] F.C. Chai, F. Zhai, Y. Chen, X. Wang, Z. Su, *Adv. Synth. Catal*, **2007**, 34, 1057.
- [49] V.V. Bokade, G.D. Yadav, *Trans I Chem E, Part B*, **2007**, 85, 372.
- [50] L. Pesaresi, D.R. Brown, A.F. Lee, J.M. Montero, H. Williams, K. Wilson, *Appl. Catal. A*, **2009**, 360, 50.
- [51] A. Alsalme, E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov, *Appl. Catal. A*, **2008**, 349, 170.
- [52] K.H. Chung, D.R. Chang, B.G. Park, *Bioresource Technology*, **2008**, 99, 7438.
- [53] A.C. Carmo, L. K.C. de Souza, C. E.F. da Costa, E. Longo, G. da Rocha Filho, J. R. Zamian, *Fuel*, **2009**, 88, 461.
- [54] V. Brahmkhatri, A. Patel, *Fuel*, **2012**, 102, 72.
- [55] C. Liang, M.C. Wie, H.H. Tseng, E.C. Shu, *J. Chem. Eng.* **2003**, 223, 785.
- [56] B. Rabindran Jermy, A. Pandurangan, *Appl. Catal. A. Gen.*, **2005**, 288, 25.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'étude présentée dans ce manuscrit repose sur la synthèse de différents matériaux mésoporeux (FSM-16, MCM-41, MCM-48 et SBA-15), purement siliciques et incorporés par l'aluminium pour différentes sources d'aluminium (aluminat de sodium, isopropoxyde d'aluminium, hydroxyde d'aluminium et sulfate d'aluminium) pour différents rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (10, 25, 50, 75 et 100). Ces matériaux sont préparés par différentes méthodes, ensuite sont caractérisés par différentes techniques physico-chimiques.

L'analyse structurale par DRX, nous a permis d'obtenir les résultats suivants:

- Des matériaux mésoporeux de types Si-MCM-41, Si-MCM-48, Si-FSM-16 et Si-SBA-15 bien structurés.
- La structure mésoporeuse de ces solides fonctionnalisés par différentes sources l'aluminium pour différents rapports varie d'un matériau à l'autre. Les meilleures structures obtenues sont :
 - ✓ Al-FSM-16 avec l'aluminat de sodium,
 - ✓ Al-MCM-41 avec l'aluminat de sodium et l'hydroxyde d'aluminium,
 - ✓ Al-MCM-48 avec l'hydroxyde d'aluminium
 - ✓ et Al-SBA-15 avec l'aluminat de sodium et l'isopropoxyde d'aluminium, pour les rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50, 75$ et 100.

Ces différents résultats sont probablement dû à l'effet de la solubilité de ces sources dans le milieu réactionnel. On remarque aussi lorsque la teneur en aluminium augmente, il perturbe la structure qui devient ainsi moins ordonnée. Les autres caractérisations sont effectuées sur les structures optimisées.

L'analyse texturale par adsorption-désorption d'azote à 77K de ces matériaux donne des surfaces spécifiques, des volumes mésoporeux et des diamètres de pores très importants. Dans les matériaux incorporés par l'aluminium, nous avons remarqué une diminution de la surface spécifique, du volume mésoporeux et du diamètre des pores avec l'augmentation de la teneur en aluminium par contre l'épaisseur des parois augmente. Cette évolution s'explique par le remplacement dans les parois des liaisons Si-O par celles de Al-O qui sont plus élevées.

Conclusion générale

L'analyse chimique a permis de vérifier l'incorporation de l'aluminium dans le réseau de ces matériaux.

Les images MET ont confirmé que les structures de ces matériaux présentent un arrangement régulier.

Les résultats de mesures de potentiel zéta montrent que pour différents rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, les solides (FSM-16, MCM-41, SBA-15 et MCM-48) présentent des potentiels négatifs entre $2 < \text{pH} < 11$. Ces résultats confirment l'insertion d'aluminium par la présence de la forme tétraédrique de AlO_4^- du fait que le potentiel zéta (ζ) permet une estimation de la charge de surface portée par ceux-ci.

Des mesures de l'hydrophobicité ont été effectuées par adsorption de vapeur d'eau sur les matériaux de type FSM-16, SBA-15 pour différents rapports. Les résultats montrent que les isothermes obtenues sont de type V. Ce type indique un caractère hydrophobe dû aux faibles interactions entre adsorbant et adsorbat. On a observé que l'hydrophobicité augmente avec l'augmentation de la teneur en aluminium donc la concentration des groupes silanols devient plus faible, avec cette augmentation de la quantité d'aluminium.

Pour évaluer les performances catalytiques des matériaux qui ont manifesté un caractère hydrophobe (Al-FSM-16 et Al-SBA-15), nous avons opté pour la réaction d'estérification des acides gras produisant un biodiesel. Pour cela, nous avons étudié quelques paramètres de cette réaction. On conclue de ces résultats expérimentaux que quelque soit le catalyseur H-Al-SBA-15, Al-FSM-16 ou le H-Al-FSM-16 avec les différents rapports ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50, 75, 100$) la réaction d'estérification a eu lieu.

Les meilleurs rendements ont été obtenus avec les formes protonées des catalyseurs, H-Al-SBA-15 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$) ayant permis d'obtenir le meilleur rendement (90%).

Le rendement de la réaction a augmenté avec le temps réactionnel.

La longueur de la chaîne d'acide gras a une influence notable sur la réaction, en effet, on a constaté que plus la chaîne augmente plus le rendement diminue.

Nous constatons également une légère diminution du rendement avec l'alcool éthylique par rapport à l'alcool méthylique.

Une légère diminution du rendement est constatée lors de la réutilisation du catalyseur.

Perspectives

Au regard des résultats obtenus dans cette thèse, nous nous proposons d'orienter la poursuite des travaux par l'incorporation d'autres métaux par exemple le Galium ou des groupements sulfonés sur les matériaux qui sont stables hydrothermiquement pour améliorer les rendements en réduisant le coût de production du biodiesel.

Annexes

1. Caractérisation de la Kanémite et FSM-16 par DRX

Résultats d'analyse par diffraction des rayons X de la Kanémite purement silicique et incorporée par l'aluminium (aluminat de sodium) pour différents rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10, 25, 50, 75, 100$ (Figures 1 et 2).

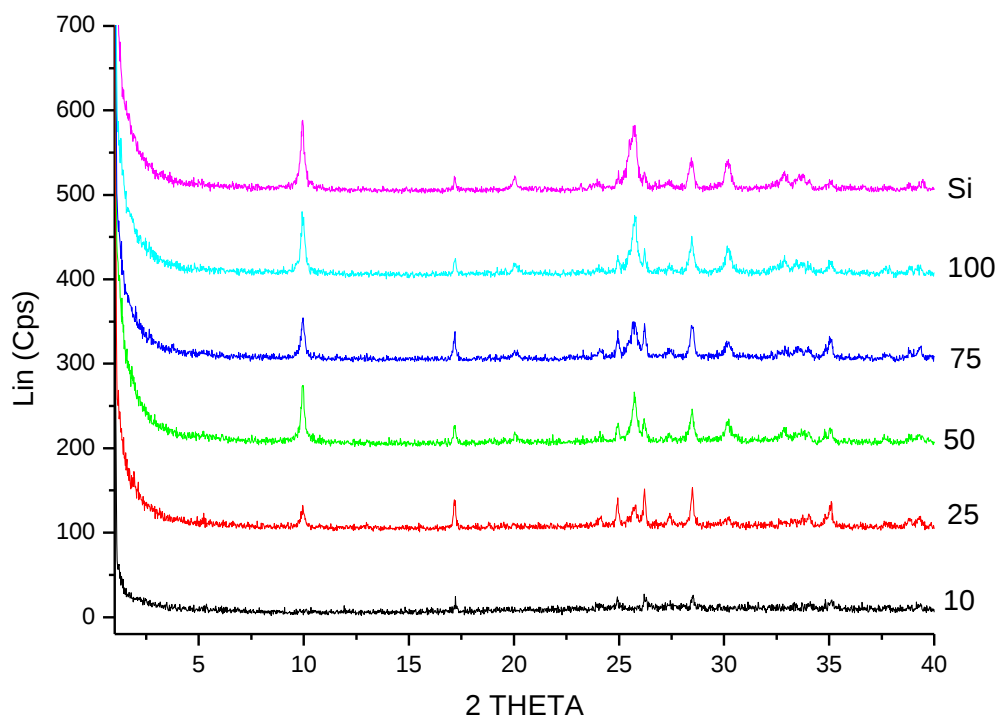


Figure 1 : diffractogrammes de RX de la kanémite pour différents rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Les diffractogrammes de Si-kanémite et Al-kanémite présentent tous les pics caractéristiques de la kanémite l'intensité de ces pics diminue avec l'augmentation de la teneur en aluminium.

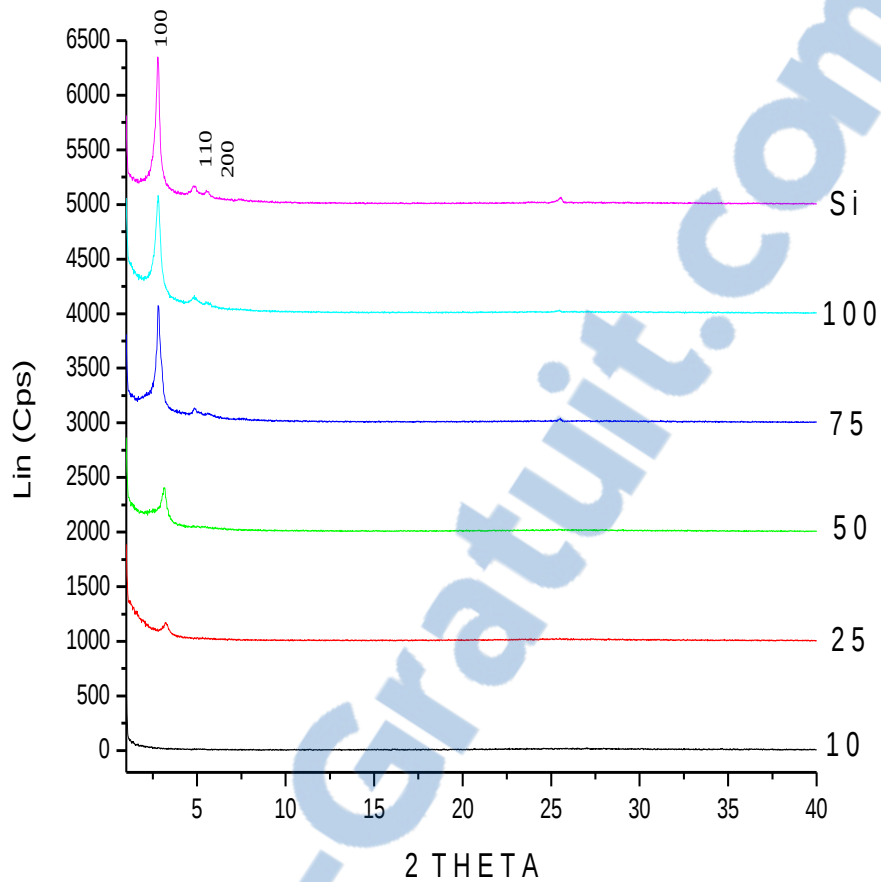
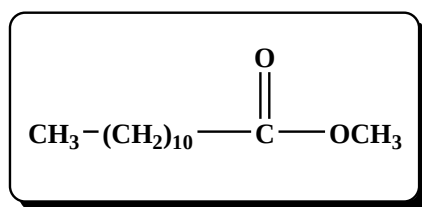


Figure 2 : diffractogrammes de RX de la FSM-16 pour différents rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

L'analyse par DRX a été effectuée dans l'intervalle 2θ allant de 1° jusqu'à 40° , le diffractogramme obtenu dans cet intervalle montre qu'on a seulement la formation de la phase hexagonale de la FSM-16.

2. Identification spectroscopique des produits biodiesels obtenus

2.1. Synthèse du Lauréate de méthyle :



Lauréate de méthyle ($\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2$)

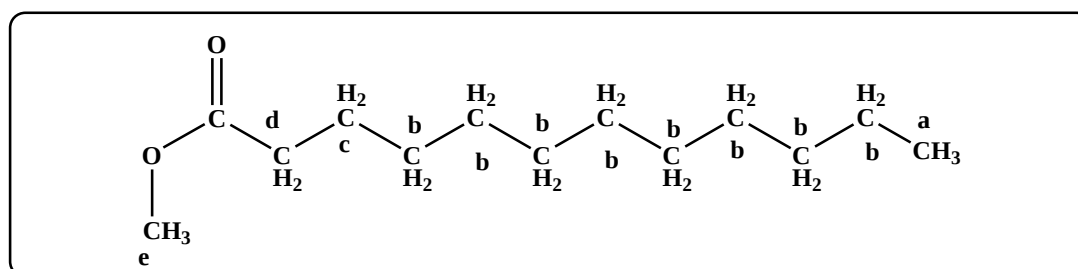
Lauréate de méthyle	Rendement(%)	Formule brute	Masse molaire (g/mole)	Aspect physique
	H-Al-SBA-15 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3= 50$)			
	90			
		$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2$	214	Liquide jaunâtre

- Spectre IR : KBr ($\nu = \text{cm}^{-1}$) :

Le spectre Infrarouge montre la présence d'une bande très forte caractéristique des esters ($\text{CO-O} = 1738\text{cm}^{-1}$), et la disparition d'une bande (O-H) caractéristique d'acide gras (**Figure 3**).

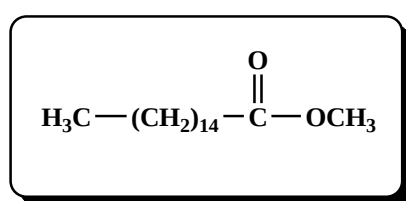
Bandes	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{CO-O}}$	$\nu_{\text{O-C}}$
Fréquences (cm^{-1})	2884 cm^{-1}	1738 cm^{-1}	1193 cm^{-1}

- Spectre RMN- ^1H (CDCl_3 , MHz) : (**Figure 4**)



Proton	δ (ppm)	Intégration	Multiplicité
Ha	0.869	3H	t
Hb	1.253	16H	m
Hc	1.620	2H	m
Hd	2.300	2H	t
He	3.640	3H	s

2.2. Synthèse du palmitate de méthyle :



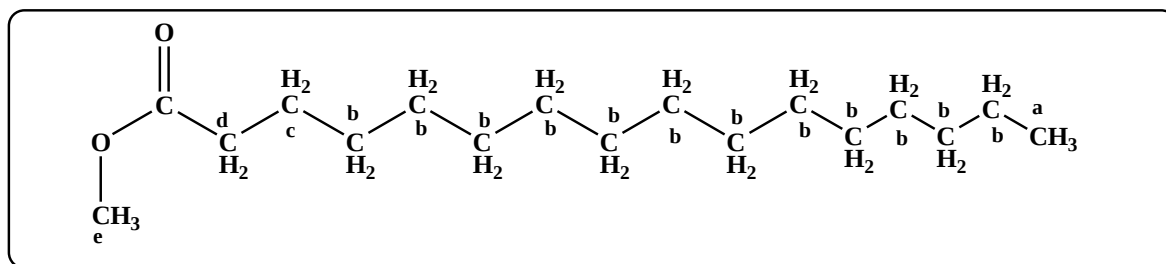
Palmitate de méthyle (C₁₇H₃₄O₂)

Palmitate de méthyle	Rendement(%)	Formule brute	Masse molaire (g/mole)	Aspect physique
	H-Al-SBA-15 (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 50)			
	86			Liquide jaunâtre

- Spectre IR : KBr ($\nu = \text{cm}^{-1}$)

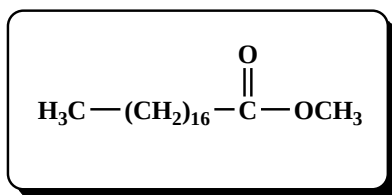
Bandes	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{CO-O}}$	$\nu_{\text{O-C}}$
Fréquences (cm ⁻¹)	2882 cm ⁻¹	1737 cm ⁻¹	1190 cm ⁻¹

- Spectre RMN-¹H (CDCl₃, MHz)



Proton	δ (ppm)	Intégration	Multiplicité
Ha	0.890	3H	t
Hb	1.270	24H	m
Hc	1.650	2H	m
Hd	2.300	2H	t
He	3.700	3H	s

2.3. Synthèse du stéarate de méthyle :



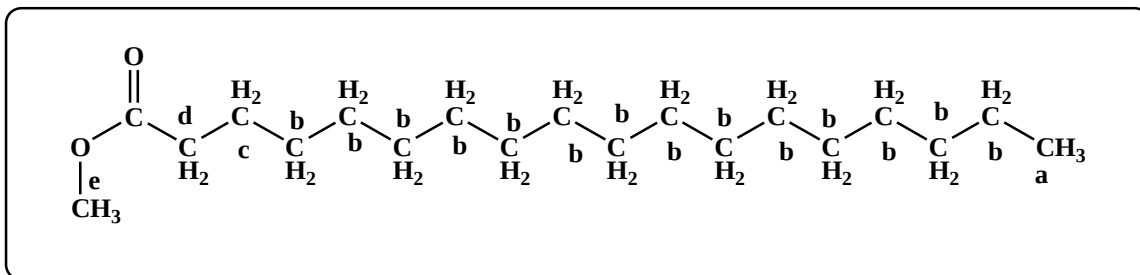
Stéarate de méthyle (C₁₉H₃₈O₂)

Stéarate de méthyle	Rendement(%)	Formule brute	Masse molaire (g/mole)	Aspect physique
	H-Al-SBA-15 (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 50)			
	83			
		C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298	Liquide jaunâtre

- Spectre IR : KBr ($\nu = \text{cm}^{-1}$)

Bandes	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{CO-O}}$	$\nu_{\text{O-C}}$
Fréquences (cm ⁻¹)	2881 cm ⁻¹	1732 cm ⁻¹	1188 cm ⁻¹

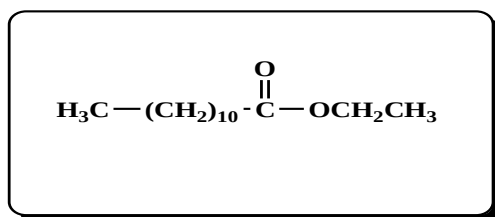
- Spectre RMN-¹H (CDCl₃, MHz)



Proton	δ (ppm)	Intégration	Multiplicité
Ha	0.900	3H	t
Hb	1.270	28H	m
Hc	1.670	2H	m
Hd	2.500	2H	t
He	3.900	3H	s

2.4. Synthèse de lauréate d'éthyle :

Même mode opératoire décrit pour le lauréate de méthyle, sauf que dans ce cas on a utilisé l'éthanol à la place du méthanol.



Lauréate d'éthyle (C₁₄H₂₈O₂)

lauréate d'éthyle	Rendement(%)	Formule brute	Masse molaire (g/mole)	Aspect physique
	H-Al-SBA-15 (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 50)			
	84			
		C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	Liquide jaunâtre

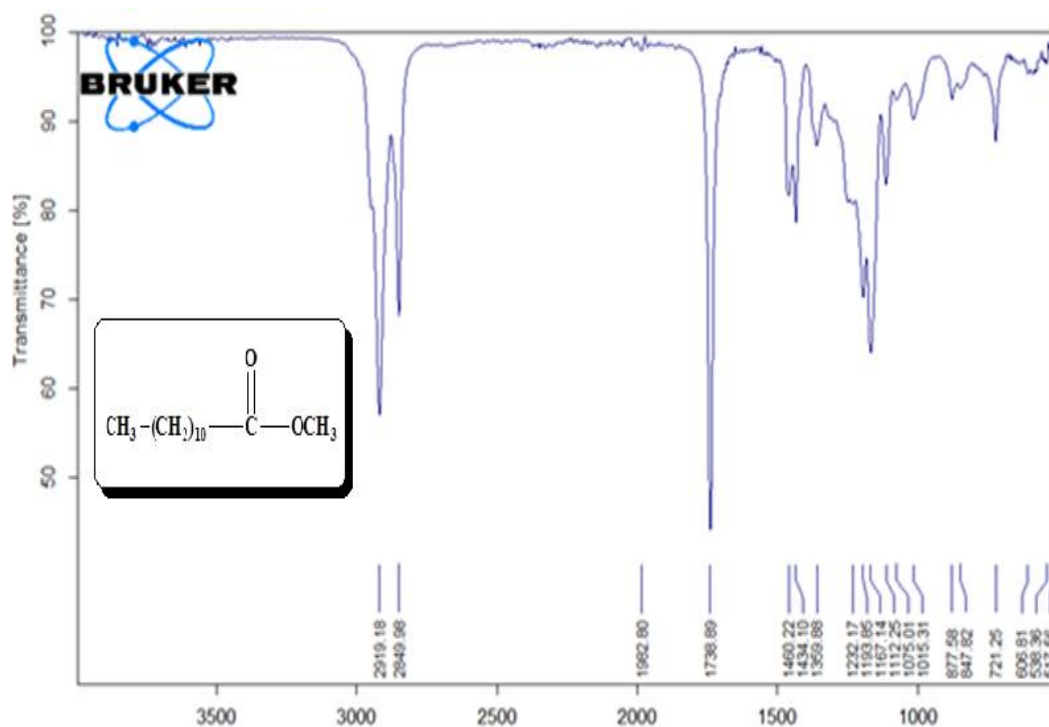


Figure 3 : Spectre IR du lauréate de méthyle

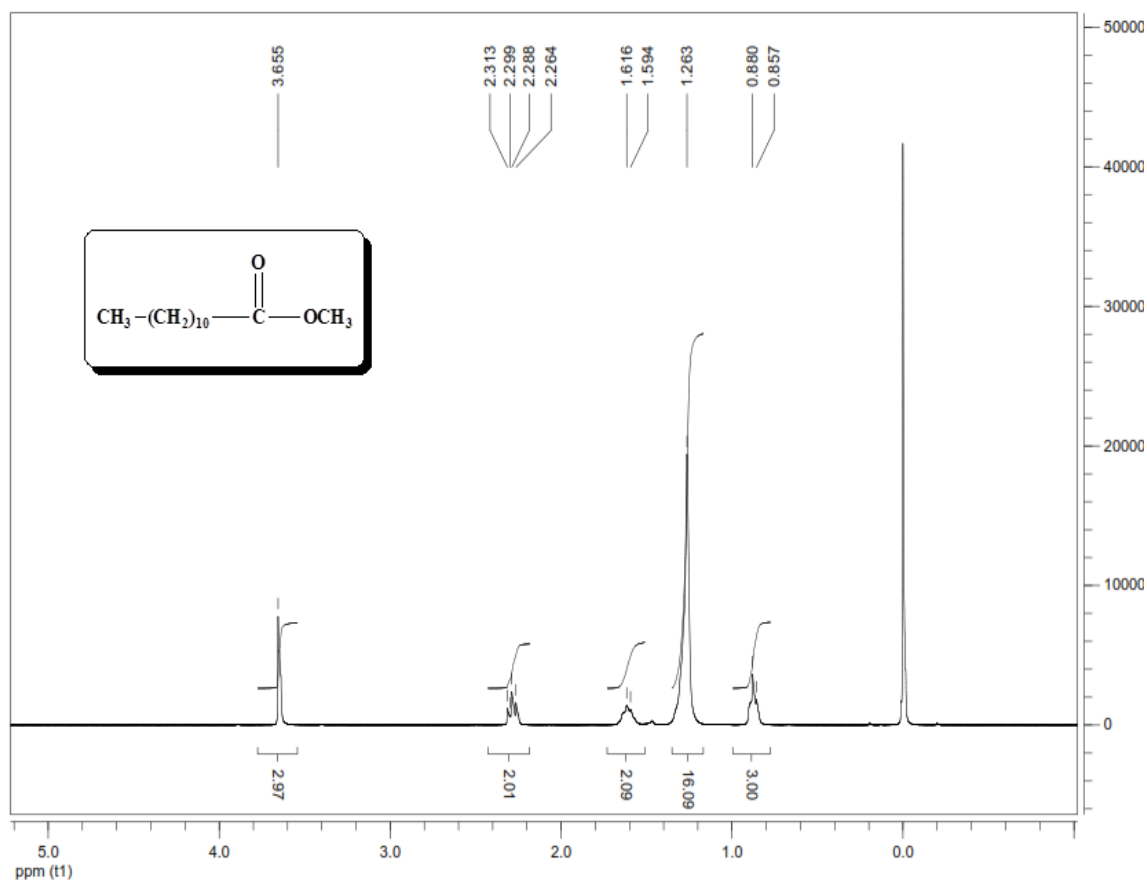


Figure 4 : Spectre RMN ^1H du lauréate de méthyle

ملخص

يرتكز هذا العمل على دراسة التغييرات الهيكلية والتكوينية للمواد الميزوبورية التالية: FSM-16, MCM-41, MCM-48 و SBA-15 المحملة بالألومنيوم. تم إعداد هذه المواد بواسطة مصادر مختلفة من الألومنيوم بمعدلات $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ المختلفة. وقد تم التحقق من المواد الميزوبورية التي حصلنا عليها بواسطة العديد من التقنيات، وذلك باستخدام الأشعة السينية، التحليل الكيميائي، المجهر الإلكتروني، امتصاص الازوت، زيتامتري، امتصاص بخار الماء. أظهر تطبيق هذه المواد الصلبة الحوافز الأمثل في تفاعل استرة الأحماض الدسمة مع الكحول قصير السلسلة لإنتاج وقود الديزل الحيوي فاعلية كبيرة. **الكلمات المفتاحية:** FSM-16, MCM-41, MCM-48, SBA-15، مصدر الألومنيوم، الهيدروفيوبيسية، زيتامتري، الوقود الحيوي، الأسترة، الديزل الحيوي.

Abstract

The present work relates to the study of the structural and textural evolution of FSM-16, MCM-41, MCM-48 and SBA-15 mesoporous materials incorporated by aluminum. The preparation of these materials was made by different sources of aluminum at different $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ratios. The obtained solids were characterized by several techniques, using X-ray diffraction (XRD), chemical analysis, N_2 -adsorption-desorption, transmission electron microscopy (TEM), Zeta potential and water vapor adsorption-desorption. This last analysis also made it possible to estimate the hydrothermal stability and hydrophobicity of these materials.

Application of these catalysts most stable hydrothermally / hydrophobic (Al-FSM-16 and Al-SBA-15) in the esterification reaction of fatty acids by short chain alcohols (methanol, ethanol) for the production of biodiesel showed very high performance catalytic.

Key words: FSM-16, MCM-41, MCM-48, SBA-15, aluminum source, hydrophobicity, zeta potential, biofuels, esterification, biodiesel.

Résumé

Ce présent travail porte sur l'étude de l'évolution structurale et texturale des matériaux mésoporeux de type FSM-16, MCM-41, MCM-48 et SBA-15 incorporés par l'aluminium. La préparation de ces matériaux a été faite par différentes sources d'aluminium à différents rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Les solides obtenus sont caractérisés par plusieurs techniques, utilisant la diffraction des rayons X (DRX), analyse chimique, adsorption-désorption de N_2 , microscopie électronique à transmission (MET), potentiel zéta et adsorption-désorption de vapeur d'eau. Cette dernière analyse a permis également d'estimer la stabilité hydrothermique et hydrophobicité de ces matériaux.

L'application de ces catalyseurs les plus stables hydrothermiquement /hydrophobes (Al-FSM-16 et Al-SBA-15) dans la réaction d'estérification des acides gras par des alcools à courte chaîne (méthanol, éthanol) pour la production du biodiesel a montré de très grandes performances catalytiques.

Mots clés : FSM-16, MCM-41, MCM-48, SBA-15, source d'aluminium, hydrophobicité, potentiel zéta, biocarburants, estérification, biodiesel.

Al-Rich Ordered Mesoporous Silica SBA-15 Materials: Synthesis, Surface Characterization and Acid Properties

Zoulikha Talha¹ · Cherifa Bachir^{1,2} · Sarah Ziri³ · Salima Bellahouel³ ·
Abdelkader Bengueddach¹ · Frédéric Villières⁴ · Manuel Pelletier⁴ ·
Peter G. Weidler⁵ · Rachida Hamacha¹

Received: 9 February 2017 / Accepted: 6 June 2017
© Springer Science+Business Media, LLC 2017

Abstract Al–SBA-15 is an interesting mesoporous material having highly ordered nanopores and a large surface area, which is widely employed as catalysts and adsorbents, but relatively few studies on the surfaces properties of this type of materials have been carried out. The purpose of the present work was to advance knowledge on the textural properties of Al–SBA-15 by applying the accurate NLDFT method as well as to gain insight into the surface characterisation and acidic trend of this material. Mesoporous Al–SBA-15 molecular sieves, in three SiO₂/Al₂O₃ ratios: 50, 75 and 100 were accomplished by post-synthesis alumination in aqueous solution of a purely siliceous SBA-15

material. The obtained solids were characterized using powder X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), N₂ adsorption–desorption (BET/DFT), transmission electron microscopy (TEM), water adsorption and zeta potential measurements. The results indicate that Al atoms have been successfully incorporated into the framework of the hexagonal mesoporous SBA-15. The aluminum introduced amount has remarkably affected the surface properties of the SBA-15 solid, indeed microporosity decreased. Furthermore, the esterification test showed that the Al–SBA-15 material exhibit Brønsted acid properties with an interesting activity leading to yields of ~90% of biodiesel.

✉ Rachida Hamacha
rachidahamacha@gmail.com

¹ Laboratoire de Chimie des Matériaux L.C.M., Université d'Oran 1 Ahmed Ben Bella, BP-1524 El-Mnaouer, 31000 Oran, Algeria

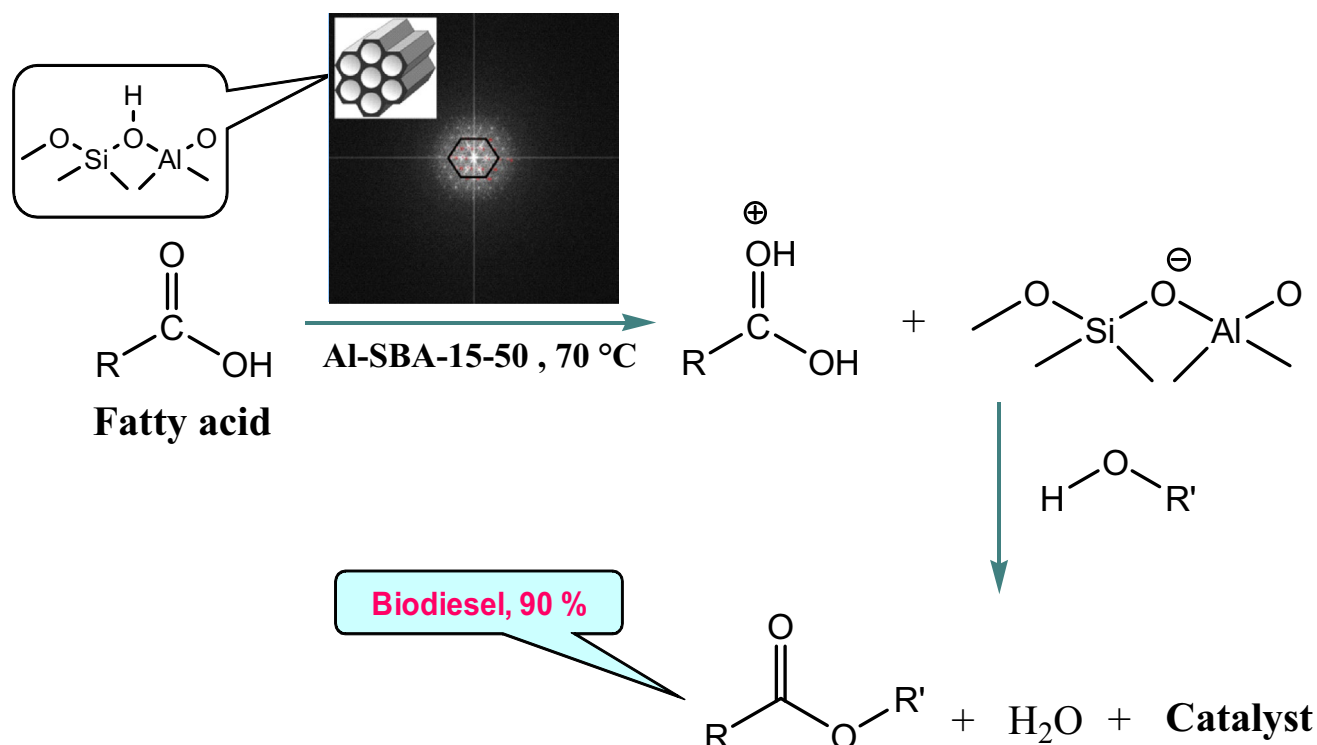
² Laboratoire de Chimie Appliquée LAC, C.U. Aïn-Témouchent, Route Sidi Bel Abbès BP-284, 46000 Ain Temouchent, Algeria

³ Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée, Université d'Oran 1 Ahmed Ben Bella, BP-1524 El-Mnaouer, 31000 Oran, Algeria

⁴ Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux, UMR 7360 CNRS - Université de Lorraine, 15 Avenue du Charmois, 54500 Vandœuvre-les-nancy, France

⁵ Institute of Functional Interfaces, Karlsruher Institut für Technologie KIT, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

Graphical Abstract



Keywords Al-SBA-15 · Post-synthesis · Zeta potential · Water adsorption · Brønsted acid

1 Introduction

Mesoporous silica, with hexagonal array and uniform mesoporous channel are materials exhibiting pore of diameters in the range of 2–50 nm [1]. Since the mesoporous siliceous materials were synthesized, there has been an increasing interest in the tailoring of these materials for potential applications in separation/adsorption processes, and catalysis when applied in heterogeneous reactions involving large organic molecules for wide applications than that of microporous solids such as zeolites [2]. In 1998, a prominent research which produces hexagonal array of pores namely as Santa Barbara Amorphous no 15 (SBA-15), with larger pore size (4.6–30 nm), thicker pore walls (3.1–6.4 nm) and higher surface area (up to 1000 m²/g), was a research challenge in mesoporous material development [3]. SBA-15 also shows greater thermal, mechanical and chemical resistance properties that make it a preferable choice than other types of catalysts [4] and than the conventional MCM-41 support. This material is prepared under acidic conditions and exhibits better hydrothermal and thermal stabilities [3, 5]. Despite promising properties of pure siliceous SBA-15 in catalysis, there is

still a need to modify or functionalize SBA-15 in order to overcome its limitation of low acidity strength [6]. Incorporation of heteroatoms such as aluminium into the highly structured SBA-15 materials [7, 8] enhance and optimize its catalytic activity. Up to now, there are two typical approaches to synthesize conventional mesoporous aluminosilicates: direct synthesis [9, 10] and post-synthesis [11, 12]. Ma et al. [13] discovered that, in comparison with direct synthesis method, the acidity and catalytic activity of Al-SBA-15 synthesized by post-grafting method has shown to be higher due to formation of Lewis and Brønsted acid sites. In another application [14], the activity of Al-SBA-15 was proved to be affected by hydrolysis ratio and aluminium concentration which could be correlated to various ratio of Si/Al. Hu et al. [15] found that the Brønsted acid sites in dehydrated mesoporous Al-SBA-15 materials are not in the form of bridging hydroxyl groups, but originate from terminal silanol groups in the vicinity of aluminium atoms and no Lewis acid sites can be found in Al-SBA-15 samples.

Beside determination of structural and textural properties, surface functionality strongly affects the efficiency of materials. The hydrophobic nature of porous materials have been studied by a number of investigators [16–22]. The structural silanol defects (Si–OH) consist of terminating silanol groups of the Si–O–Si network wherein oxygen atoms no longer bond to silicon atoms and also from the

internal silanol groups where the Si–O–Si bonds are broken. The hydrophobic nature of the material has also been studied by the adsorption of water molecules on material under controlled vapor pressures using thermogravimetry [16], manometric sorption [17, 18] and Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT) [18]. Inagaki et al. [17] reported the large hysteresis in adsorption isotherms of water on FSM-16 and the hydrophobicity of FSM-16, which was changed by treatment with water vapor. Pires et al. [18] discussed and related the information on the hydrophobicity degree obtained from both water adsorption isotherms and from Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT) for a set of porous materials: MCM-41, SBA-15, two xerogels and also different porous clays heterostructures. However, to access the hydrophilic–hydrophobic properties of the materials and to relate these properties with the structure and the surface chemistry, in a way that different materials can be compared, the water adsorption, in particular through the analysis of the $A_{\max}$ parameter, should be preferred. This adsorption potential theory was used to fit the water adsorption isotherms on all MFI type zeolite adsorbents as studied by Zhang et al. [19], and hierarchical zeolites by Thommes et al. [20]. A strong correlation is known to exist between water uptake and the content of framework aluminium [21], in MFI zeolites and the differences in adsorption observed between different Si/Al ratios are consistent with the increased hydrophilicity expected based on the greater aluminium content in the former. Zhao et al. [22] investigated the adsorption isotherms of water adsorption on the MFS (fluorine-containing mesoporous silica) and suggested the weak interaction between the water vapor and the MFS surface. Material characterization results showed that MFS has stronger hydrophobicity than SBA-15 and MCM-41 due to the presence of fluorine-containing group.

The zeta potential (ζ) has been extensively studied in recent years [23–26] for the determination of the isoelectric point of solids. The ζ value measured for pure siliceous SBA-15 is positive only at pH value below 3.5. The measure of zeta potential is very important for the application of SBA-15 materials on aqueous solutions.

Thus, the investigation of the surface charge and the surface hydrophobicity of Al–SBA-15 have to be considered for a better characterization of synthesized solids.

Esterification of carboxylic acids with alcohols represents a well-known and important category of liquid-phase reactions of considerable industrial interest due to the enormous practical importance of organic ester products [27–29].

Currently, the acid-catalyzed esterification of long-alkyl chain fatty acids (FA) has spurred a great deal of interest, because long-chain FA alkyl esters can be used as a biofuel. One of the main products obtained by esterification of long

chain fatty acids is biodiesel, whose use has several environmental benefits [30]. Esterification is usually carried out in the homogeneous phase in the presence of acid catalysts such as sulfuric and *p*-toluene sulfonic acids [31]. However, the use of homogeneous catalysts poses several problems, such as difficulty in separation and recovery and environmental pollution [32]. Hence the use of recoverable catalyst remains the best solution. Thus catalysts as Al–MCM-41, Al–SBA-15 [33–38] were proposed and achieved high catalytic activity in the biodiesel synthesis reactions.

The aim of the present work, is to perform the post-synthesis of Al–SBA-15 with various aluminium concentrations ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50, 75, \text{ and } 100$) and to characterize scrupulously the obtained aluminium post grafted SBA-15. One of the characterization methods involves the study of the surface charge (zeta potential measurements) as well as the study of surface hydrophobicity via water vapour adsorption. The acidity of these supports will be tested in the biodiesel production via esterification of lauric, palmitic and stearic acid with methanol and ethanol. Another important fact of this work is the application of the DFT method rather than the BJH in the pore analysis.

A combination of interesting structural/textural data of Al–SBA-15 materials with their acidity will be studied. In particular, an attempt will be made to establish correlation between surface charge/hydrophobicity and catalytic activity in the esterification of fatty acids.

2 Experimental Section

2.1 Materials

The purely siliceous SBA-15 mesoporous material, denoted as Si–SBA-15, was prepared according the procedure described by Zhao et al. [3, 39]. 2 g of Pluronic P123, used as structure-directing agent ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, average molecular weight 5800, Aldrich), was dissolved in 15 g of deionized water and 60 g of 2 M HCl solution under stirring at 40 °C. Then 4.25 g of tetraethyl orthosilicate (TEOS 98 wt%, Aldrich) was added into that solution with stirring at 40 °C for 2 h. The mixture was crystallized at 100 °C for 2 days in a Teflon lined autoclave. The product was filtered, washed, dried at 100 °C overnight and then calcined in air from room temperature up to 550 °C for 6 h to remove the organic templates.

The incorporation of Al into SBA-15 mesostructure was carried out by post-synthesis method using sodium aluminate as Al source (Al_2O_3 50–60%, Na_2O 40–45%, Sigma-Aldrich) [40]. In a typical procedure, various amounts of sodium aluminate, corresponding to different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50, 75, 100$), were dissolved in 50 g of deionized water. This procedure is followed by stirring

for 10 min and then an appropriate amount of calcined Si-SBA-15 was added to the above mixture. This mixture was stirred at room temperature for 20 h and then filtered, washed, air-dried and finally calcined at 550 °C for 5 h. The prepared samples were designated as Al-SBA-15-SiO₂/Al₂O₃ molar ratio. For the catalysis tests, catalyst ionic exchange was carried out in an excess of 0.5 M NH₄NO₃ solution at 80 °C for 2 h. Next, the catalysts were calcined in an oven at 450 °C for 4 h, giving the protonated solid H-Al-SBA-15.

2.2 Characterization Methods

X-ray diffraction (XRD) was carried out on a Bruker AXS D8 advance diffractometer working with CuK α radiation ($\lambda=1.54056$ Å) equipped with a Lynxeye Trade Mark (TM) position sensitive stripe detector. Diffractograms were recorded over the range 0.6–6 °2 θ (step size 0.02 °2 θ , step time 4 s).

Nitrogen adsorption-desorption measurements were performed at 77 K using a Quantachrome Autosorb-1MP instrument in the relative pressure range p/p_0 from 10⁻⁵ to 1. The samples were outgassed overnight at 300 °C prior to the adsorption analysis. Specific surface areas SSA were calculated according to the Brunauer-Emmett-Teller (BET) equation [41]. The non-local density functional theory (NLDFT) is explored based on the normal DFT method. NLDFT is able to correlate the properties of gas molecules with their adsorption performance in different pore size. The NLDFT model is accurate in depicting the fluid approaching the pore walls [42] and getting more reliable size estimation, thus, the NLDFT has been applied in this work. For the SBA-15 samples, the NLDFT was used to calculate the mesopore volume (V_{mes} , pore width between 2 and 50 nm), average pore diameter (D_{pDFT}) and wall thickness (bp_{DFT}) from the adsorption branch assuming cylindrical pore geometry. The NLDFT cumulative pore volume and the corresponding differential pore volume distribution curves of all materials were also illustrated. The N₂ adsorption-desorption isotherms of samples have been also established, in order to get information on the forms of the isotherms and their hysteresis loop which are related to the pore nature existing in their structure [43, 44]. The chemical composition were analysed by X-ray fluorescence (XRF) (Philips PW2400). The structure and morphology of the mesoporous materials were examined by analytical transmission electron microscopy (TEM) using a Philips CM20.

For zeta potential measurements, electrokinetic analysis were obtained by electrophoresis using a Zetaphometer IV from CAD Instrumentation Company. The particles were suspended in ultra pure water and the measurements of the zeta potential were obtained from electrophoretic

mobility, according to the Smoluchowski equation, as a function of the pH [45]. The measurements were achieved in 0.1 M NaCl solution. The pH was controlled either by adding NaOH or HCl diluted solutions.

Water vapor adsorption-desorption isotherms were obtained in automatic device conceived and realized in LEM-GRESO (University of Nancy). This measurement was carried out using a lab-built quasi-equilibrium setup designed around a Setaram MTB 10⁻⁸ symmetrical microbalance. Water vapor was supplied to the sample (thermostated at 30 °C) from a source kept at 41 °C at a slow flow rate to ensure quasi-equilibrium conditions at all times. The simultaneous recording of mass uptake and equilibrium pressure directly yields the water vapor adsorption isotherm. The experimental conditions were a sample mass of 105 mg and an outgassing at 120 °C during 18 h under a residual pressure of 1 Pa.

2.3 Esterification Test

The acid catalytic activity of the prepared H-Al-SBA-15 was assessed in the esterification of fatty acid with alcohols. We used 5 wt% of the protonated catalyst with a mixture of alcohol (16 mL) and fatty acid (1 mmol) under stirring at 70 °C.

After the esterification test, the reaction mixture was filtered to recover the catalyst and separate the organic phase. The obtained organic product was washed and dried over magnesium sulphate MgSO₄. The melting points were taken using a banc Kofler. The analytical chromatographies (CCM) were carried out on an analytical silica plate.

Proton nuclear magnetic resonance (¹H-NMR) spectra were recorded at 300 MHz on a Bruker AC. The chemical shift δ is given in ppm and the coupling constant in hertz, TMS (tetramethylsilane) being taken as internal reference. The signal multiplicities are indicated as: s (singlet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), m (multiplet).

Fourier transform infrared (FT-IR) spectra of samples in KBr pellets were recorded on a spectrometer with Fourier transform JASCO-4200.

3 Results and Discussion

3.1 Elemental Analysis and XRD Investigation

The SiO₂/Al₂O₃ molar ratios, before and after post synthesis alumination, are listed in Table 1. These results indicate that Al was incorporated into the SBA-15 framework by the procedure performed in this work. The Si/Al ratios of all Al-SBA-15 samples were lower than those in the initial synthesis mixture. Thus, the Al content of the products increased compared with the initial Al content. Kao et al.

Table 1 XRF and XRD data of Si-SBA-15 and Al-SBA-15 samples

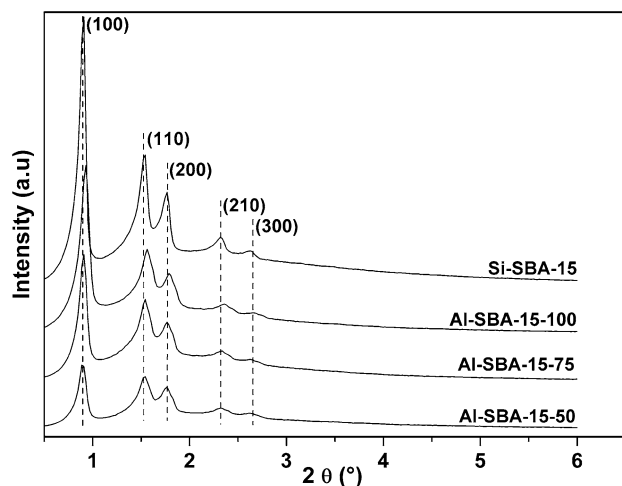
Sample	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ^a	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ^b	$\Delta_{\text{Si/Al}}$ ^c	d_{100} ^d (nm)	a_0 ^e (nm)
Si-SBA-15	∞	—	—	9.71	11.17
Al-SBA-15-100	100	60.98	39.02	9.50	10.97
Al-SBA-15-75	75	48.00	27.00	9.71	11.17
Al-SBA-15-50	50	29.48	20.52	9.94	11.47

^aInitial SiO₂/Al₂O₃ in the gel composition^bSiO₂/Al₂O₃ after post synthesis (by XRF)^cDifference in both SiO₂/Al₂O₃ ratios^dBasal spacing^eUnit cell parameter

[46] related this behaviour to a loss of silica via the alumination process. This loss of silica might have happened since the alumination was applied with pH value close to 9. It is notable that the Si/Al ratio of 50 (50-Al-SBA-15 sample), which is the highest framework aluminium content incorporated in Si-SBA-15, exhibit the low silica loss compared with the other ones.

The XRD patterns of the Si-SBA-15 and Al-SBA-15 with different Si/Al ratios (SiO₂/Al₂O₃ = 50, 75 and 100) are shown in Fig. 1.

These samples exhibit four distinct diffraction peaks that can be indexed as (100), (110), (200), and (210) reflections of the hexagonal symmetry revealing the high structural organization of the mesoporous structure in the P6mm space group similar to that observed in siliceous SBA-15 [5] and Al-SBA-15 [15]. Another additional weak peak at $2\theta = 2.6^\circ$ corresponds to the (300) scattering reflection [5] indicating that all the prepared SBA-15 samples have a high degree of hexagonal mesoscopic organization.

**Fig. 1** XRD patterns of Si-SBA-15 and Al-SBA-15

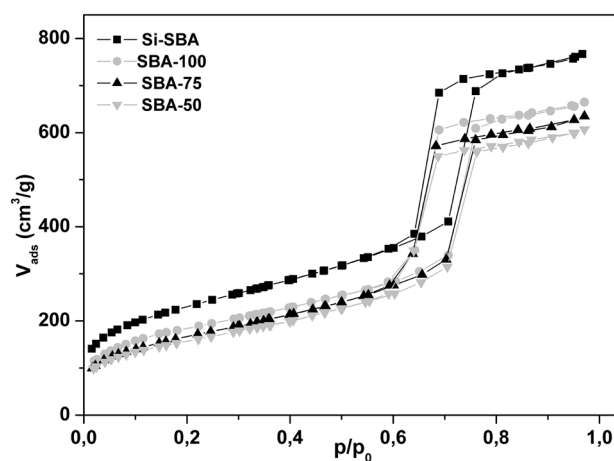
The well resolved diffraction patterns reveal that all samples retain the characteristic of the hexagonal mesostructure even after Al-functionalization. Globally, the 100 peak shifted toward lower θ values (Table 1) with a slight increase of the d_{100} basal spacing and the lattice parameter a_0 , calculated according to the formula $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$. These results can be explained by the Al clustering into the mesoporous framework of SBA-15. Such evolution can be easily explained by the much larger ionic radius of Al³⁺ (67.5 pm) when compared with the Si⁴⁺ ones (54 pm). Moreover, the intensity of the observed peaks for the Al-SBA-15 samples is weaker at lower Si/Al ratio, indicating that the ordered mesoporous structure is affected by the incorporated aluminium content. A similar result was reported by Chen et al. [47]. In another work, Li et al. [48] suggested that the decrease in the reflection peak intensity of the d_{100} indicated that the grafting happened inside the pore channels.

3.2 Textural Properties

The adsorption-desorption isotherms of the pure siliceous SBA-15 and Al-SBA-15 at various Si/Al ratios are displayed in Fig. 2.

The isotherm shapes of all samples correspond to type IV [43] characteristic of mesoporous materials. Three different regions can be seen on the isotherm plots: (i) a linear region due to monolayer-multilayer adsorption in mesopores; (ii) a steep region due to capillary condensation within these mesopores; (iii) a second linear region due to multilayer formation on the external surface of the grains.

The existence of mesoporosity is also supported by the presence of a clear type-H1 hysteresis loop with capillary condensation step occurring at higher relative pressure.

**Fig. 2** N₂ isotherms of Si-SBA-15 and Al-SBA-15

Similar feature for purely siliceous SBA-15 was found by Zhao et al. [5].

These results suggest that the prepared samples exhibit highly ordered mesoporous structure even when a large amount of Al species is introduced.

Textural parameters including specific surface areas SSA, mesoporous volume V_{mes} , average pore diameter (D_{pDFT}) and wall thickness b_{pDFT} ($a_0 - D_{\text{pDFT}}$) of the prepared materials are summarized in Table 2. The obtained results revealed that all samples showed higher surface areas and porosity. Furthermore, the SSAs and the pore volumes decreased with decreasing $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratios. The reduction of these parameters might be due to an alkaline dissociation of the pore structure leading to the pore structure degradation. Similar studies on Al post synthesis of SBA-15 in basic media was reported by Kao et al. [46] and Kumaran et al. [49]. Moreover, the pore diameter slightly decreased as the aluminium content increased. It seems that this textural parameter has no direct relationship with the Al amount. However, an increase of the wall thickness is obtained (Table 2). This trend can be probably caused by the presence of the bond length of Al–O (183.6 pm) in the wall surface of Al-containing samples which is higher than Si–O (158 pm) as it has been mentioned in Al–MCM-41 materials [50]. This property is directly related to the thermal stability and catalytic activity of the Al–SBA-15 materials and is very beneficial for catalytic application.

Several studies have focalised on micropores present in the purely siliceous SBA-15 as indicated by t-plot analysis of the nitrogen isotherm [51–54] which showed that the total pore volume of SBA-15 contains 0–8% of micropores. Miyazawa et al. [51] studied the variation of microporosity in the walls of SBA-15 by varying the synthesis conditions. Galarneau et al. [52] prepared the SBA-15 with no micropores. They suggested that the micropores in the walls are replaced by mesopores because of high-temperature synthesis. Esparza et al. [53] discussed the variation of the micropores corresponding to the ~7–8% in the total

pore volume which was confirmed by Sonwane et al. [54]. The structure consists of main mesopore channels and extra pores (which could be micropores and mesopores) in the pore wall. These authors concluded that the microporosity can be controlled via the synthesis conditions. The micropores volume calculated for our materials as a function of Si/Al ratio is given in Table 2. It can be seen that the micropores volume of aluminium incorporated SBA-15 decreases as the aluminium content increases, this could be attributed to the possible blocking of micropores by Al addition.

Figure 3 shows the NLDFT cumulative pore volume and the corresponding pore size distribution curves of SBA-15 and Al–SBA-15. For all the synthesised solids, the distribution presents a narrow pore size distribution centred around 7.5 nm (mesoporous range). The corresponding cumulative pore volume shows one step associated with the pore distribution maxima.

Both the N_2 adsorption and XRD results indicate that well defined hexagonal mesoporous structure are obtained at all Si/Al ratios of Al–SBA-15 and in the purely SBA-15.

3.3 Water Adsorption

Figure 4 shows adsorption–desorption isotherms of water vapour on SBA-15 samples. The adsorption isotherms are of type V, in the IUPAC classification, suggesting a weak interaction between water vapor and the hydrophobic surface of the SBA-15 surface [18]. A larger amount of adsorption and unclosed hysteresis for Si–SBA-15 isotherm suggests an irreversible adsorption of water. This feature has also been observed by Inagaki et al. for FSM-16, they correlated the large hysteresis of the water isotherms to the capillary condensation phenomena and the difference in contact angle between adsorption and desorption [17].

Moreover, the results indicate that the adsorbed amount of water decreases with decreasing Si/Al ratio. The change of surface properties is caused by the aluminium incorporation into the SBA-15 framework and is attributable to lower silanol units concentration after Al–SBA-15 post synthesis. This result is in good agreement with the already established better hydrothermal stability of aluminium incorporated mesoporous materials when compared to purely siliceous materials [55, 56].

Pires et al. [18] tried to quantify the hydrophobic character by evaluating the adsorption potential A which is defined as the work done by the adsorption forces in delivering the molecules from the gas phase to the sorbed phase on the adsorbent surface [57]. For one mole of ideal gas, the adsorption potential A can be estimated as: $A = RT \ln(P_0/P)$. This value was calculated at the point where the adsorption isotherm changes the curvature (convex to concave) in relation to the pressure axis. The obtained values

Table 2 Textural properties of Si–SBA-15 and Al–SBA-15 samples

Sample	SSA ^a (m ² /g)	V_t^b (cm ³ /g)	V_{micro}^c (cm ³ /g)	D_{pDFT}^d (nm)	b_{pDFT}^e (nm)
Si–SBA-15	816	1.15	0.0350	7.6	3.57
Al–SBA-15–100	647	1.00	0.0088	7.6	3.37
Al–SBA-15–75	593	0.96	0.0000	7.3	3.87
Al–SBA-15–50	553	0.91	0.0030	7.3	4.17

^aSpecific surface area

^bTotal volume

^cMicropores volume

^dPore diameter determined by DFT

^eWall thickness ($a_0 - D_{\text{pDFT}}$)

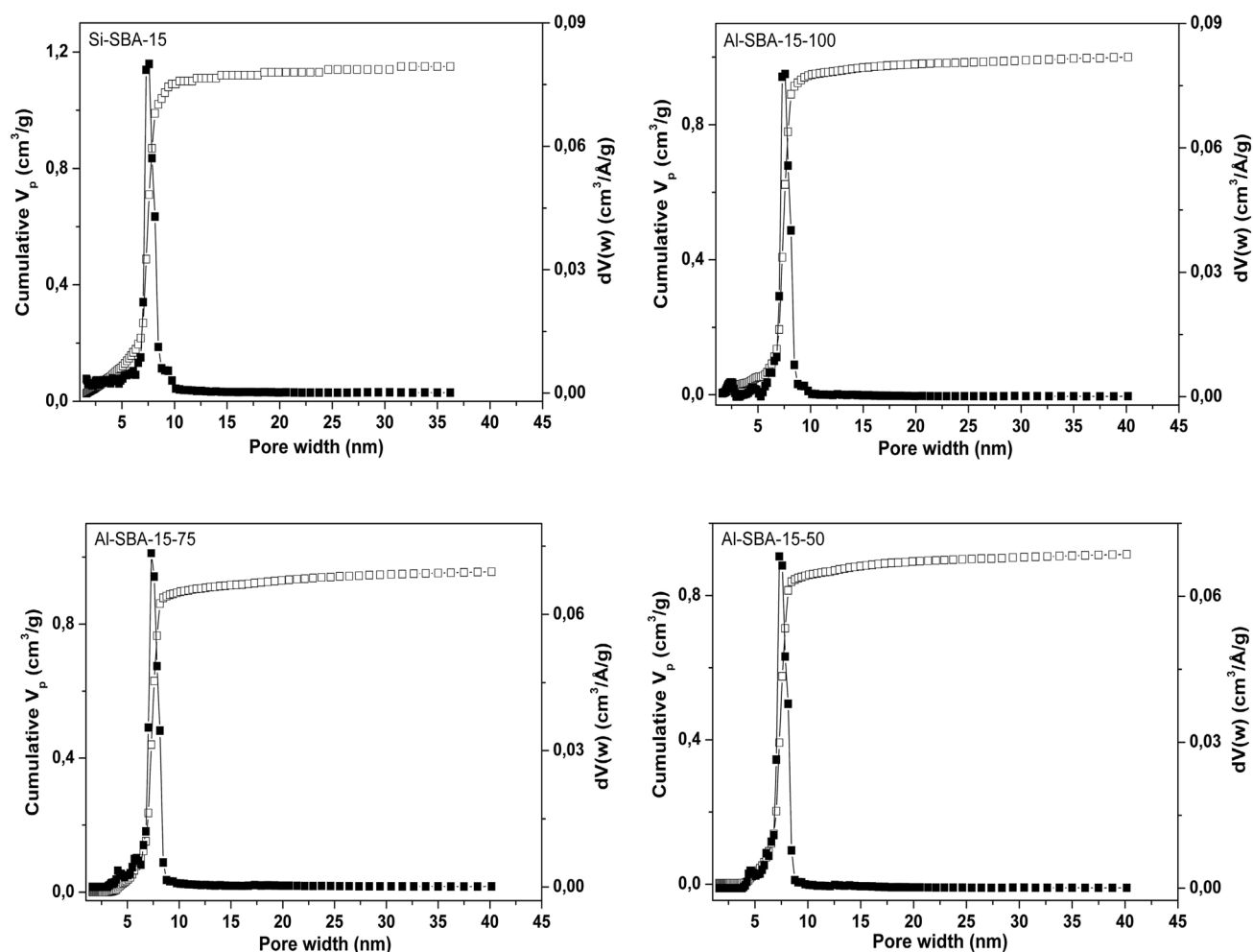


Fig. 3 NLDFT pore size distribution of Si-SBA-15 and Al-SBA-15. *Full symbols/right y-axis: differential pore volume distribution curves, open symbols/left y-axis: cumulative pore volume curves*

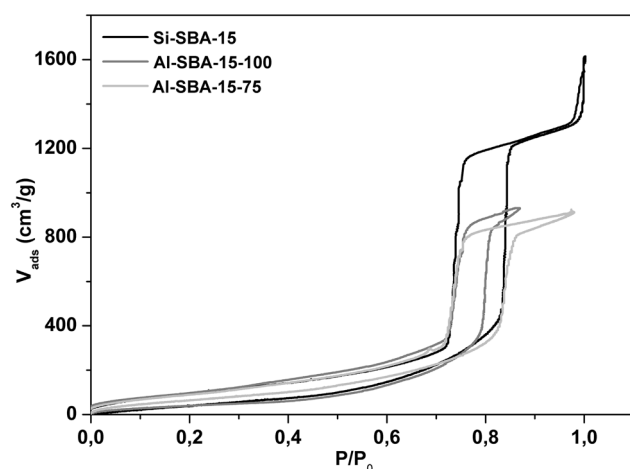


Fig. 4 Water isotherms of Si-SBA-15, Al-SBA-15-100 and Al-SBA-15-75

for the synthesized materials Si-SBA-15, Al-SBA-15-100 and Al-SBA-75 are respectively 0.45, 0.58 and 0.49 (kJ/mol). It can be seen that the purely siliceous SBA-15 has the lowest A corresponding to the most hydrophobic character.

3.4 Surface Charge Determination

Figure 5 shows the zeta potential ζ as a function of pH value for Si-SBA-15 and Al-SBA-15. The ζ potential of pure silica SBA-15 is negative only at pH value above 4, as surface silanol groups (Si-OH) tend to lose a proton and form (Si-O⁻) species. Moreover, the sample exhibits a point of zero charge PZC at pH 3.2. A similar study reported by Song et al. [58] for pure siliceous SBA-15 indicate that the PZC was at pH 3.5.

However, in the case of Al-SBA-15, for all Al-modified samples, it can be observed that these materials have no point of zero charge and they exhibited negative zeta

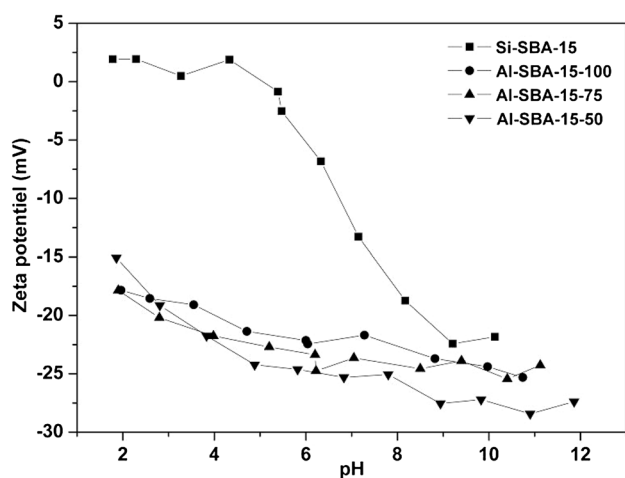
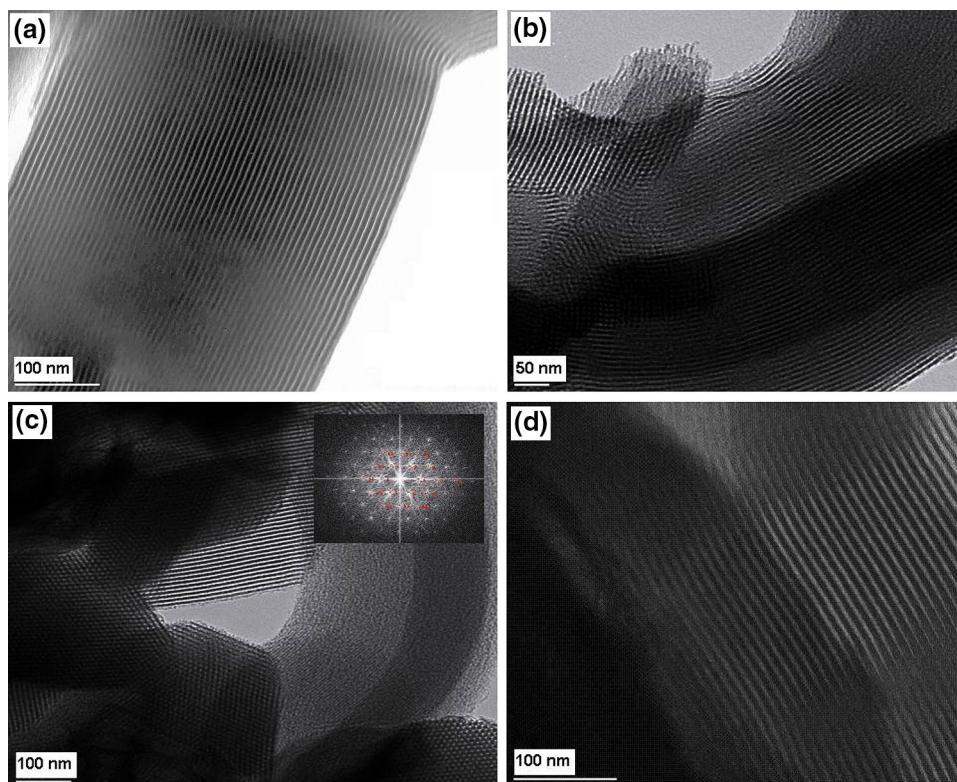


Fig. 5 Zeta potential curves of Si-SBA-15 and Al-SBA-15

potential in the studied pH range from 2 to 10. Thus, aluminum introduced amount has remarkably altered the surface charge of the solid due to the presence of AlO_4 tetrahedrons.

The change of surface charge confirms again the aluminium incorporation into the SBA-15 framework and is attributable to the decrease of the silanol units concentration after aluminium incorporation in SBA-15 solids. Such change in the surface charge creates a favourable substrate for the adsorption of cationic species.

Fig. 6 TEM images of: **a** Si-SBA-15, **b** Al-SBA-15-100, **c** Al-SBA-15-75 with *inset* of electronic diffraction pattern, and **d** Al-SBA-15-50



3.5 Transmission Electron Microscopy (TEM) Analysis

TEM images of the pure siliceous SBA-15 and the Al-SBA-15 samples with other $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ atomic ratios are presented in Fig. 6. The TEM image of Si-SBA-15 material clearly exhibit a well ordered regular arrangement of hexagonal array of atoms on the host Si-SBA-15 further confirming that it is a high quality mesoporous molecular sieve. After alumination, TEM measurement shows that Al-SBA-15 retains highly ordered mesostructure.

The distance between two consecutive centers of hexagonal pores estimated from the TEM image is ca. 11.35 nm of Si-SBA-15, 11.12 nm of Al-SBA-15-100, 11.45 nm of Al-SBA-15-75 and 11.46 nm of Al-SBA-15-50. The average thickness of the wall is ca. 3.78 nm of Si-SBA-15, 3.71 nm of Al-SBA-15-100, 4.16 nm of Al-SBA-15-75 and 4.17 nm of Al-SBA-15-50 and the pore diameter is around 7.57 nm of Si-SBA-15, 7.41 nm of Al-SBA-15-100, 7.29 nm of Al-SBA-15-75 and 7.29 nm of Al-SBA-15-50. These results are in agreement with the N_2 adsorption data (Table 2). Moreover, the electronic diffraction of Al-SBA-15-75 confirms its well defined unit cell of hexagonal pattern and the good organization of channels (Fig. 6c, inset).

Table 3 The effect of SiO₂/Al₂O₃ molar ratios and reaction time on the esterification of lauric acid and methanol over Al-SBA-15 catalysts

SiO ₂ /Al ₂ O ₃ molar ratios effect		Reaction time effect (Al-SBA-15-50)	
Samples	Conversion (%)	Time (h)	Conversion (%)
Al-SBA-15-50	85	2	85
Al-SBA-15-75	79	8	90
Al-SBA-15-100	76	24	91

Reaction conditions: lauric acid (16 mL), methanol (1 mmol), Al-SBA-15 (5 wt%), 70 °C

3.6 Acid Properties

The esterification test was conducted with a mixture of lauric acid and methanol. In a preliminary study the reaction was carried out with different aluminium content by varying the Si/Al ratio of the activated Al-SBA-15 materials keeping the same mole ratio of acid to alcohol for 2 h at 70 °C. It is clearly seen (Table 3) that all Al incorporated SBA-15 samples are active. The highest conversion value is obtained with low Si/Al ratio corresponding to large concentrations of catalytic sites. This feature correlates directly with the high Brønsted acidity at higher Al content.

Since the number of acid sites decreases with an increase of the Si/Al ratio, the hydrophobic and hydrophilic properties of the catalyst are involved in the catalytic process. When the Si/Al ratio is decreased, i.e. the aluminium amount increases, the hydrophilicity will increase as well. Aluminum incorporation leads to the decrease in the Si-OH groups into the channel wall as well as the formation of additional surface hydroxyl Si(OH)Al groups with strong Brønsted acidity.

Moreover, the obtained results indicate that Al incorporation in the Si-SBA-15 leaves fewer free silanols and Lewis acid sites. Liang et al. [37] observed new signals, at 1546 and 1639 cm⁻¹, in the IR spectra of pyridine adsorbed on Al-SBA-15 catalysts. They suggested that Brønsted acid sites were generated in these samples which indicate that the acid strength of the Brønsted acid sites has been enhanced after Al-incorporation.

Since the higher charged Si⁴⁺ ion was replaced by the lower charged Al³⁺ ion in the silica framework, the net negative charge of Al-O-Si clearly differed from that of Si-O-Si. This trend is supported by the negative surface charge in the zeta potential measurements of the Al-SBA-15 catalysts and is one of the possible reasons for the increase in the Brønsted catalytic acidity.

Furthermore, the degree of conversion as a function of the reaction time for Si/Al=50 is established (Table 3).

The reaction yield increases slightly with increasing contact time up to 8 h. After 24 h, no significant increase was obtained.

The reaction conditions for further esterification test using H-Al-SBA-15 catalyst are: Si/Al ratio of 50 and reaction time 8 h.

For further reaction investigation, the catalytic activity was tested for the different acids (lauric acid, palmitic acid and stearic acid) with methanol as well as for lauric acid with two different alcohols (methanol and ethanol) under the previously reaction conditions (Table 4).

In both cases, it is noted that the reaction yield falling to lower values for longer chain length of fatty acid and alcohol. This trend is more accentuated with increasing the alcohol chain length. This result can be explained by the difference in steric and inductive effects of the used alcohol which is directly related to the positive charge of carbonium ion after nucleophilic reaction with lauric acid as outlined in literature [33]. Since methanol can give a carbonium ion with higher degree of positive charge compared to that of ethanol, the esterification conversion with methanol becomes higher than that with ethanol.

Moreover, the decreasing trend in fatty acid reactivity with increasing alkyl chain length has to be considered. Steric effects are also important for acid sites fixed on a surface; it seems that it is more difficult for methanol molecules to reach the protonated carboxylic group when there is a large alkyl chain blocking access.

In an other hand, this decrease of the reaction yield when increasing the length of FA can't be due to a transport resistance ie limit of diffusion as in the case of zeolite or other microporous materials but most likely due to the long chain of fatty acid (stearic acid) which fold into a specific conformation leading to limited diffusion of the following species of FA.

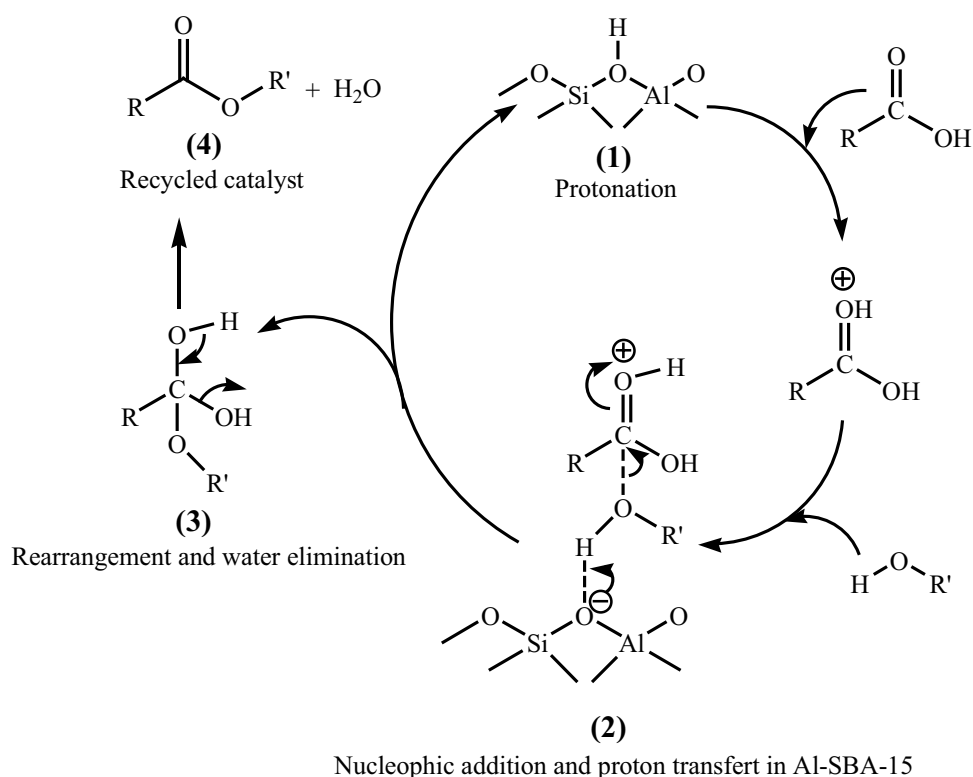
In order to explain the acidic performance of H-Al-SBA-15 in the esterification of lauric acid with methanol, a reaction mechanism is proposed, involving the role of Brønsted acid sites of the catalyst (Scheme 1). Moreover, ¹H-NMR and infrared spectroscopy analytical

Table 4 The effect of acid and alcohol chain length on the esterification reaction over Al-SBA-15-50 catalyst

Acid chain length effect		Alcohol chain length effect	
Acid	Conversion (%)	Alcohol	Conversion (%)
Lauric, C ₁₂	90	Methanol C ₁ , CH ₃ OH	90
Palmitic, C ₁₆	86	Ethanol C ₂ , CH ₃ CH ₂ OH	84
Stearic, C ₁₈	83		

Reaction conditions: fatty acid (16 mL), alcohol (1 mmol), Al-SBA-15-50 (5 wt%), 70 °C, 8 h

Scheme 1 Plausible reaction mechanism of the esterification over Al-SBA-15 as a Brønsted acid



data confirmed that the obtained product (methyl Laurate) is the result of the esterification reaction with the highest yield (90%): $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 0.869 (t, 3H), 1.253 (m, 16H), 1.620 (m, 2H), 2.300 (t, 2H), 3.640 (s, 3H). IR: $\nu_{\text{C-H}} = 2884\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CO-O}} = 1738\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{O-C}} = 1193\text{ cm}^{-1}$.

4 Conclusion

Al-SBA-15 supports with three $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ratios (50, 75, and 100), via the present post-synthesis method, have been successfully synthesized.

The structural and textural properties of this catalyst were measured using various analytical instruments. The XRF analysis confirmed the aluminium incorporation. N_2 adsorption and XRD results indicate that well defined hexagonal mesoporous structure are obtained even after alumination process. Furthermore, it seems that aluminium incorporation leads to the decrease of microporosity as it has been showed by N_2 adsorption (DFT). The change in structural and textural parameters compared to siliceous SBA-15 proved the incorporation of aluminium into the framework especially into the wall surface of Al-SBA-15. Moreover, TEM measurements confirmed the best ordered structures. The changes in hydrophobic properties and surface charge show that aluminium is

incorporated into the SBA-15 framework and is related to lower silanol groups concentration after Al post synthesis.

The solid catalysts Al-SBA-15 are active in the esterification of lauric acid with methanol at lower reaction temperature. The catalyst conversion of Al-SBA-15 with Si/Al = 100, 75, and 50 were 76, 79, and 85%, respectively.

The correlation between structural/textural properties and the acid activity suggests that the total acidity is caused by the formation of additional surface groups with strong Brønsted acid site. In fact, highly Al ordered mesoporous structure with negative surface charge are obtained. This charge is one of important reason for the increase in the generation of the Brønsted acid sites on the Al-SBA-15 catalysts in the FA esterification.

Moreover, Al-SBA-15-50, which exhibits high Al content, provides the highest catalytic activity even when its structure is slightly affected. However, further studies of the combined effect of other parameters that certainly influence the process have to be considered.

Finally, the obtained results present Al-SBA-15 as an alternative for biodiesel production.

Acknowledgements Z. Talha thanks Dr. Ali-Dahmane Toufik (ESSAT, Tlemcen, Algeria) for valuable assistance in the early and the last stages of this work. The authors are grateful to the reviewers for their constructive comments and corrections that improved the manuscript and also to Dr. Francesco Di Renzo for TEM analysis of Al-SBA-15-50.

References

- McCusker LB, Liebau F, Engelhardt G (2003) Microporous Mesoporous Mater 58:3–13
- Fedeyko JM, Vlachos DG, Lobo RF (2006) Microporous Mesoporous Mater 90:102–111
- Zhao D, Huo Q, Feng J, Chmelka BF, Stucky GD (1998) J Am Chem Soc 120:6024–6036
- Li Q, Wu Z, Tu B, Park SS, Ha CS, Zhao D (2010) Microporous Mesoporous Mater 135:95–104
- Zhao D, Feng J, Huo Q, Melosh N, Fredrickson GH, Chmelka BF, Stucky GD (1998) Science 279:548–552
- Yue YH, Gédéon A, Bonardet JL, d'Espinose JB, Melosh N (2000) Stud Surf Sci Catal 129:209–218
- Liu H, Wang H, Shen J, Sun Y, Liu Z (2008) Catal Today 131:444–449
- Ouargli R, Hamacha R, Benharrats N, Boos A, Bengueddach A (2015) J Porous Mater 22:511–520
- Occelli ML, Biz S, Auroux A, Ray GJ (1998) Microporous Mesoporous Mater 26:193–213
- Sakthivel A, Dapurkar SE, Gupta NM, Kulshreshtha SK, Selvam P (2003) Microporous Mesoporous Mater 65:177–187
- Mokaya R, Jones W (1998) Chem Commun 17:1839–1840
- Mokaya R, Jones W (1999) J Mater Chem 9:555–561
- Ma J, Qiang LS, Wang JF, Tang XB, Tang DY (2011) J Porous Mater 18:607–614
- Zeng S, Blanchard J, Breyse M, Shi Y, Shu X, Nie H, Li D (2005) Microporous Mesoporous Mater 85:297–304
- Hu W, Luo Q, Su Y, Chen L, Yue Y, Ye C, Deng F (2006) Microporous Mesoporous Mater 92:22–30
- Anderson M, Klinowski XJ (1986) J Chem Soc Faraday Trans 82:1449
- Inagaki S, Fukushima Y, Kuroda K K (1996) J Colloid Interface Sci 180:623–624
- Pires J, Pinto M, Estella J, Echeverria JC JC (2008) J Colloid Interface Sci 317:206–213
- Zhang K, Lively RP, Noel JD, Dose ME, Cool BAM, Chance RR, Koros WJ (2012) Langmuir 28:8664–8673
- Thommes M, Mitchell S, Perez-Ramirez J (2012) J Phys Chem 116:18816–18823
- Henninger SK, Schmidt FP, Nunez T, Henning MH (2005) Adsorption 11:361–366
- Zhao G, Zhao Z, Wu J, Ye D (2014) J Spectroscopy 2014:7 (Article ID 965037)
- Nieto A, Balas F, Colilla M, Manzano M, Vallet-Regí M (2008) Microporous Mesoporous Mater 116:4–13
- Kokunešoski M, Gulicovski J, Matovic B, Logar M, Milonjic SK, Babic B (2010) Mater Chem Phys 124:1248–1252
- Mahouche-Chergui S, Grohens Y, Balnois E, Lebeau B, Scudeller Y (2014) Mater Sci Appl 5:953–965
- Rivoira L, Appendini M, Fiorilli S, Onida B, Del Bubba M, Bruzzoniti MC (2016) Environ Sci Pollut Res 23:21682–21691
- Yadav GD, Mehta PH (1994) Ind Eng Chem Res 33:2198–2208
- Altioikka MR, Çitak A (2003) Appl Catal Gen 239:141–148
- Ayturk E, Hamamci H, Karakas G (2003) Green Chem 5:460–466
- Marchetti JM, Miguel VU, Errazu AF (2007) Fuel 86:906–910
- Marchetti JM, Errazu AF (2008) Biomass Bioenerg 32:892–895
- Mbaraka IK, Radu DR, Lin VS-Y, Shanks BH (2003) J Catal 219:329–336
- Rabindran Jermy B, Pandurangan A (2005) Appl Catal A Gen 288:25–33
- Carmo AC, de Souza LKC, da Costa CEF, Longo E, da Rocha Filho GN (2009) Fuel 88:461–468
- Jiménez-Morales I, Santamaría-González J, Maireles-Torres P, Jiménez-López A (2011) App Catal B Environ 105:199–205
- Lanzafame P, Temi DM, Perathoner S, Centi G, Macario A, Aloise A, Giordano G (2011) Catal Today 175:435–441
- Liang C, Wie MC, Tseng HH, Shu EC (2013) J Chem Eng 223:785–794
- Gonzalez-Arellano C, Arancon RAD, Luque R (2014) Green Chem 16:4985–4993
- Zhao D, Sun J, Li Q, Stucky GD (2000) Chem Mater 12:275–279
- Luan Z, Hartmann M, Zhao D, Zhou W, Kevan L (1999) Chem Mater 11:1621–1627
- Brunauer S, Emmett PH, Teller E (1938) J Am Chem Soc 60:309–319
- Zhao D, Wan Y, Zhou W (2013) Ordered mesoporous materials, 1st edn. (Wiley-VCH & Co. KGaA., Weinheim)
- Sing KSW, Everett DH, Haul RAW, Moscou L, Pierotti RA, Rouquerol J, Siemieniowska T (1985) Pure Appl Chem 57:603–619
- Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, Sing KSW (2015) Pure Appl Chem 87:1051–1069
- Samaké D, Thomas F, Greneche JM, Poinson C, Pléa M, Debionne J L, Charlet L (2012) J Soc Ouest-Afri Chim A 34:1–11
- Kao HM, Ting CC, Chao SW (2005) J Mol Catal A Chem 235:200–208
- Chen S, Li J, Zhang Y, Zhao Y, Liew K, Hong J (2014) Catal Sci Technol 4:1005–1011
- Li J, Wang L, Qi T, Zhou Y, Liu C (2008) Microporous Mesoporous Mater 110:442–450
- Kumaran GM, Garg S, Soni K, Kumar M, Gupta JK, Sharma LD, Rama Rao KS, Murali Dhar G (2008) Microporous Mesoporous Mater 114:103–109
- Brahmi L, Ali-Dahmane T, Hamacha R, Hacini SH (2016) J Mol Catal A Chem 423:31–40
- Miyazawa K, Inagaki S (2000) Chem Commun 21:2121–2122
- Galarneau A, Cambon H, Renzo FD, Fajula F (2001) Langmuir 17:8328–8335
- Esparza JM, Ojeda ML, Campero A, Hernández G, Felipe C, Asomoza M, Cordero S, Kornhauser I, Rojas F (2005) J Mol Catal A Chem 228:97–110
- Sonwane CG, Ludovice PJ (2005) J Mol Catal A Chem 238:135–137
- Zhang F, Yan Y, Yang H, Meng Y, Yu C, Tu B, Zhao DY (2005) J Phys Chem B 109:8723–8732
- Li Q, Wu Z, Tu B, Park S, Ha C, Zhao D (2010) Microporous Mesoporous Mater 135:95–104
- Yang RT (1987) Gas separation by adsorption processes. Imperial College Press, London
- Song SW, Hidajat K, Kawi S (2007) Chem Commun 42:4396–4398

Résumé

Ce présent travail porte sur l'étude de l'évolution structurale et texturale des matériaux mésoporeux de type FSM-16, MCM-41, MCM-48 et SBA-15 incorporés par l'aluminium. La synthèse de ces matériaux a été faite par différentes sources d'aluminium à différents rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Les solides obtenus sont caractérisés par plusieurs techniques, telles que utilisant la diffraction des rayons X (DRX), analyse chimique, adsorption-désorption de N_2 , microscopie électronique à transmission (MET), potentiel zéta et adsorption-désorption de vapeur d'eau. Cette dernière analyse a permis également d'estimer la stabilité hydrothermique et hydrophobicité de ces matériaux. L'application des catalyseurs les plus stables hydrothermiquement/hydrophobes (Al-FSM-16 et Al-SBA-15) dans la réaction d'estérification des acides gras par des alcools à courte chaîne (méthanol, éthanol) pour la production du biodiesel a montré de très grandes performances catalytiques.

Mots clés :

FSM-16; MCM-41; MCM-48; SBA-15; Source d'aluminium; Hydrophobicité; Potentiel zéta; Biocarburants; Estérification; Biodiesel.