

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère De L'enseignement Supérieur et De La Recherche Scientifique

UNIVERSITE Dr MOULAY TAHAR DE SAIDA

Faculté Des Sciences

Département De Chimie



Mémoire De Fin D'étude En Vue De L'obtention Du Diplôme Master

Spécialité : Chimie

Option : Chimie Inorganique et Environnement

T H E M E

Utilisation d' une nouvelle source de silice dans la synthèse des nanomatériaux : étude de l'effet de la méthode d'insertion de cuivre dans la charpente d'une MCM-41 sur les propriétés structurales et texturales.

Présenté par

- M^{elle}Bouchikhi Noria
- M^{elle}Tabti Hadja Alia

Devant le Jury composé de :

- Mr B.MEDJAHED Président Maitre des conférences -B- à l'université de Saida
- M^{me} F.Zaoui Examinatrice Maitre des conférences -B- à l'université de Saida
- Mr. M.Boudinar Examineur Maitre assistant -B - à l'université de Saida
- Mr M. Adjdir Encadreur Maitre des conférences-B- à l'université de Saida

Année Universitaire

2015 /2016

Remercieme

Ce travail a été réalisé au sein de laboratoire des technologies à l'université Dr. Moulay Tahar de Saïda il a été dirigé par monsieur M. Adjdir maitre de conférences-B-à l'université de Saïda à qui, nous adresse notre profonde reconnaissance pour son aide et son soutien, qu'il nous a apporté en vue de concrétiser ce travail.

Nos sincères remerciements s'adressent à Monsieur B. Madjahed maitre-conférences-B- à l'université de Saïda, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour avoir honoré de présider le jury de cette thèse.

Que Madame F. Zaoui , maitreconférences-B-à l'université de Saïda, qui nous a honorée de participer à ce jury.

Ma gratitude va à Monsieur M. Boudinar maitre-assistant à l'université de Saïda pour avoir accepté de participer à ce jury.

Nos remerciements les plus vifs s'adressent aussi aux Monsieur M_r Kaid.M.

Nous remerciment, tous les enseignants, pour les sympathies qu'ils nous ont témoignées pendant ces cinq années d'études.

À tous ceux que la recherche du savoir a conduits loin des leurs... nous vous sommes infiniment reconnaissantes.

Dédicaces

A l'aide de dieu tout puissant, qui trace le chemin de ma vie j'ai pu arriver à réaliser ce modeste travail que je dédie :

*A mes chers parents qui ont toujours veillés sur moi,
A mes sœurs et frères
A toute ma famille*

&

*A tous mes amis
A tous ceux qui mes sont chers.*

Bouchikhi Noria





Dédicaces

*A l'aide de dieu tout puissant, qui trace le chemin de
ma vie j'ai pu arriver à réaliser ce modeste travail que je
dédie :*

*A mes chers parents qui ont toujours veillés sur moi,
A mes sœurs et frères
A toute ma famille*

&

*A tous mes amis
A tous ceux qui mes sont chers.*

Talti Hadja Alia



SOMMAIRE

Introduction générale	2
------------------------------------	----------

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1.Introduction	5
I.2.Les matériaux poreux	5
I.3.Découverte des matériaux mésoporeux	7
I. 4. Généralité sur le MCM-41	8
I. 4. 1. Définition	8
I. 4. 2. Les différentes méthodes de la synthèse MCM-41	9
I. 4. 2. 1. Synthèse conventionnelle	9
I. 4. 2. 2. Synthèse non conventionnelle	10
a)- La source naturelle	10
b)- la source synthétique	11
I. 4. 3. Les propriétés de MCM-41	13
I. 4. 3. 1. Propriétés de surface de silices	13
a)- Groupement siloxane.....	13
b)- Groupements silanols	13
I. 4. 3. 2. Hydrophobie/ hydrophilie de la surface.....	14
I. 4. 3. 3. Taille des pores	15
I. 4. 3. 4. Epaisseur des parois	15
I. 4. 3. 5. Stabilité hydrothermique.....	15
I. 4. 4. L'insertion d'hétéroatomes	16
I. 4. 5. L'insertion du cuivre	16
I. 5. Les applications	17
I. 5. 1. L'adsorption	17
I. 5. 2. catalyseur acide	18
I. 5. 3. Catalyseur basique	18
I. 5. 4. Comme support catalytique	18
I-4-2-Méthode d'échange anionique	18
I. 5. 5. Principe actif	19

Chapitre II : Technique d'analyse

II. 1. Introduction	21
II. 2. Diffraction des rayons-X (XRD)	22
II. 3. La spectroscopie Infrarouge (IR)	24
II. 4. Spectrophotométrie de plasma a couplage inductif (ICP)	26
II. 5. Adsorption de l'Azote A 77 K (BET)	26
II. 5. 1 L'isotherme d'adsorption	27
II.5.2 Détermination de la surface spécifique, du volume poreux et le diamètre des pores	29

Chapitre III : Partie Expérimentale

III.1. Le verre	32
III.2.Réactifs et matériaux utilisé	32
III. 2. 2 Introduction	33
III. 2. 2. 1.Incorporation de cuivre et l'extraction de silice et d'aluminium de verre usé transparent	33
III. 2. 2. 2. Synthèse de Cu-Si-MCM-41	34

Chapitre IV : Résultat & discussion

IV. 1. Diffraction des rayons X du verre usé fusionné	36
IV. 2. Composition chimique de surnageant de verre usé et l'argile de Maghnia	37
IV. 3. Diffraction des rayons X des nanomatériaux issus de verre usé transparent	37
IV. 4. N₂ adsorption-désorption isotherme du MCM-41 à partir de verre usé	41
IV. 5. Les spectres IR de Cu-Si- MCM-41	43

Conclusion Générale

Conclusion	46
-------------------------	-----------

Abréviations

IUPAC: Union International de Chimie Pure et Appliquée.

Φ : Diamètre de pore.

ZSM-5 : Ce sont des Zéolithes

MCM: Mobil Composition Matter.

M41S: Famille des MCM.

SBA: Santa Barbara Amorphous.

TEOS: Tétraéthylorthosilicate.

TMOS: Tétraméthylorthosilicate.

CMC: Concentration Micellaire Critique.

CTABr: Cetyltriméthylammonium Bromure.

d_{100} : Distance interréticulaire.

a_0 : Paramètre de maille.

DRX: Diffraction des rayons X.

XRF: Dispersifs rayons X fluorescence.

BET: Brunauer-Emmet-Teller Manométrie d'adsorption/désorption d'azote.

ICP : La spectroscopie de plasma à couplage inductif.

SMO : Silices Mésoporeuses Ordonnées.

MOC : Mobil Oil Corporation.

MMS : Mésoporous Molecular Sieves

LISTE DES FIGURES

N°	Titre	Page
Fig. I .1	Distributions des pores des trois classes de matériaux selon l'IUPAC.	05
Fig. I .2	Les différents solides poreux	07
Fig. I .3	Illustration des structures de matériaux mésoporeux a) MCM-41, b) MCM-48 et c) MCM-50	08
Fig. I .4	Représentation schématique de MCM-41	08
Fig. I .5	Formation d'un pont siloxane par condensation de deux groupements silanol	13
Fig. I .6	Schématisation des principaux types de groupements silanols	14
Fig. I .7	Epaisseur de parois du MCM.41	15
Fig. II. 1	Principe de la loi de Wulff-Bragg	22
Fig. II. 2	L'arrangement hexagonal des pores des Si-MCM-41.	22
Fig. II. 3	Diffractogramme de rayons X de la Si-MCM-41 synthétisée	23
Fig. II. 4	Microscopie de la diffraction des rayons X (DRX)	23
Fig. II. 5	Spectre infrarouge de MCM41	24
Fig. II. 6	Spectromètre infrarouge (IR)	25
Fig. II. 7	Double visée (axiale et radiale) Kit d'introduction téflon pour l'analyse de solutions à base d'HF	26
Fig. II. 8	Classification généralement admise des isothermes d'adsorption/désorption (Sing, 1985)	28
Fig. III.1	Le verre utilisé dans la synthèse du MCM-41	32
Fig. III.2	L'agitation du verre obtenu à partir de la fusion alcaline	33
Fig. III.3	La synthèse du Cu-MCM-41	34
Fig. IV. 1	Diagrammes de XRD de verre transparent usé fusionnée	36
Fig. IV. 2	Diffractogramme de rayons X de Cu-Si- MCM-41 synthétisée par le verre usé transparent par la méthode direct.	38

Fig. IV. 3	Diffractionnogramme de rayons X de Cu-Si- MCM-41 synthétisée par le verre usé transparent par la méthode indirect.	39
Fig. IV. 4	Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77K de la matrice Cu-Si- MCM-41 synthétisé par la méthode direct.	41
Fig. IV. 5	Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77K de la matrice Cu-Si- MCM-41 synthétisé par la méthode indirect.	42
Fig. IV. 6	Spectre IR de différents rapports 60,80 et 100 par la synthèse directe	43
Fig. IV. 7	Spectre IR de différents rapports 60,80 et 100 par la synthèse indirecte.	44

LISTE DES TABLEAUX

N°	Titre	Page
Tableau. I. 1.	Classification des différents matériaux poreux selon leur taille des pores.	06
Tableau. I. 2.	Classification des différents types de silices en générale	12
Tableau. II. 1	La différence entre adsorption physique et chimique	27
Tableau. IV. 1.	Composition chimique de surnageant de l'argile de Maghnia et de verre transparent usé	37
Tableau. IV. 2	Les différents paramètres calculés de Si-Cu-MCM-41 synthétisé par les deux voies directe et indirecte	40

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

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

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

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

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

L'objectif de notre travail s'inscrit en premier lieu dans le cadre de trouver de nouvelle source de silice et d'hétéroatomes la moins coûteuse pour remplacer celle utilisée maintenant et qui présente un danger soit pour la santé humaine et l'environnement, et en deuxième lieu l'activation du nanomatériaux par l'incorporation du cuivre dans la matrice du MCM-41 par deux voies différentes directes et indirectes et à partir d'une source de déchet tel que le verre usé. Nous nous proposons d'identifier et de déterminer l'effet de la source de silice et l'effet de la teneur en cuivre dans la structure et la texture de Cu-Si- MCM-41 par les différentes méthodes caractéristiques telles que DRX, FTIR et BET.

Introduction Générale

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres :

- Le chapitre I regroupe les données bibliographiques concernant les matériaux mésoporeux et ces propriétés de nanomatériaux MCM-41, la source de déchet choisie pour la synthèse des nanomatériaux.
- Le chapitre II décrit les différentes techniques d'analyse utilisée pour déterminer la structure et la texture Si-Cu-MCM-41 et l'effet de la source de déchet et les méthodes de l'incorporation du cuivre sur les propriétés des nanomatériaux.
- Le chapitre III concerne la préparation des matériaux mésoporeux et les méthodes d'incorporation du cuivre à différentes rapport de masse Si/Cu.
- Dans le chapitre IV les résultats sont présentés et discuter.

Etude bibliographique

I.1. Introduction

Le développement des matériaux poreux possédant une grande surface spécifique est un domaine de recherche intensive grâce aux potentiels de ces matériaux dans la catalyse, l'adsorption, la chromatographie et le stockage de gaz. De nombreux matériaux poreux ont vu le jour et sont évidemment étudiés. Il devient alors nécessaire d'établir un classement entre les matériaux poreux de composition et de structures différentes. En 1972, l'Union International de Chimie pure et Appliquée (IUPAC) définit les normes appliquées aux solides poreux (Ko 1999) (Showkat, Zhang et al. 2007). Les matériaux sont classés suivant la taille de leur pores: ceux possédant des pores inférieurs à 2 nm sont appelés microporeux ; lorsque la taille des pores varie entre 2 et 50 nm, on parle des matériaux mésoporeux et au-delà de 50 nm, on utilise le terme de macroporosité. Néanmoins le terme de « nanoporeux » est de plus en plus utilisé pour décrire ces matériaux.

I.2. Les matériaux poreux

Les matériaux inorganiques poreux sont composés d'atomes liés les uns aux autres de façon à former des interstices. Le diamètre (\emptyset) de ces derniers permet de faire une première classification en trois catégories (Selvam, Bhatia et al. 2001) (Øye, Sjöblom et al. 2001) des matériaux : selon la classification de IUPAC (Everett 1972) et la définition agréée par l'union internationale de la chimie pur et appliquée (Parmananda 1997), ces classes sont: macroporeux, mésoporeux et microporeux. (Fig. I. 1). (Tableau I.1).

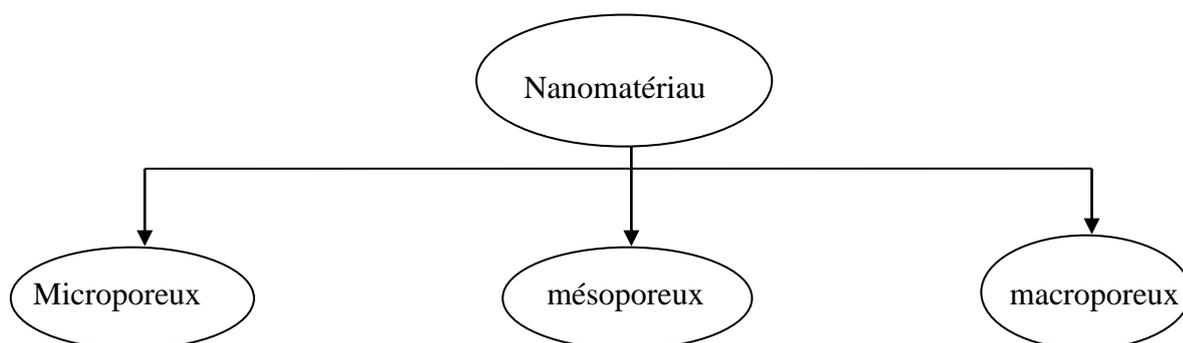


Fig. I. 1. Distributions des pores des trois classes de matériaux selon l'IUPAC.

Tableau. I. 1. Classification des différents matériaux poreux selon leur taille des pores.

Taille des pores (Å)	Définition	Exemples	Taille des anneaux (Å)	Diamètre des pores (Å)	Références
>500	Macropores	Silicate		>100	
20-500	Mésopores	MCM-41 SBA-15		15-100 20-50 >50	(Kresge, Leonowicz et al. 1992)(Zhao, Feng et al. 1998)
<20	Micropores				
	ultralarge pore	Cloverite	20	6,0 x 13,2	(Estermann, McCusker et al. 1991)
		JDF-20	20	2 x 14,5	(Jones, Thomas et al. 1993)
		VPI-5	18	12,1	(Davis, Saldarriaga et al. 1988)
		AlPO4-8	14	9,7 x 8,7	(Olson 1970)
	large pore	Faujasite	12	7,4	(Bialek, Meier et al. 1991)
		AlPO4-5	12	7,3	(Fyfe, Gies et al. 1990)
		ZSM-12	12	5,5 x 5,9	(Schlenker, Rohrbaugh et al. 1985)
	Pore moyen	ZSM-48	10	5,3 x 5,6	(Van Koningsveld, Jansen et al. 1990)
		ZSM-5	10	5,1 x 5,5	(Meier and Olson 1992)
	petit pore	CaA	8	4,2	(Lok, Messina et al. 1984)
		SAPO-34	8	4,3	

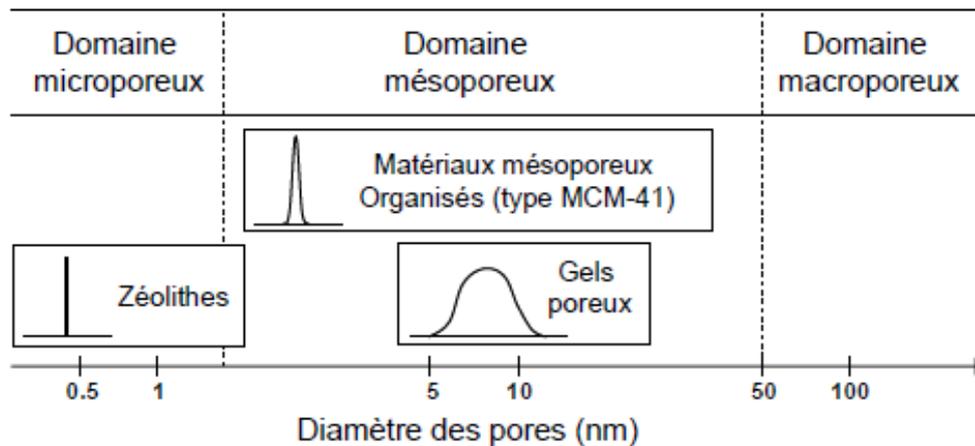


Fig. I. 2. Les différents solides poreux

I.3. Découverte des matériaux mésoporeux

Les solides poreux sont des matériaux importants vu leurs applications dans plusieurs domaines tels que les processus catalytiques (Ariga, Vinu et al. 2012), l'adsorption (Moller and Bein 1998) les procédés des séparations, chromatographie (Bruzzoniti, Sarzanini et al. 2011) et aussi côté pharmaceutique.

Bien qu'il existe plusieurs types de solides amorphes poreux, il n'existait pas de matériaux mésoporeux cristallins avant l'année 1990.

En 1992, une nouvelle famille de silice mésoporeuse ordonnée appelée M41S font partie de la famille des « Silices Mésoporeuses Ordonnées », (SMO), a été découverte par les chercheurs de la Mobil Oil Corporation. (Mésoporous Molecular Sieves) (Zhao, Feng et al. 1998).

Cette famille des M41S est constituée en trois classes de structure différentes liée directement à la Concentration Micellaires Critique (CMC) (Fig. I. 2)

- 1- MCM-41 (Mobil Composition of Matter) de symétrie hexagonale (Beck, Vartuli et al. 1992).
- 2- MCM-50 de symétrie lamellaire.
- 3- MCM-48 de symétrie cubique (Benhamou, Baudu et al. 2009).

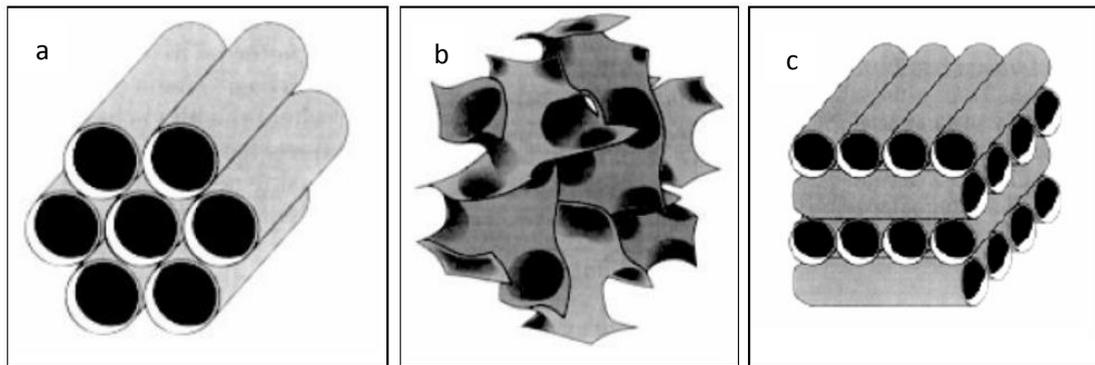


Fig. I. 3. Illustration des structures des matériaux mésoporeux a) MCM-41, b) MCM-48 et c) MCM-50 (Kresge, Leonowicz et al. 1992).

I.4. Généralité sur le MCM-41

I.4.1. Définition

Le MCM est un système idéal pour étudier les fluides confinés, et est ainsi largement utilisé pour des études fondamentales (Kresge, Leonowicz et al. 1992) (Lin and Mou 1996). Un des membres de cette série et qui est le plus étudié, est le MCM-41. Cet énorme intérêt pour le MCM-41 est basé sur sa structure simple, régulière et modulable. Ce silicate présente un arrangement unidirectionnel hexagonal de pores cylindriques. Le diamètre des pores cylindriques peut être ajusté dans une gamme de 2 à 10 nm. Ce matériau mésopore est en effet obtenu par condensation de silice amorphe (SiO_2) dans l'eau assistée par l'auto-assemblage de micelles d'un tensioactif (Adjdir 2010).

La géométrie de la porosité obtenue résulte alors de l'empreinte de la phase hexagonale cristal-liquide du surfactant qui joue le rôle de structurant.

Les MCM-41 qui présentent un réseau hexagonal régulier de pores avec une taille de pores bien définie et une surface spécifique très élevée excèdent souvent $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ et une haute stabilité chimique et thermique, ont été les plus étudiés et utilisés.

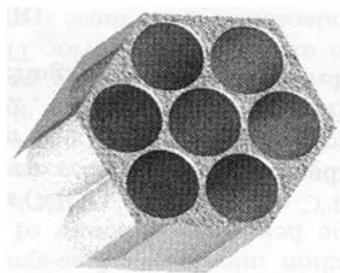


Fig. I. 4. Représentation schématique de MCM-41

I.4.2. Les différentes méthodes de la synthèse MCM-41

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

I.4.2. 1.Synthèse conventionnelle

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

Les silices mésoporeuses de type MCM-41 sont très bien structurées avec un réseau hexagonal de mésopores et présentent un volume poreux important. Cependant le contrôle de la taille des grains et de la polydispersité à l'échelle nanométrique n'est pas aisé. Il aura fallu attendre les premiers travaux de (Fowler, Khushalani et al. 2001)(Sadasivan, Fowler et al. 2002) pour obtenir les nanoparticules de silice mésoporeuses (NSM) monodisperses de type MCM-41. Ces nanoparticules ont été préparées par neutralisation rapide au niveau de sol, de l'hydrolyse-polycondensation du TEOS effectuée en milieu basique NaOH, en présence du tensioactif CTAB.

Dans la synthèse des MCM-41 il existe quatre éléments nécessaires qui sont utilisées :(Kresge, Leonowicz et al. 1992)

1- Une molécule tensioactive (agent structurant) anionique, cationique, non-ionique ou neutre

Pour diriger la structure finale du matériau (hexagonale, cubique, lamellaire).

2- Une source de silice (silice fumée, silicate de sodium, TEOS, TMOS.....).

3- Un solvant (eau, éthanol.....).

4- Un acide selon la synthèse désirée.

I.4. 2. 2. Synthèse non conventionnelle

La silice est un matériau naturellement présent dans les minéraux, tels que le quartz et le silex roche sédimentaire, dans les plantes telles que le bambou, le riz et l'orge. Cependant, la plupart des silices utilisées dans les applications chimiques sont d'origine synthétique. La silice en tant que matériau est utilisée dans de nombreuses applications en raison de la large gamme de ses structures et de ses propriétés physico-chimiques qui dépendent fortement des procédés de synthèse.

La silice (dioxyde de silicium) est le nom donné à un groupe de minéraux composés de silicium et d'oxygène, les deux éléments les plus abondants de l'écorce terrestre ; en effet, la silice représente plus de 60 % en masse de l'écorce terrestre.

Dans la nature, elle se présente sous des formes variées : roches sédimentaires, roches métamorphiques et roches magmatiques. La silice occupe, parmi les oxydes, une place exceptionnelle en raison notamment de ses propriétés cristallographiques, de ses modes de genèse et de par à son importance pétrographique.

Généralement, on la trouve sous forme cristalline mais on peut également la trouver à l'état amorphe (non cristallisé). La silice cristalline est dure, chimiquement inerte et présente un point de fusion élevé. Ce sont des qualités recherchées pour diverses applications industrielles.

Il existe deux sources de silice :

a)-Source naturelle

La silice existe à l'état libre sous forme cristalline ou amorphe et à l'état combiné sous forme de silicates. Dans la quasi-totalité de ses formes, elle apparaît comme le modèle le plus simple des tectosilicates: une charpente tridimensionnelle faite de tétraèdres SiO_4 liés les uns aux autres par leurs sommets, chaque atome d'oxygène étant commun à deux tétraèdres, d'où la formule globale SiO_2 .

On peut obtenir les silices naturelle a partir beaucoup de source naturelle comme les argiles qui sont des produits de décomposition des roches siliceuses et contient des phyllosilicates (silicates en feuillets), une argile nait majoritairement par altération des roches, puis subit une perpétuelle évolution sur des temps à l'échelle géologique en passant d'un minéral argileux à une autre et en changeant ses propriétés initiales par l'environnement. De

façon générale les particules d'argile résultent de la désintégration physique ou mécanique des roches, suivie d'une transformation chimique.

L'argile brute contient des particules élémentaires très petites qui représentent les individus cristallins (phase minérale pure), appelés les minéraux argileux responsables de ses propriétés telles que le gonflement, et les propriétés d'absorptions (Chauvel and Monnier 1967). Lorsque l'argile est en contact avec l'eau ; elle devient collante, et plastique (malléable).

b)-Source synthétique

Les silices amorphes sont généralement d'origine synthétique, à l'exception de la terre de diatomée.

Cette forme de silice est la plus désordonnée et également la plus réactive. Le modèle le plus courant pour décrire la silice amorphe est le suivant : elle est formée d'anneaux d'atomes de silicium reliés entre eux par des atomes d'oxygène pontant. Malgré la non-périodicité de son réseau, la silice amorphe conserve l'environnement tétraédrique des atomes de silicium. On la retrouve en tant que matériaux de structure pour améliorer les propriétés mécaniques, en tant que support de catalyseurs (Johnson and Stein 2001), comme agent de séparation en chromatographie ou encore comme matériau fonctionnalisé lorsque les silanols de surface réagissent avec une molécule donnée, en particulier pour des applications biologiques (Kallury, Lee et al. 1993).

Tableau.I.2. Classification des différents types de silices en générale

I	Silices naturelles	Possèdent une surface spécifique, similaire à leur surface géométrique.
II	Silice synthétiques amorphe pour la plupart	Surface, volume des pores, taille des pores et des particules sont jusqu'à un certain point contrôlable indépendamment.
	Silice colloïdale	Dispersion stable ou sols des particules discrètes de silice amorphe.
	Gels de silice	Réseau 3D cohérent et rigides des particules contiguës de silice colloïdale.
	2.1 Hydrogels/Alcogels	Gel de silice dont les pores sont remplis du liquide correspondant 'eau/alcool'.
	2.2 Xérogels	Gel dont le milieu liquide a été retiré, résultant en structure compressée et une porosité réduite.
	2.3 Aérogels	Forme spéciale de xérogel, dont le liquide a été retiré de telle manière a évité de collapser ou changer la structure lorsque le liquide est retiré. Gel à macropores non collapsables dans l'eau, mesurables par porosimétrie.
	Poudre de silice pyrogénée	Silices formées à températures élevées.
	3.1 Aérosils	Produits de l'hydrolyse à la flamme de SiCl_4 , matériaux très purs.
	3.2 Silice arc	Obtenues par réduction de sable très pur.
	3.3 Silice plasma	Poudres ultra fines de silice obtenue par volatilisation directe de sable dans un jet de plasma.
	Poudre de silice précipitée.	Obtenues par précipitation d'une solution d'acide silicique.

I. 4. 3. Les propriétés de MCM-41

I.4.3. 1. Propriétés de surface de silices

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

- Des groupements siloxanes.
- Des groupements silanols.

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

a)-Groupement siloxane

Les groupements siloxanes sont des ponts (Si-O-Si) résultant de condensation de deux silanols voisins. Ils sont hydrophobes et peu réactifs. Leur formation est favorisée à haute température lors de la déshydratation de la silice. (fig.1.5).

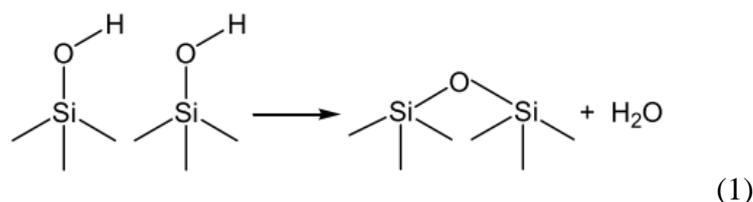


Fig. I. 5. Formation d'un pont siloxane par condensation de deux groupement silanol (Despas 1998).

Ces groupements peuvent intervenir pour la rétention de molécule non polaire, mais les proportions ainsi retenues sont trop faible pour pouvoir envisager des applications en tant que phase stationnaire de chromatographie, par exemple.

b)-Groupements silanols

Les groupements silanol conditionnent la réactivité de la silice. En effet, ils s'avèrent être des sites acide-base et d'adsorption, mais ils sont également impliqués dans les procédés de fonctionnalisation de la silice.

On distingue plusieurs types de groupements silanol parmi lesquels les silanols libres sont considérés comme le plus réactifs.

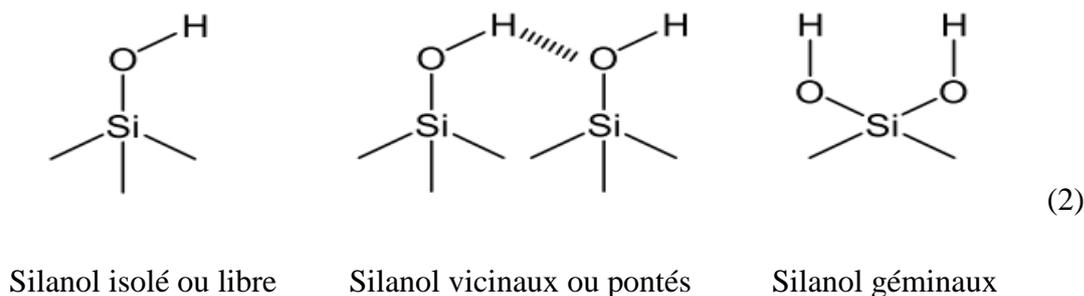


Fig. I. 6. Schématisation des principaux types des groupements silanols.

Le nombre et la nature des groupements conditionnent la réactivité des silices. Il est établi que les groupements isolés sont de loin les plus réactifs (Kondo, Igarashi et al. 1992)(Titova and Kosheleva 1992). Les groupements silanols libre sont ainsi capables d'intervenir dans l'adsorption de molécules aminées(Titova and Kosheleva 1992)(Van Cauwelaert, Vermoortele et al. 1971)Mais aussi d'espèces métalliques comme Hg^{II} (Tiffreau, Lützenkirchen et al. 1995)(Walcarius, Devoy et al. 1999).

I.4. 3.2. Hydrophobie/ hydrophilie de la surface

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

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

I.4.3.3. Taille des pores

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

Les synthèses de la Si-MCM41 et la Al-MCM41 par l'utilisation des nouveaux agents Co-structurants tels que méthyleamine, diméthylamine, éthylamine et diéthylamine au lieu de NaOH et TMAOH ont réussi à démontré que :

- Pour Synthétiser des matériaux de bonne qualité en utilisant des bases faibles (les amines).
- La Facilité de l'incorporation de l'Aluminium en absence des cations alcalins.

I. 4.3.4. Epaisseur de parois

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

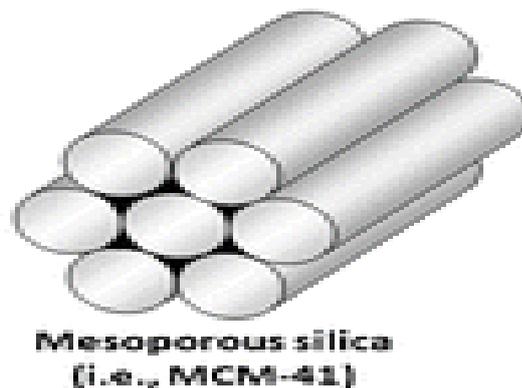


Fig. I. 7. Epaisseur de parois du MCM-41.

I.4.3.5. Stabilité hydrothermique

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

(Kim and Inui 1996) en étudiant le diagramme de diffraction de rayons X de MCM-41 et de MCM-48 calcinés chauffés à 343 et à 373 K dans l'eau, ont remarqué que tous les échantillons ont perdu une grande partie d'ordre à longue distance et l'unité de maille diminue une fois chauffés dans l'eau à 343 K pendant 12 heures.

La diminution de paramètre de maille du matériau (Lewandowska, Monteverdi et al. 2002) (Chen, Li et al. 1993) et l'augmentation de l'hydrophobicité de surface (Van Der Voort,

Ravikovitch et al. 2002) toutes deux causées par une condensation des groupements silanols sont deux conséquences d'une calcination à haute température.

I.4.4. Insertion d'hétéroatomes

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

Après leur première synthèse, beaucoup de laboratoires ont incorporé divers éléments autres que le silicium dans la charpente des MCM-41 : l'aluminium, le vanadium, le niobium, etc., changeant ainsi les propriétés physico-chimiques du matériau (Lewandowska, Monteverdi et al. 2002). Avec l'incorporation de divers métaux (Ni, Al, Co, Mg, Fe, Cu), il a été constaté que les propriétés catalytiques de ces matériaux pouvaient être améliorées (Ocelli, Biz et al. 1999) (Corma 1997).

Beaucoup de chercheurs ont réussi l'incorporation des métaux dans les MCM-41, Fer (Tuel 1999), Titanium (Corma, Navarro et al. 1994), Vanadium (Corma 1997), Chrome, Cuivre, Zinc (Wu, Hu et al. 2001). La stabilité des produits à la calcination dépend non seulement de la nature de l'élément incorporé, mais également des conditions de synthèse (Tuel 1999). La présence d'un métal dans les parois des matériaux mésoporeux a permis de mener des études sur des réactions spécifiques, telle que l'hydroxylation et alkylation du phénol (Selvaraj, Pandurangan et al. 2003) (Savidha, Pandurangan et al. 2004), oxydation et isomérisation de l'hexane (Carvalho, Wallau et al. 1999) (Chaudhari, Das et al. 1999).

I.4.5. Insertion du cuivre

Plusieurs travaux sur les matériaux mésoporeux ont concerné l'incorporation du cuivre : (Wu, Hu et al. 2001) ont fait une étude sur l'effet de la teneur en cuivre sur le catalyseur, l'effet des photons UV, et la masse du catalyseur dans les réactions de photo-oxydations.

(Hadjivanov, Tsoncheva et al. 2003) ont préparé Cu-MCM-41 et Cu-MCM-48 par deux méthodes :

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

- par imprégnation dans une solution aqueuse de nitrate de cuivre.

Les deux matériaux sont caractérisés par différents techniques d'analyses. Il a été trouvé que la quantité de Cu^+ dans Cu-MCM-41 est plus élevée que dans Cu-MCM-48 ce qui explique la différence d'activité dans la réaction de décomposition du méthanol (Hadjiivanov, Tsoncheva et al. 2003).

(Li and Gao 2003) ont préparé CuO-MCM-41 par la méthode directe (l'insertion de cuivre pendant la synthèse) et en la comparant avec Si-MCM-41, ont remarqué qu'il est moins ordonné et que l'oxyde de cuivre ne se trouve que dans la surface externe des matériaux car aucune trace de cuivre n'est détectée dans les mésopores.

Les auteurs expliquent cela par le pH de solution basique qui entraîne la précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Cette précipitation va empêcher l'encapsulation du cuivre dans les murs amorphes de MCM-41. Par ailleurs, les pores de MCM-41 sont occupés par les micelles d'agent tensioactif qui peuvent également empêcher l'introduction du cuivre dans les pores. L'oxyde de cuivre est formé pendant la calcination des matériaux synthétisés et se localise sur la surface externe de MCM-41 (Li and Gao 2003).

I.5.Applications

Les matériaux mésoporeux sont aujourd'hui obtenus sous diverses formes : d'abord synthétisés sous forme de poudre, on les trouve désormais sous forme de matériaux massifs (Kisler, Gee et al. 2003), de fibre (Namba, Mochizuki et al. 1998) de films minces ou encore d'aérosols (Kang and Rhee 2005). Ces diverses formes et constituants permettent naturellement d'envisager un très grand nombre d'applications à ces matériaux, encore démultiplié par une éventuelle fonctionnalisation des pores ou des parois. Les applications les plus citées sont celles exploitant l'énorme surface spécifique offerte, ou la taille nanométrique contrôlée des pores, dans des domaines comme la catalyse, la filtration, la dépollution ou les capteurs (Sayari and Yang 2000) les mésopores organisés peuvent aussi être utilisés pour la croissance de nanoparticules de taille contrôlées (Beck 1991).

I.5.1.Adsorption

La MCM-41 est l'un des matériaux mésoporeux qui occupe une place unique comme référence pour l'étude de l'adsorption dans les mésopores. La distribution homogène de la taille de pore permet des études plus précises de la physique des phases

adsorbées(Ravikovitch, Domhnaill et al. 1995). Les propriétés d'adsorption sont critiques pour des applications dans la séparation. Le contrôle des propriétés du fluide dans les canaux ordonnés peut développer de nouvelles applications.

La MCM-41 est utilisé aussi dans plusieurs applications come la chromatographie d'exclusion la chromatographie phase normale et la chromatographie en phase gazeuse et aussi dans l'adsorption des minéraux(Yokoi, Kubota et al. 2012) ont démontrés l'adsorption de séries d'oxanions As,Cr,Se,Mo.

(Nesterenko, Ponomoreva et al. 2003)ont utilisé le TEOS comme source de silice pour préparer quatre MCM-41 et ils ont montré une adsorption très élevées pour le Cu,Ni,Co et le Cr.

I. 5. 2. Catalyseur acide

L'utilisation des solides mésoporeux comme catalyseur de réactions acide-base nécessite l'insertion d'aluminium dans la structure des MCM. Il a été montré que c'est l'aluminium tétraédrique qui est responsable de l'activité catalytique, le reste de la structure permettant une circulation efficace des espèces chimiques transformées et une surface d'échange importante.

Pour les matériaux mésoporeux types Al-MCM-41, les sites acides ne diffèrent pas de ceux rencontrés dans les Zéolithes. Deux sites acides de Lewis d'acidité différente et un site acide de Bronsted.

I.5.3. Catalyseur basique

La condensation de Knoevenagel peut se faire par l'utilisation de la MCM-41 non calcinée(Martins and Cardoso 2007), Les réactions de Michael(Aguado, Serrano et al. 2000) et de Claisen-schmidt (Weckhuysen, Ramachandra Rao et al. 2000) sont catalysées soit par des amines ou par des solides tels que (HDTMA⁺)Si-MCM41 et Al-MCM41 après la neutralisation de la charge négative par Na⁺, Cs⁺.

I. 5.4. Support catalytique

L'idée ici est de fonctionnaliser MCM-41 avec un catalyseur ; ainsi, la circulation des espèces chimiques est grandement facilitée, et la surface de réaction devient bien plus importante. Par exemple, les hétéro polyacides comme H₃PW₁₂O₄₀qui ont des sites très acides mais une surface interne faible, peuvent être insérés dans MCM-41, ils se dispersent alors

dans tout le matériau et il en résulte une très grande réactivité. Ainsi par exemple, les réactions d'alkylation des groupements phénols par des oléfines sont beaucoup plus rapides avec un tel matériau qu'avec le HPA pur, et même qu'avec H₂SO₄. Un tel procédé permet aussi d'augmenter la sélectivité des réactions ainsi catalysées.

I.5.5. Principe actif

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

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

Techniques d'analyses

II. 1. Introduction

Les caractérisations ont été faites sur les matériaux calcinés, débarrassés de notre matière. De nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour caractériser ce type de matériaux. La caractérisation de ce type de matériaux mésoporeux exige l'utilisation de plusieurs techniques: la diffraction des rayons X (**DRX**), l'adsorption-désorption d'azote (**BET**), spectroscopie infrarouge (**IR**), et le Spectrophotométrie de plasma à couplage inductif (**ICP**).

II. 2. Diffraction des rayons-X

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse de l'organisation de la matière à grande distance. Cette méthode non destructrice permet d'identifier les composés cristallins par comparaison avec des spectres de composés référencés dans une base de données. La diffraction des rayons X nous renseigne sur la structure cristalline et la cristallinité des matériaux. Elle consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur un échantillon de poudre déposé uniformément sur un porte-échantillon en verre. Le faisceau de rayons X, émis par une source fixe, atteint l'échantillon mobile autour de son axe support. Par réflexion, le rayon diffracté est détecté par un compteur à scintillations et vérifie la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda(1)$$

Tel que

- ✓ $d_{hkl}(\text{Å})$: représente la distance inter réticulaire d'un faisceau.
- ✓ hkl : se rapportent aux indices de Miller du plan considéré et désignent la direction considérée dans le cristal.
- ✓ θ : demi-angle de diffraction (moitié de l'angle faisceau incident – faisceau diffracté).
- ✓ n : ordre de réflexion (nombre entier).
- ✓ λ : longueur d'onde de la raie du cuivre (1,54 Å).

A un angle de diffraction θ correspond un déplacement 2θ du compteur sur le cercle du diffractomètre. Chaque phase cristalline possède des valeurs caractéristiques de 2θ permettant son identification en les comparant avec les diffractogrammes de composés de références.

L'identification des phases cristallines par diffraction des rayons-X est rendu possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un

crystal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement ou plans réticulaires. Cette distance, entre les plans réticulaires est nommée distance inter réticulaire ou d_{hkl}

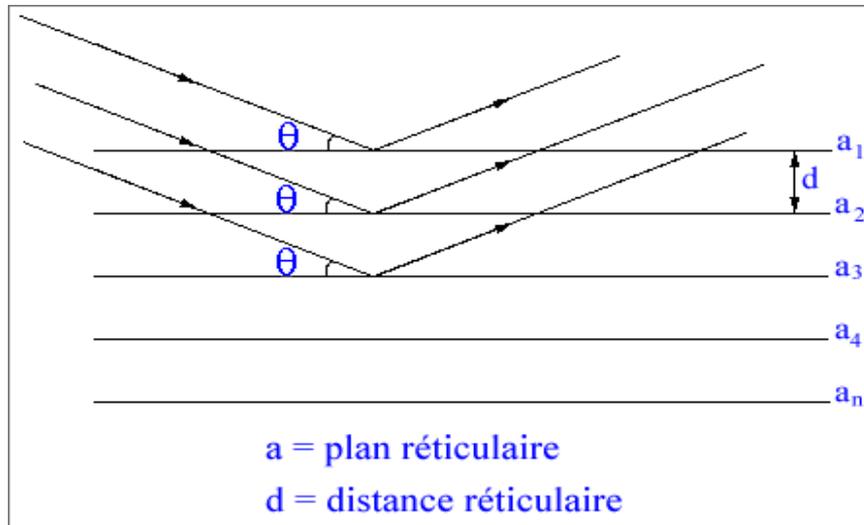


Fig. II. 1. Principe de la loi de Wulff-Bragg

L'épaisseur des parois silicatées (b_p) est exprimée par la relation suivante :

$$b_p = a_0 - D_p \quad (2)$$

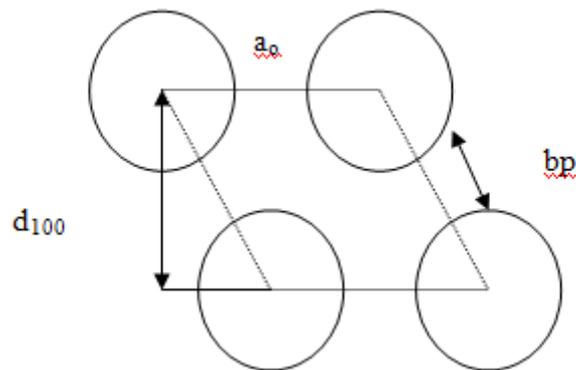


Fig. II. 2. L'arrangement hexagonal des pores des Si-MCM-41.

Tel que :

- ✓ d_{100} = Distance inter réticulaire.
- ✓ a_0 = Paramètre de maille.
- ✓ b_p = Epaisseur des parois.

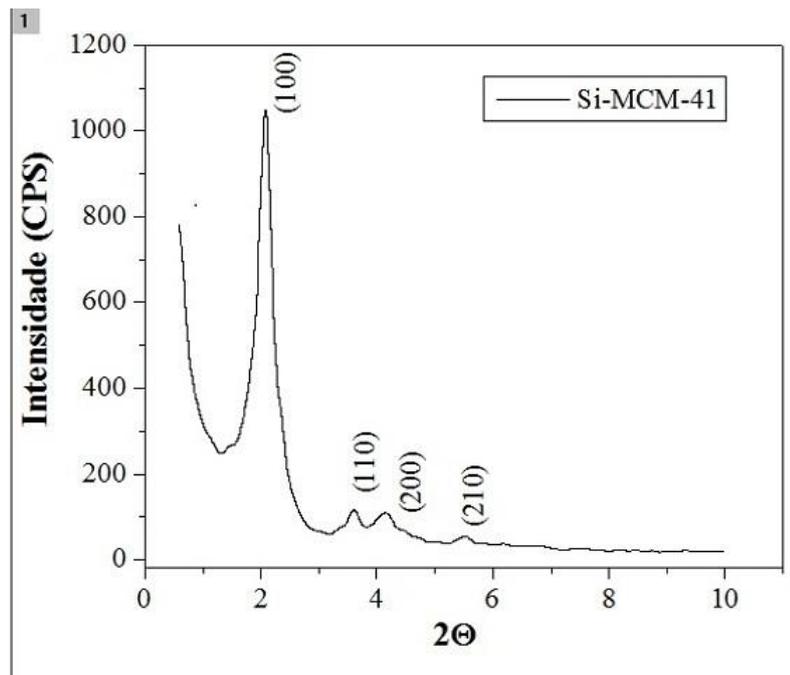


Fig. II. 3. Diffractogramme de rayons X de la Si-MCM-41 synthétisée

Après les mesures, nous obtenons un diagramme de diffraction contenant les pics correspondants au matériau étudié (fig. II. 3). La Si-MCM-41 est caractérisée par un pic le plus intense de diffraction à $2\theta = 2^\circ$ pour la réflexion hkl (100) et des pics moins intenses compris entre 2θ [4.5°- 6.5°] qui correspondent aux réflexions inter réticulaires (110, 200 et 210) qui témoignent d'une meilleure structure.

Et les principales informations obtenues à partir du diffractogramme :

- 1-Les orientations préférentielles.
- 2-Les paramètres de mailles, par connaissance des positions des pics.
- 3-La taille des cristallites, en calculant les largeurs des pics à mi-hauteur ou FWHM. (Full Width at Half Maximum).



Fig. II. 4. Microscopie de la diffraction des rayons X (DRX)

II. 3. La spectroscopie Infrarouge

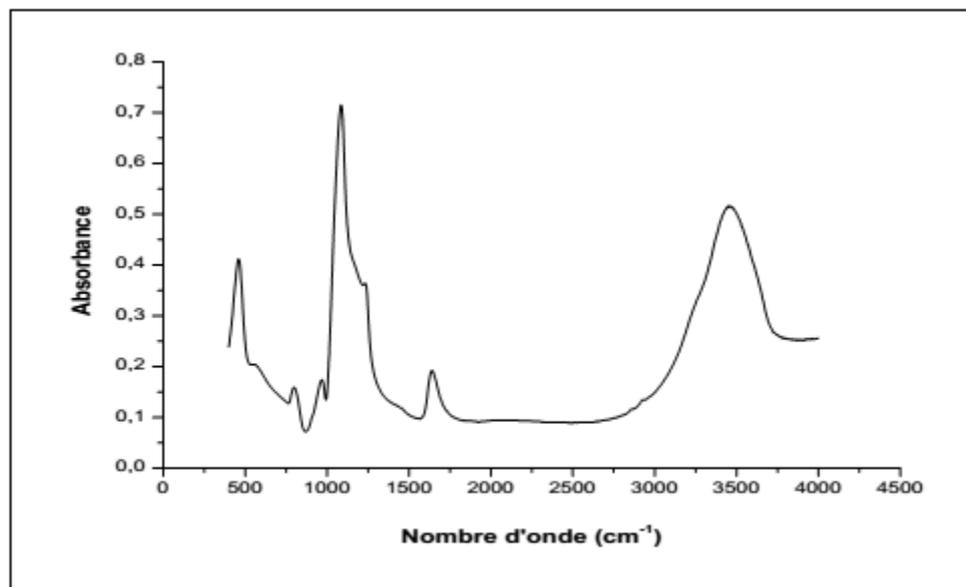


Fig. II. 5. Spectre infrarouge de MCM41.

La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier est une des méthodes les plus couramment utilisées pour l'identification des groupements fonctionnelles des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles.

Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Dans cette technique, les énergies mises en jeu sont principalement les énergies vibrationnelles. Pour qu'une vibration donne lieu à une absorption, elle doit posséder un moment dipolaire permanent. L'intensité absorbée est d'autant plus grande que la variation du moment dipolaire est grande. Cette analyse permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans un matériau.

Les vibrations moléculaires absorbant un rayonnement IR sont classées en deux catégories. Il existe les vibrations d'élongation (symétriques et asymétriques) et les vibrations de déformation angulaire (rotation, cisaillement, balancement et torsion).

Les vibrations fondamentales des MCM-41 se situent généralement entre 450 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} . A 1650 cm^{-1} , on a une bande de déformation relative aux groupements (O-H), une autre bande large de valence à 3000 cm^{-1} relative aux groupements (O-H), ses deux bandes caractérisent les groupements fonctionnels silanol. Entre $950\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, les bandes

correspondent aux vibrations d'élongation asymétrique O-T-O, 600-720 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation symétrique O-T-O et 450-550 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation de la liaison T-O. Une autre bande apparaît vers 920 cm^{-1} relative à la vibration Cu-O (tétraédrique) dans le cas des zéolithes par contre dans le cas des matériaux mésoporeux cette bande apparaît vers 960 cm^{-1} .

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique ou de surface :

- couches déposés sur un substrat transparent en infrarouge : montage en transmission.
- Couches déposées sur un substrat non transparent en infrarouge : montage de réflexion totale atténuée (**ATR**).
- Poudres (dispersée dans une pastille de **KBr**) : montage en transmission cependant, dans le cas de couches inférieures à 500 Å d'épaisseur.

Conventionnellement le spectromètre **ATR** est plus utilisable, précise et constructive par rapport au spectromètre de **KBr**(destructive).



Fig. II. 6. spectromètre infrarouge (IR).

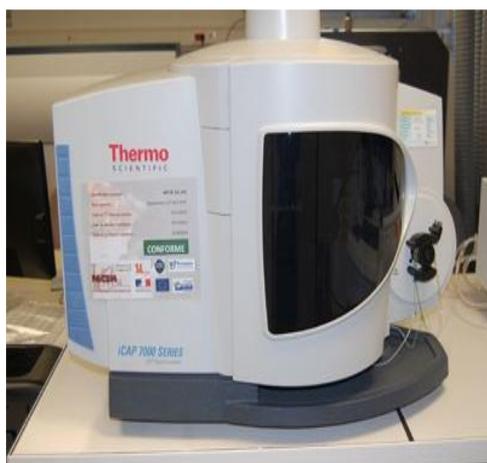
II. 4. Spectrophotométrie de plasma à couplage inductif (ICP)

La spectroscopie de plasma à couplage inductif est une technique qui fait appel aux phénomènes d'émission atomique dont la source d'atomes est un plasma d'argon. A haute température, il se forme au sein de l'argon un mélange d'atomes et de particules chargés suivant un équilibre.

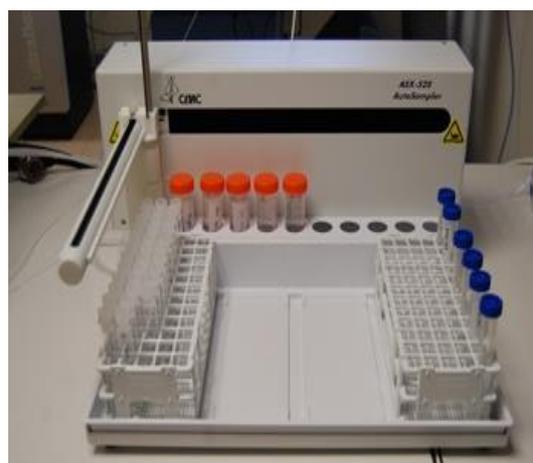
Le plasma est produit par voie inductive par une génératrice haute fréquence. Sa température varie entre 6 000 et 8 000°C. Les éléments recherchés sont introduits dans le plasma et transformés en vapeur atomique et éventuellement ionique par excitation lors de leur collision avec les éléments constitutifs du plasma.

Cette technique a utilisé dans un champ d'application plus large que les autres techniques d'analyses mais son pouvoir de détection est plus faible. La haute température du plasma permet de limiter les interférences de matrices et de ce fait l'ICP peut être très largement employée pour la recherche des métaux lourds.

On parle d'ICP-optique ou ICP-AES(Soltanpour, Johnson et al. 1996)(ICP atomic emission spectrometry).



(a)



(b)

Fig. II. 7. (a et b). Double visée (axiale et radiale) Kit d'introduction téflon pour l'analyse de solutions à base d'HF.

II. 5. Adsorption de l'Azote A77K

Cette technique est nécessaire, elle nous permet de déterminer la surface spécifique, le volume poreux, le diamètre des pores et l'épaisseur des parois. Elle est basée sur l'adsorption et désorption d'une quantité bien précise de gaz inerte (N_2) sur le solide.

Le dégazage est une étape nécessaire réalisée à une température de 200°C pendant 24 heures sous vide poussé. Elle nous permet d'éliminer les molécules d'eau et le CO₂ présents dans les échantillons. Les produits à analyser sont introduits dans des tubes reliés par une vanne qui contrôle le vide et le gaz.

L'adsorption est un phénomène de surface, qui est à distinguer de l'absorption qui est un phénomène de profondeur. Le terme surface doit s'étendre à la totalité des surfaces externe et interne, engendrée par les fissures, cavernes ou capillaires.

Selon les catégories des forces attractives, l'énergie et la nature des liaisons mises en jeu, on peut distinguer deux types d'adsorption : physique et chimique. (**Tableau. II. 1**)

Tableau. II.1. La différence entre adsorption physique et chimique

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5Kcal/mol	10Kcal/mol
Liaisons	Physiques« wanderwaals »	Chimique
Cinétique	Rapide et réversible	Lente et irréversible
spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouche

II. 5.1.L'isotherme d'adsorption

A partir de l'allure des isothermes, nous pouvons déterminer les caractéristiques texturales du matériau étudié. Ainsi, l'isotherme d'adsorption de **type IV** est caractéristique des matériaux mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. Comme la désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible, une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption est observée sur l'isotherme. La distribution de la taille des pores est calculée par l'algorithme de Barret, Joyner et Halenda BJH (Barrett, Joyner et al. 1951).

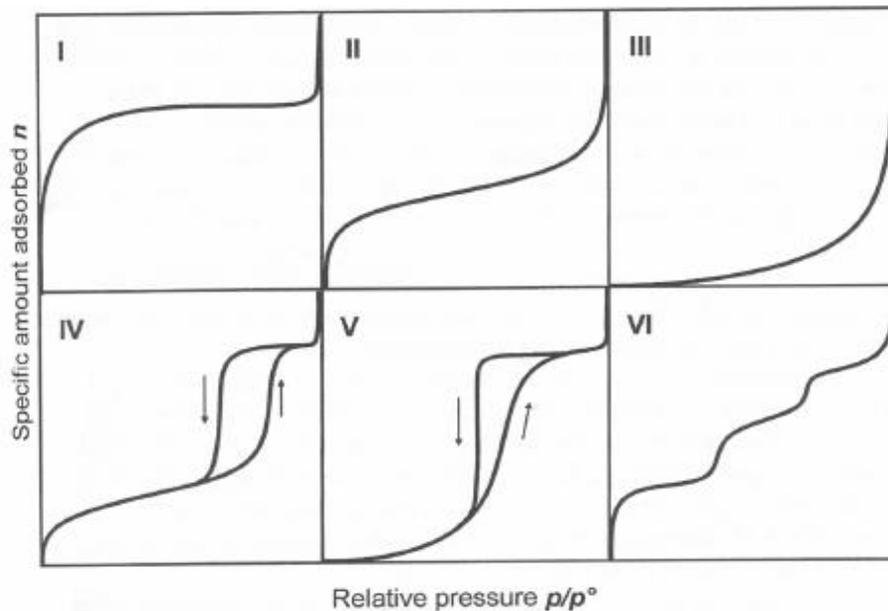


Fig. II. 8. Classification généralement admise des isothermes d'adsorption/désorption (Sing 1985).

- ❖ **Type I :** Le milieu ne contient que des micropores saturés pour de faibles valeurs de p/p_0 , il ne se produit ensuite aucune adsorption pour les valeurs plus élevées qui permettraient de remplir des mésopores.
- ❖ **Type II :** le milieu est non poreux ou macroporeux, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire : épaisseur progressive de la couche adsorbée.
- ❖ **Type III :** Ces isothermes correspondent à des solides non poreux ou macroporeux, caractéristiques de faibles interactions adsorbant/adsorbant comparées aux interactions adsorbant/adsorbant (surface/surface). L'adsorption est plus facile sur la première couche adsorbée que sur la surface. La constante C de la théorie BET reste inférieure à 2.
- ❖ **Type IV :** L'isotherme est identique à celle de type II aux basses pressions, un palier de saturation se développe aux hautes pressions. Elle correspond à un milieu mésoporeux dans lequel se produit une condensation capillaire. Le phénomène n'est pas réversible, on observe en général une hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption.
- ❖ **Type V :** Ici il y a un remplissage des mésopores et condensation capillaire dans les pores, comme pour le type IV, mais les interactions adsorbant/adsorbant sont plus faibles.
- ❖ **Type VI :** Ce type d'isotherme en « marches » est très rare : il ne se rencontre

que pour des surfaces très homogènes.

II. 5.2. Détermination de la surface spécifique, du volume poreux et le diamètre des pores

La surface spécifique des solides est déduite de l'isotherme d'adsorption en utilisant la méthode développée en 1938 par Brunauer, Emmett et Teller (**BET**)(Brunauer, Emmett et al. 1938).

Selon la classification de L'IUPAC l'adsorption d'azote à 77K par les matériaux mésoporeux de la MCM-41 est caractérisée par une isotherme de type IV cet isotherme est constitué de trois parties:

- La 1^{ère} partie représente la formation des mono-multicouches sur les parois des pores caractérisé par une faible augmentation en volume adsorbé à des pressions relatives faibles
- La 2^{ème} partie correspond à la condensation capillaire dans les mésopores à des pressions relatives intermédiaires
- La 3^{ème} partie correspond à l'adsorption sur la surface externe pour des pressions relatives élevées.

Partie gauche de la fonction **BET** est tracée en fonction de p/p_0 pour des pressions relatives allant de 0,05 à 0,35 (Di Renzo, Cambon et al. 1997) :

$$P / [V (P - P_0)] = [1 / (V_m C)] + [(C - 1) / (V_m C)] P / P_0 \quad (3)$$

Tel que :

- ✓ P = pression d'équilibre.
- ✓ P_0 = pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'essai.
- ✓ V = volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P .
- ✓ V_m = volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une monocouche moléculaire d'adsorbat.
- ✓ C = constante caractéristique du système gaz – solide étudié l'équation BET permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche : V_m .

Si le volume V_m est connu on peut obtenir la surface totale par la relation suivante :

$$S_{tot} = V_{ads} \cdot N_a A / M_{N_2} \quad (4)$$

Tel que :

- ✓ S_{tot} : la surface totale.
- ✓ V_{ads} : le volume adsorbé.
- ✓ N_a : le nombre d'avogadro.
- ✓ A : la surface de section.
- ✓ M_{N_2} : la masse molaire d'azote.

On peut calculer la surface BET et le diamètre de pore par les relations suivantes :

$$S_{BET} = S_{to} / t m_{ech} \quad (5)$$

Tel que :

- ✓ S_{BET} : la surface BET.
- ✓ S_{tot} : la surface totale.
- ✓ m_{ech} : la masse de l'échantillon.

$$D_p = C \cdot d_{100} \left(\frac{\rho \cdot V_{méso}}{1 + \rho \cdot V_{méso}} \right)^{1/2} \quad (6)$$

Tel que :

- ✓ D_p = diamètre des pores.
- ✓ $V_{méso}$ = Volume mésoporeux primaire.
- ✓ ρ = densité des parois des pores ($2.2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ pour les matériaux siliciques).
- ✓ d_{100} = distance interreticulaire.
- ✓ C = constante qui dépend de la géométrie des pores, égale à 1.213 pour une géométrie cylindrique.

Etude expérimentale

III. Partie expérimentale :

III. 1. Introduction

L'objectif de ce travail est la valorisation de verre transparent usé dans la synthèse des nanomatériaux. Pour cette étude on a fait la synthèse de Cu-MCM-41 par deux différentes voies : voie directe et voie indirecte. Le choix du verre usé est basé sur le fait que ce dernier est riche en silice et en aluminium et une contribution à réduire une source de déchet.

III. 2. Le verre

Pendant de nombreuses années on a cherché à définir le verre de manière simple, notamment du point de vue de sa transparence. Un verre est un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse (Zarzycki 1982). Dans cette définition, une distinction claire est faite entre les matériaux amorphes et les verres.



Fig. III. 1. Le verre usé utilisé dans la synthèse du MCM-41

III. 2. 2. Réactifs et matériaux utilisés

Les réactifs utilisés dans la synthèse de nanomatériau type Cu-Si-MCM-41 sont les suivants :

- Hydroxyde de sodium NaOH \geq 97% (Aldrich),
- Cétyltriméthylammonium bromure (C₁₉H₄₂NBr; CTABr, Aldrich; 99%) comme tensio-actif.

- Chlorure de cuivre (CuCl_2),
- Hydroxyde d'ammonium (NH_4OH , Cheminova ; 34%),
- Hydroxyde de sodium (NaOH).
- Acide sulfurique (H_2SO_4 , Merck ; 98.08%),
- Eau déminéralisé.

III. 2. 2. 1. Incorporation de cuivre et l'extraction de silicium et d'aluminium de verre usé transparent

Le cuivre est incorporé dans la synthèse du MCM-41 par deux voies distinct ; la première consiste à le mélanger avec le verre avant la fusion alcaline et la deuxième voie consiste à l'introduire après la fusion alcaline.

Afin d'extraire la Si et l'Al pour synthétiser une MCM-41 à partir de verre usé transparent. On choisit le processus de fusion alcaline à 550°C pendant 2 heures qui consistent à mélanger 40g de verre avec une quantité appropriée d'hydroxyde de sodium et le cuivre avec différents rapport Si/Cu.

Le mélange de fusion alcaline obtenue a été brouillé et refroidi à la température ambiante puis mélangé avec de l'eau déminéralisé et ensuite mis sous agitation pendant plusieurs heures à température ambiante. Deux phases ont été obtenues après centrifugation pour chaque suspension. Une phase solide qui est appelée résidus et une phase liquide appelée surnageant. Le surnageant du verre usé sans Cu a été analysé par spectroscopie par torche à plasma.



Fig. III. 2. Photo d'agitation du verre obtenu à partir de la fusion alcaline

III. 2. 2. 2. Synthèse de Si-Cu- MCM-41

La synthèse de Cu-Si-MCM-41 à partir des six différents surnageants de verre usé transparent a été réalisée selon le procédé décrit par (Adjdir, Ali-Dahmane et al. 2009). L'hydrogel obtenu du mélange de surnageant avec le tensio-actif a été cristallisé à 100°C pendant 48 heures.

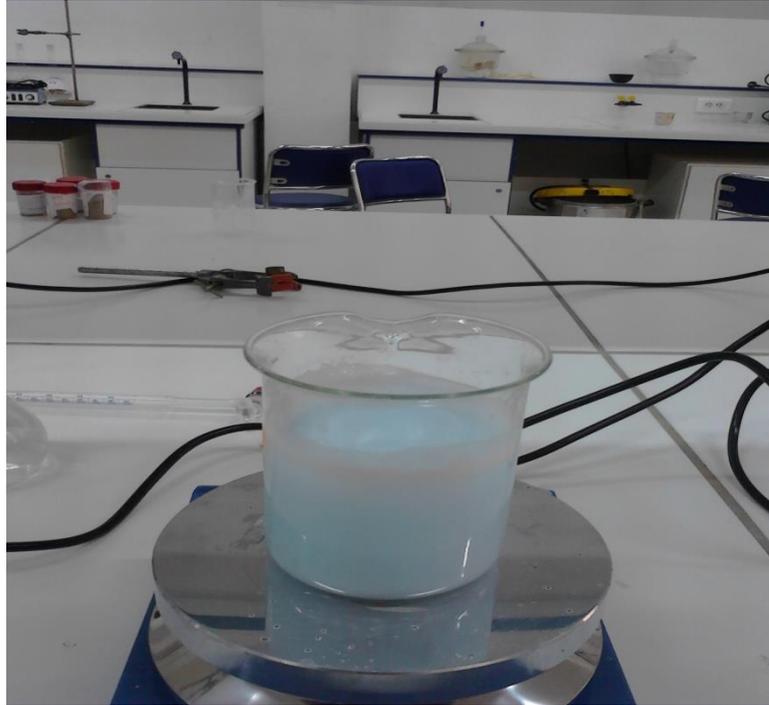


Fig. III. 3. Photo de la synthèse du Cu-MCM-41

Les matériaux finaux obtenus à partir de verre usé ont été filtrés, lavés, séchés et calcinés à 550°C pendant 8h sous air (vitesse de calcination : 3°C/min). La structure de ces nanomatériaux obtenus de verre ont été caractérisés par la diffraction des rayons X, N₂ adsorption-désorption et Transformé de Fourier Infra-Rouge.

Résultats & discussion

VI.1. Diffraction des rayons X du verre usé fusionné

La disparition des réflexions qui caractérisent le verre usé, confirme que la fusion alcaline de ce dernier dissout la totalité de cette espèce (figure.IV. 1).

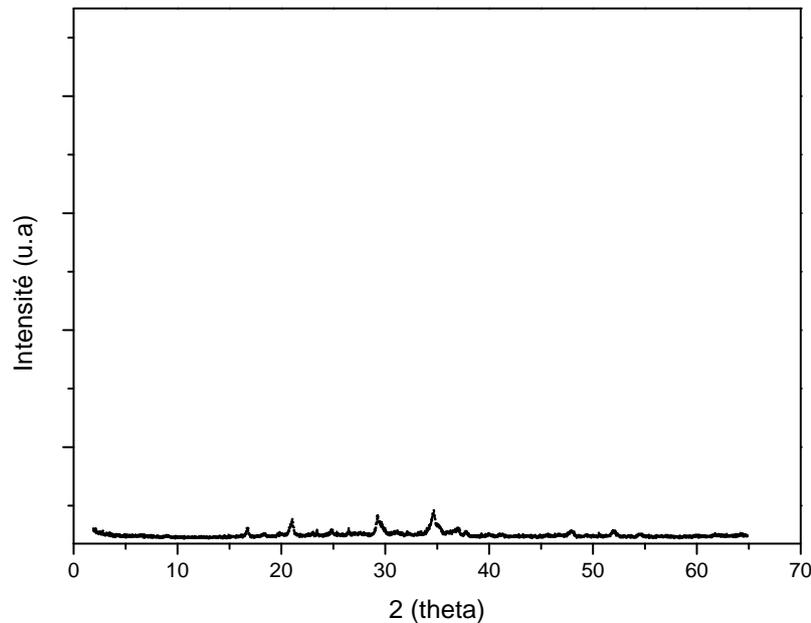


Fig. IV. 1. Diagrammes de DRX de verre transparent usé fusionnée

On déduit que le procédé de fusion alcaline par l'intermédiaire de l'hydroxyde de sodium à température modérée par rapport à la température de fusion de verre provoque la formation des nouvelles phases dites silicate de sodium(Na_2SiO_3) et l'aluminate de sodium(NaAlO_2).

La fusion alcaline provoque des perturbations structurelles et texturales à travers la rupture des liaisons instables, il est considéré comme une combinaison entre le processus de dés hydroxylation qui dépend de la température et l'effet de l'hydroxyde de sodium. Ces deux phénomènes sont conduits à la décomposition du verre usé à température modérée.

IV. 2. Composition chimique de surnageant de verre usé et l'argile de Maghnia

Selon la composition chimique de surnageant de verre usé transparent déterminé par spectroscopie par torche à plasma (ICP) (Tableau IV. 1) et en prenant l'argile de Maghnia comme référence, on remarque que la quantité de silicium dans le surnageant de verre usé transparent est plus importante que la quantité de silicium de la référence. La concentration de silicium trouver dans le cas de verre usé transparent est d'environ 13600mg/l qui parait bien plus élevé que celle trouvée dans l'argile de Maghnia 10600 mg/l dont l'écart est d'environ 22%. En revanche la quantité d'aluminium extraite du verre usé d'environ 145 mg/l est nettement inférieure à celle trouvé de l'argile de Maghnia 645 mg /l. En se référant aux résultats précédents le verre usé est plus riche en silice que l'argile contrairement à l'aluminium.

Tableau. IV. 1.Composition chimique de surnageant de l'argile de Maghnia et de verre transparent usé.

	Eléments	Moyenne (mg/l)
Argile de Maghnia	Na	56400
	Si	10600
	Al	645
Verre	Na	54400
	Si	13600
	Al	145

IV. 3. Diffraction des rayons X des nanomatériaux issus de verre usé transparent

Les diagrammes de DRX des nanomatériaux de la synthèse directe et indirecte de Cu-Si-MCM-41 préparés avec différents rapports de masse Si/Cu (60,80 et 100) présentent des réflexions typiques à une structure hexagonale unidimensionnelle de type MCM-41 mésoporeuses. La diffraction des rayons X des matériaux mésoporeux de type Cu-Si-MCM-41 révèle l'existence de trois pics (100), (110) et (200) caractéristiques de la phase hexagonale.

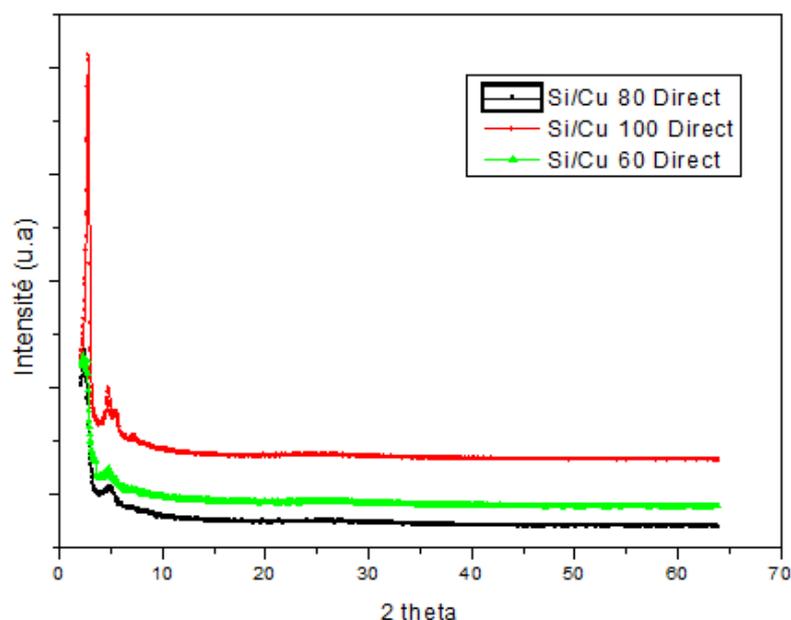


Fig. IV. 2. Diffractogramme de rayons X de Cu-Si-MCM-41 synthétisée par le verre usé transparent par la méthode direct.

Les résultats des différents spectres de diffractions des rayons X des MCM-41 synthétisés séparément à différents rapport Si/Cu (60, 80, 100) par la méthode directe présentent les mêmes pics caractéristiques d'une MCM-41 (Kresge et al., 1992).

Les spectres de diffraction de rayon X de la Cu-Si-MCM-41 sont représentés dans la figure IV. 2. Le pic (100) qui est bien individualisé à l'intervalle de 2theta qui situé entre 2 et 10°, les autres pics apparaissent sous forme de bosse étalée du fait de la participation de cuivre dans la formation de la phase ordonnée. Donc, l'apparition de ces sous pics (110) et (200) témoignent de la meilleure cristallinités de notre matériaux.

Contrairement aux résultats trouvé par Mokhtari 2015, les spectres de diffractions des rayons X des MCM-41 synthétisés séparément à différents rapport Si/Cu (60, 80, 100) par la méthode directe ne présentent pas une gaussienne entre 2 theta 15 et 30° qui confirme l'existence d'une phase amorphe de silice.

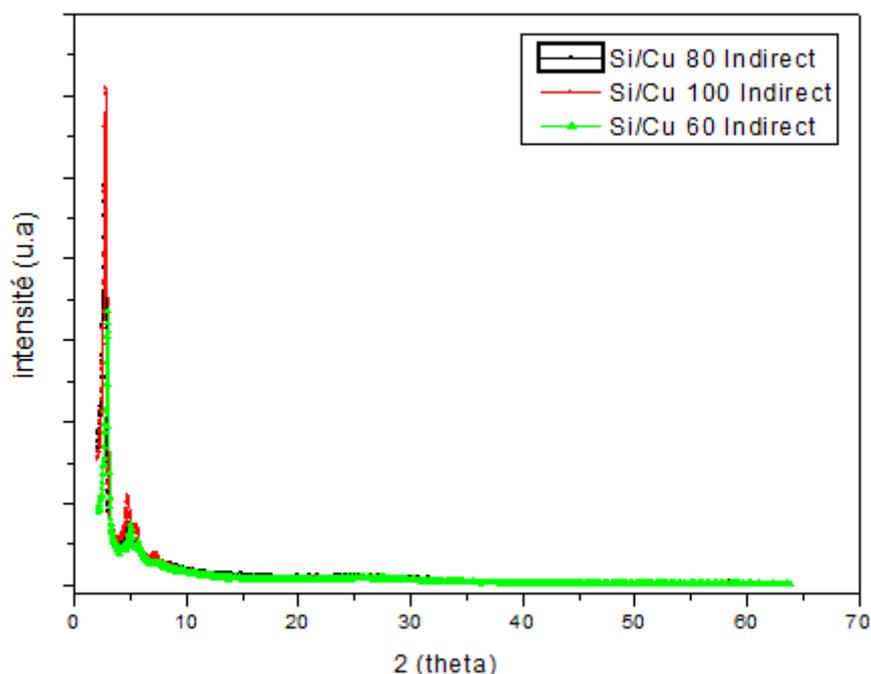


Fig. IV. 3. Diffractogramme de rayons X de Cu-Si-MCM-41 synthétisée par le verre usé transparent par la méthode indirect.

D'après les résultats obtenus des différents spectres de diffractions des rayons X des MCM-41 (Figure IV. 3), on remarque la présence d'un arrangement des pics distinctifs d'une MCM-41.

Les spectres de diffraction de rayon X de la Cu-Si-MCM-41 synthétisés par la méthode indirecte à différents rapport de Si/Cu (60, 80, 100) révèlent l'existence de trois pics (100), (110) et (200) caractéristiques de la phase hexagonale. L'intensité des pics et l'évolution des sous pics (110) et le (200) augmentent de façon progressive. Nous en déduisons que le rapport minimal Si/Cu qui nous permette d'obtenir une structure hexagonale typique des matériaux mésoporeux par la synthèse indirecte ne doit pas être inférieur à 40 et que la meilleure structure est attribuée au rapport Si/Cu= 100.

Les pics de diffraction (100), (110) et (200) des échantillons avec différents rapports résultant de la synthèse de Cu-Si-MCM-41 par voie indirect paraient plus distinct que ceux synthétisés par voie directe. Cette différence peut être attribuée au teneur en cuivre.

Tableau. IV.2. Les différents paramètres calculés de Cu-Si-MCM-41 synthétisé par les deux voies directe et indirecte.

Cu-Si-MCM	a_0 (nm)	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3 g^{-1}$)	D_p (nm)	(nm) b_p
Direct					
Si/Cu = 100	3.60	1100	0.77	3.00	0.60
Si/Cu =80	4.02	984	0.72	3.50	0.52
Si/Cu =60	4.39	906	0.71	3.77	0.62
Indirect					
Si/Cu =100	3.57	1145	0.79	3.10	0.47
Si/Cu =80	3.75	997	0.74	3.20	0.55
Si/Cu =60	3.43	1180	0.80	3.00	0.43

Selon les résultats de tableau. IV. 2 de la méthode direct ;le nanomatériau correspond au rapport Si/Cu=100 présente une unité de maille $a_0= 3.60$ nm contrairement nanomatériau qui correspond au rapport de Si/Cu= 80 qui possède une unité de maille de l'environ $a_0=4.02$ nm nettement supérieure. Le nanomatériau qui correspond au rapport Si/Cu=60 présente une unité de maille la plus élevé qui avoisine le 4.34 nm. Cette différence peut être attribuée à la longueur de la liaison Cu-O qui égale 1.95 \AA supérieur à celle de Al-O $1,922 \text{ \AA}$.

En conclusion, la teneur en cuivre augmente dans les nanomatériaux quand le rapport de masse diminue.

A partir des résultats (Tableau IV. 2) les valeurs de l'unité de maille des nanomatériaux synthétisés par la méthode indirecte à différents rapport de Si/Cu (60, 80, 100) sont presque identique 3.43 nm, 3.75 nm et 3.57 nm respectivement. Contrairement aux nanomatériaux synthétisés par la méthode directe à différents rapport de Si/Cu (60, 80, 100), la croissance de l'unité de maille des nanomatériaux ne suit pas la progression du rapport de masse Si/Cu.

En comparaison entre les deux méthodes d'incorporation du cuivre dans la charpente des nanomatériaux à différents rapport de Si/Cu (60, 80, 100) et en se basant sur les résultats de l'unité de maille qui sont confirmés par les valeurs de l'épaisseur des parois, l'incorporation de cuivre à différent rapport Si/Cu est très importante dans la méthode directe par rapport à la méthode indirecte.

IV. 4. N₂ adsorption-désorption isotherme du MCM-41 à partir de verre usé

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77K de la matrice Cu-Si-MCM-41 de verre usé synthétisé à 100°C est présentée dans la (figure IV. 4). L'isotherme est de type IV selon la classification de l'UICPA. L'étape de condensation capillaire et de structure mésoporeux correspondant au point d'inflexion (B) est lié au diamètre de pores. La surface spécifique du nanomatériaux synthétisé à partir du verre usé par la méthode direct est d'environ 1100 m²/g, 984 m²/g et 906 m²/g pour les rapport Si/Cu= 100, 80 et 60 respectivement (Tableau VI. 2). L'existence d'une hystérésis est due à la condensation capillaire des grands mésopores existant dans l'espace inter-particulaire (Brunauer et al., 1938). Les diamètres des pores du MCM-41 synthétisé à partir du verre usé à des rapports Si/Cu= 60, 80 et 100 sont 3.77 nm, 3.50 nm et 3 nm respectivement. Le volume poreux est d'environ est compris entre 0.71 et 0.77 cm³ g⁻¹ dans le domaine des nanomatériaux.

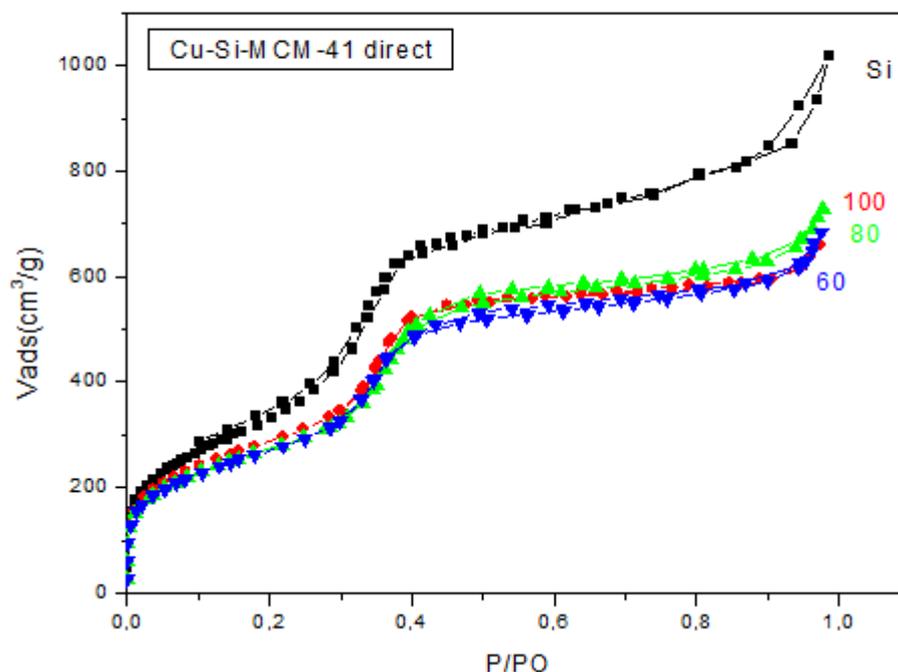


Fig. IV. 4. Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77K de la matrice Cu-Si-MCM-41 synthétisé par la méthode direct.

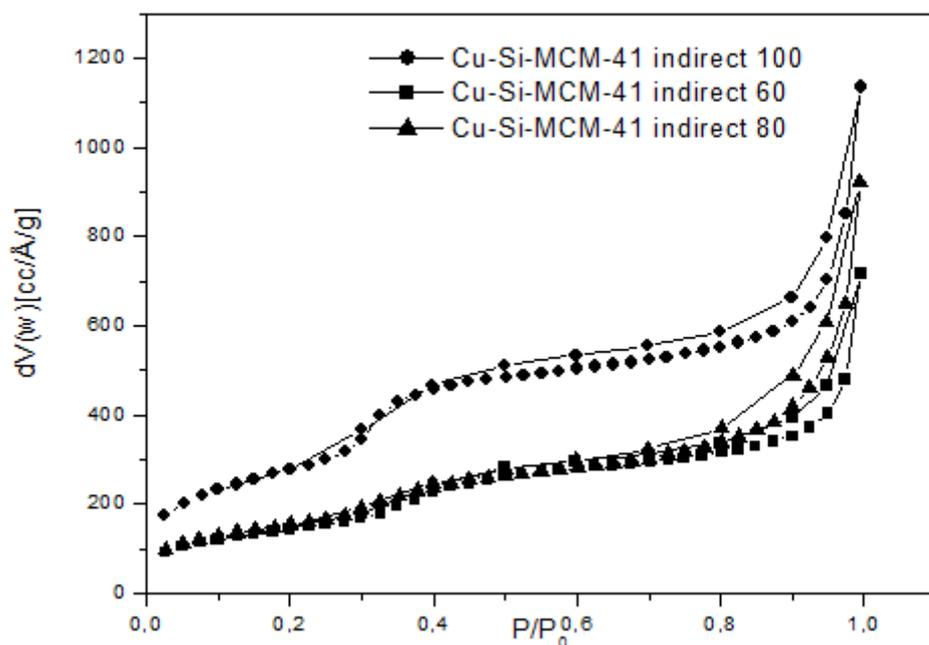


Fig. IV. 5. Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77K de la matrice Cu-Si-MCM-41 synthétisé par la méthode indirect.

La figure IV.5 présente l'isotherme de la Cu-Si-MCM-41 synthétisé à partir du verre usé par voie indirecte. D'après les résultats du tableau VI.2, on remarque qu'il y a une contradiction entre la voie directe et la voie indirecte. Dans la voie indirecte, la surface spécifique est supérieure pour le rapport Si/Cu=60 et elle est d'environ de $1180 \text{ m}^2/\text{g}$ contrairement que dans l'autre voie. Cette dernière est importants pour le rapport Si/Cu=100. Pour les autres rapports 100 et 80, la surface spécifique du composite synthétisé à partir du verre usé par la voie indirecte est respectivement d'environ $1145 \text{ m}^2/\text{g}$, $997 \text{ m}^2/\text{g}$. Il a été observé une augmentation de surface pour tous les rapports.

Concernant les diamètres des pores de notre matériaux, on observe une diminution de ce dernier par rapport au diamètre de la voie directe, pour les rapports Si/Cu= 60 et 80, il est d'environ de 3.00 nm pour le 60, et 3.20 nm pour le rapport 80, cependant il augmente pour le rapport Si/Cu=100 est égale 3.10 nm .

Pour le volume poreux, il existe une augmentation pour tous les rapports de la voie indirecte. Le volume dans ce cas est supérieure pour le rapport 60, il est égale $0.80 \text{ cm}^{-1}/\text{g}$, pour le rapport 100 il est d'environ de $0.79 \text{ cm}^{-1}/\text{g}$, et $0.74 \text{ cm}^{-1}/\text{g}$ pour le rapport de Si/Cu=80.

IV. 5. Les spectres IR de Cu-Si-MCM-41

La méthode ATR-FT-IR a été particulièrement adaptée aux matériaux mésoporeux, tels que MCM-41, La figure IV.6 représente le spectre FTIR enregistré pour la Cu-Si- MCM-41 (Adjdir, Ali-Dahmane et al. 2009).

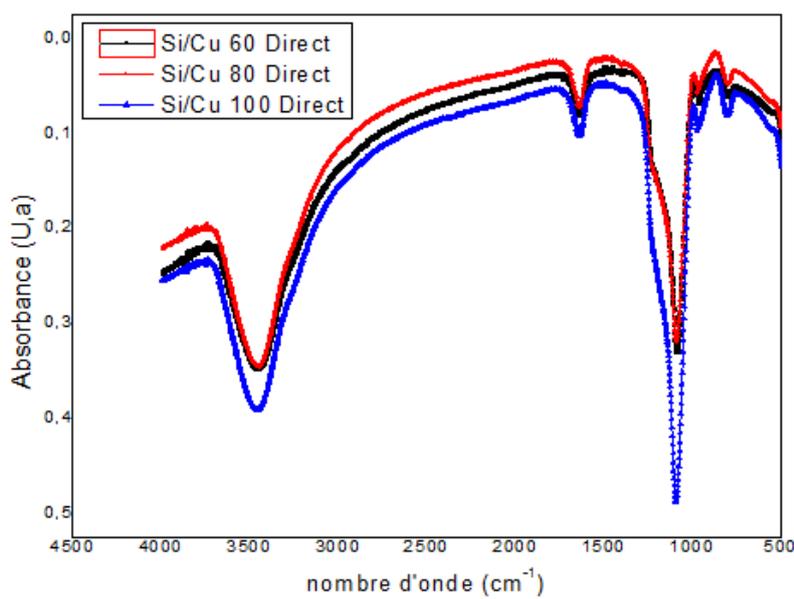


Fig. IV. 6. Spectre IR de différents rapports 60,80 et 100 par la synthèse directe.

Les spectres ATR-FT-IR de Cu-Si-MCM-41 synthétisées à différents rapports 60, 80 et 100 avec la voie directe sont caractérisées par des bandes comprises dans la région 950 et 1200 cm^{-1} pouvant être attribuées à la vibration d'élongation antisymétrique Si-O-Si et Si-O-Cu. Il existe d'autres bandes situées dans les régions 600 et 800 cm^{-1} impliquant les vibrations d'élongation symétriques correspondant à Si-O-Si et Si-O-Cu. On remarque aussi la présence d'une bande caractéristique de la liaison O-H dans le domaine de 3100 et 3500 cm^{-1} .

Il y a une légère tendance du déplacement du centre de gravité de la bande d'absorption 1032-1043 cm^{-1} vers les fréquences les plus élevées avec la diminution de la teneur en cuivre et l'augmentation du rapport de masse.

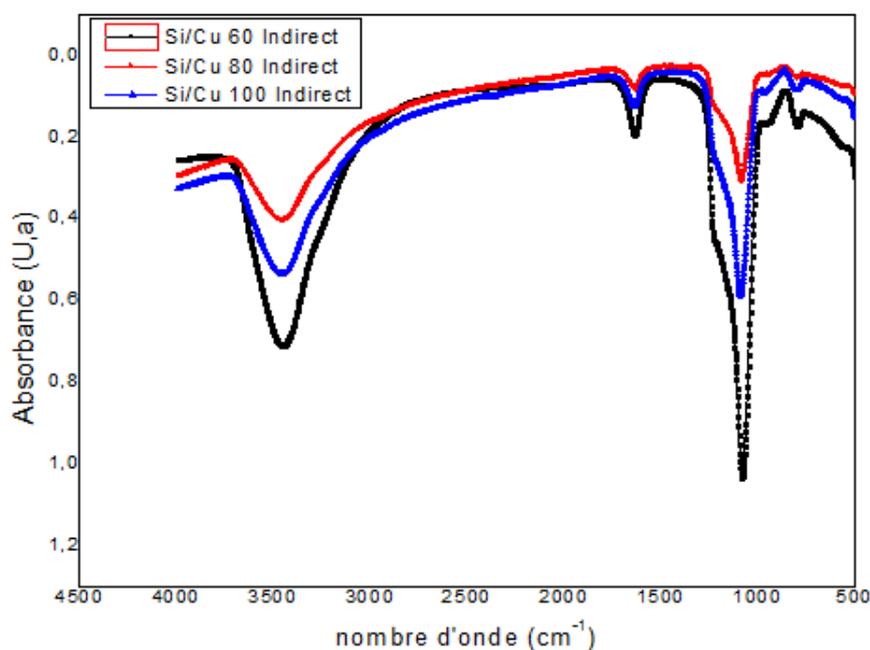


Fig. IV. 7. Spectre IR de différents rapports 60.80 et 100 par la synthèse indirecte.

On sait que la spectroscopie IR est une technique complémentaire, elle nous permet d'identifier les différents types de groupements fonctionnels qui existent dans le solide par leurs bandes de vibrations. Et pour notre matériaux Si-Cu-MCM-41 Les vibrations fondamentales se situent généralement entre 450 cm^{-1} et 3000 cm^{-1}

Le spectre précédant (fig. IV. 7) présente les différentes bandes caractéristiques de Cu-Si-MCM-41 qui synthétiser par différents rapports 60.80 et 100 avec la voie indirecte et les différentes régions où situés ces bandes.

On remarque l'existence des bandes intense dans la région entre 980 et 1025 cm^{-1} c'est la bande qui signifie à un antisymétrique étirement de la liaison Si-O-Si et Si-O-Cu pour les trois rapports.

Une autre bande apparie dans la région situe entre 600 et 800 cm^{-1} indique la vibration d'élongation de la liaison Si-O-Si et l'autre liaison Si-O-Cu.

Cependant, la synthèse de Cu-Si-MCM-41 par voie directe caractérise par une bande plus intense lorsqu'un rapport de Si/Cu égale 100. Par contre la synthèse de Cu-Si-MCM-41 par la voie indirecte caractérise par une bande intense lorsqu'un rapport de Si/Cu égale 60 cette bande se situe dans la région de 3100 cm^{-1} est indique la liaison OH.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail était de trouver une source alternative moins coûteuse pour remplacer celle usuellement utilisé qui est couteuse et polluante, et l'étude de l'influence de la méthode d'incorporation du cuivre à différents rapports dans la structure et texture poreuse de la MCM-41.

- ❖ Une première caractérisation, nous a permis de choisir le protocole de synthèse directe.
- ❖ Une analyse rigoureuse des différents résultats obtenus, en réalisant l'incorporation du cuivre à différents rapports dans la charpente de la MCM-41, a permis de mettre en valeur certains aspects très importants à savoir :
 - Les méthodes d'investigation ont établi clairement l'originalité de la technique d'incorporation du cuivre dans la charpente de la MCM-41 avec une bonne organisation de la structure (d'après l'analyse par DRX).
 - La variation du rapport Si/Cu influe directement sur la structure poreuse. Pour que l'incorporation ne détruise pas la structure mésoporeuse, il faut que ce rapport soit égal environ à 60. D'après les analyses par DRX, l'incorporation du cuivre par la méthode indirecte donne une meilleure structure que l'incorporation du cuivre par la méthode directe cela est dû probablement à la nature chimique et la teneur du cuivre dans la charpente.
 - L'analyse par adsorption d'azote à 77K sur le Cu-Si-MCM-41 directe et indirecte, nous révèle que les différentes isothermes sont de type IV selon la classification de Brunauer qui caractérise les matériaux mésoporeux. La distribution des pores correspondant à Cu-Si-MCM-41 directe et indirecte est serrée et centrée, ceci est en accord avec la DRX qui a montré que les matériaux Cu-Si-MCM-41 directe et indirecte sont mieux structurés.

Conclusion Générale

Enfin, l'objectif de notre travail était ; a) la fabrication du MCM-41 à partir d'une source de déchet non coûteuse considéré comme nouvelle source dans le domaine de la synthèse des nanomatériaux ; b) la synergie entre les constituants de cette source et l'hétéroatome du sel du chlorure de cuivre vérifié par la bonne cristallinité des différents nanomatériaux synthétisés. La méthode de l'incorporation des hétéroatomes dans la structure des nanomatériaux reflète des avantages qui doivent être utilisés dans différents domaines d'application industrielle.

Référence:

Adjdir, M. (2010). Synthesis of mesoporous nanomaterials from natural sources as low-cost nanotechnology, Karlsruhe, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Diss., 2010.

Adjdir, M., T. Ali-Dahmane, et al. (2009). "The synthesis of Al-MCM-41 from volclay—A low-cost Al and Si source." Applied Clay Science 46(2): 185-189.

Aguado, J., D. Serrano, et al. (2000). "A sol–gel approach for the room temperature synthesis of Al-containing micelle-templated silica." Microporous and mesoporous materials 34(1): 43-54.

Ariga, K., A. Vinu, et al. (2012). "Nanoarchitectonics for mesoporous materials." Bulletin of the Chemical Society of Japan 85(1): 1-32.

Barrett, E. P., L. G. Joyner, et al. (1951). "The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms." Journal of the American Chemical Society 73(1): 373-380

Beck, J., J. Vartuli, et al. (1992). Olson, DH; Sheppard, EW; McCullen, SB; Higgins, JB; Shlenker, JIJ Am. Chem. Soc.

Beck, J., J. Vartuli, et al. (1992). "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates." Journal of the American Chemical Society 114(27): 10834-10843.

Beck, J. S. (1991). Sintering oxides, quaternary ammonium compounds, auxilliary hydrocarbons, and amines, Google Patents.

Benhamou, A., M. Baudu, et al. (2009). "Aqueous heavy metals removal on amine-functionalized Si-MCM-41 and Si-MCM-48." Journal of Hazardous Materials 171(1): 1001-1008.

Bialek, R., W. Meier, et al. (1991). "The synthesis and structure of SSZ-24, the silica analog of AIPO 4-5." Zeolites 11(5): 438-442.

Brunauer, S., P. H. Emmett, et al. (1938). "Adsorption of gases in multimolecular layers." Journal of the American Chemical Society 60(2): 309-319.

Bruzzoniti, M. C., C. Sarzanini, et al. (2011). "MCM41 functionalized with ethylenediaminetriacetic acid for ion-exchange chromatography." Journal of Materials Chemistry 21(2): 369-376.

Carvalho, W. A., M. Wallau, et al. (1999). "Iron and copper immobilised on mesoporous MCM-41 molecular sieves as catalysts for the oxidation of cyclohexane." Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 144(1): 91-99.

Chaudhari, K., T. Das, et al. (1999). "Mesoporous aluminosilicate of the MCM-41 type: its catalytic activity in n-hexane isomerization." Journal of Catalysis 186(1): 81-90.

Chauvel, A. and G. Monnier (1967). "Sur la signification générale de l'analyse granulométrique en pédologie: examen des problèmes posés par la caractérisation de la texture de certains sols tropicaux." Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. Série D: Sciences Naturelles 264(16): 1969-1972.

Chen, C.-Y., H.-X. Li, et al. (1993). "Studies on mesoporous materials: I. Synthesis and characterization of MCM-41." Microporous Materials 2(1): 17-26.

Corma, A. (1997). "From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis." Chemical reviews 97(6): 2373-2420.

Corma, A., M. Navarro, et al. (1994). "Synthesis of an ultralarge pore titanium silicate isomorphous to MCM-41 and its application as a catalyst for selective oxidation of hydrocarbons." Journal of the Chemical Society, Chemical Communications(2): 147-148.

Davis, M. E., C. Saldarriaga, et al. (1988). "A molecular sieve with eighteen-membered rings." nature 331: 698-699.

Despas, C. (1998). Analyse des propriétés de sorption de la silice vis-à-vis des bases et des espèces cationiques par les méthodes diélectriques et électrochimiques.

Di Renzo, F., H. Cambon, et al. (1997). "A 28-year-old synthesis of micelle-templated mesoporous silica." Microporous Materials 10(4): 283-286.

Di Renzo, F., H. Cambon, et al. (1997). "A 28-year-old synthesis of micelle-templated mesoporous silica." Microporous Materials 10(4): 283-286.

Estermann, M., L. McCusker, et al. (1991). "A synthetic gallophosphate molecular sieve with a 20-tetrahedral-atom pore opening." nature 352(6333): 320-323.

Everett, D. (1972). "Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry." Pure and applied chemistry 31(4): 577-638.

Fowler, C., D. Khushalani, et al. (2001). "Nanoscale materials with mesostructured interiors." Advanced Materials 13(9): 649-652.

Fyfe, C., H. Gies, et al. (1990). "Crystal structure of silica-ZSM-12 by the combined use of high-resolution solid-state MAS NMR spectroscopy and synchrotron x-ray powder diffraction." Journal of Physical Chemistry 94(9): 3718-3721.

Hadjiivanov, K., T. Tsoncheva, et al. (2003). "Characterization of Cu/MCM-41 and Cu/MCM-48 mesoporous catalysts by FTIR spectroscopy of adsorbed CO." Applied Catalysis A: General 241(1): 331-340.

Johnson, B. J. and A. Stein (2001). "Surface modification of mesoporous, macroporous, and amorphous silica with catalytically active polyoxometalate clusters." Inorganic chemistry 40(4): 801-808.

Jones, R. H., J. M. Thomas, et al. (1993). "Structure of an Unusual Aluminium Phosphate ([Al₅P₆O₂₄H]₂₋₂[N(C₂H₅)₃H]₊·2H₂O) JDF-20 with Large Elliptical Apertures." Journal of Solid State Chemistry 102(1): 204-208.

Kallury, K. M., W. E. Lee, et al. (1993). "Enhanced stability of urease immobilized onto phospholipid covalently bound to silica, tungsten, and fluoropolymer surfaces." Analytical Chemistry 65(18): 2459-2467.

Kang, K.-K. and H.-K. Rhee (2005). "Synthesis and characterization of novel mesoporous silica with large wormhole-like pores: Use of TBOS as silicon source." Microporous and mesoporous materials 84(1): 34-40.

Kim, J.-B. and T. Inui (1996). "Synthesis of metal-incorporated mesoporous crystalline silicates for oligomerization of propene." Catalysis letters 36(3-4): 255-261.

- Kisler, J. M., M. L. Gee, et al. (2003). "Comparative study of silylation methods to improve the stability of silicate MCM-41 in aqueous solutions." Chemistry of Materials 15(3): 619-624.
- Ko, C. (1999). "Synthesis of highly ordered MCM-41 by micelle-packing control with mixed surfactants." Chemical Communications(15): 1413-1414.
- Kondo, S., M. Igarashi, et al. (1992). "The properties of silica surfaces treated at high pH." Colloids and surfaces 63(1): 33-37.
- Kresge, C., M. Leonowicz, et al. (1992). "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism." nature 359(6397): 710-712.
- Lewandowska, A., S. Monteverdi, et al. (2002). "MCM-41 mesoporous molecular sieves supported nickel—physico-chemical properties and catalytic activity in hydrogenation of benzene." Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 188(1): 85-95.
- Li, Z. and L. Gao (2003). "Synthesis and characterization of MCM-41 decorated with CuO particles." Journal of Physics and Chemistry of Solids 64(2): 223-228.
- Lin, H.-P. and C.-Y. Mou (1996). "Tubules-within-a-tubule hierarchical order of mesoporous molecular sieves in MCM-41." science 273(5276): 765-768.
- Lok, B. M., C. A. Messina, et al. (1984). "Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids." Journal of the American Chemical Society 106(20): 6092-6093.
- Martins, L. and D. Cardoso (2007). "Influence of surfactant chain length on basic catalytic properties of Si-MCM-41." Microporous and mesoporous materials 106(1): 8-16.
- Meier, W. M. and D. H. Olson (1992). "Atlas of zeolite structure types." Zeolites 12(5): 1-195.
- Moller, K. and T. Bein (1998). "Inclusion chemistry in periodic mesoporous hosts." Chemistry of Materials 10(10): 2950-2963.
- Namba, S., A. Mochizuki, et al. (1998). "Preparation of highly ordered MCM-41 with docosyltrimethylammonium chloride (C 22 TMAC1) as a template and fine control of its pore size." Studies in Surface Science and Catalysis 117: 257-264.

Nesterenko, N., O. Ponomoreva, et al. (2003). "Dehydrogenation of ethylbenzene and isobutane over Ga-and Fe-containing mesoporous silicas." Applied Catalysis A: General 254(2): 261-272.

Ocelli, M., S. Biz, et al. (1999). "Effects of isomorphous substitution of Si with Ti and Zr in mesoporous silicates with the MCM-41 structure." Applied Catalysis A: General 183(2): 231-239.

Olson, D. H. (1970). "Reinvestigation of the crystal structure of the zeolite hydrated NaX." The Journal of Physical Chemistry 74(14): 2758-2764.

Øye, G., J. Sjöblom, et al. (2001). "Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range." Advances in colloid and interface science 89: 439-466.

Parmananda, P. (1997). "Generalized synchronization of spatiotemporal chemical chaos." Physical Review E 56(2): 1595.

Ravikovitch, P., S. Ó. Domhnaill, et al. (1995). "Capillary hysteresis in nanopores: theoretical and experimental studies of nitrogen adsorption on MCM-41." Langmuir 11(12): 4765-4772.

Sadasivan, S., C. E. Fowler, et al. (2002). "Nucleation of MCM-41 Nanoparticles by Internal Reorganization of Disordered and Nematic-Like Silica–Surfactant Clusters." Angewandte Chemie International Edition 41(12): 2151-2153.

Savidha, R., A. Pandurangan, et al. (2004). "A comparative study on the catalytic activity of Zn and Fe containing Al-MCM-41 molecular sieves on t-butylation of phenol." Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 211(1): 165-177.

Sayari, A. and Y. Yang (2000). "Highly ordered MCM-41 silica prepared in the presence of decyltrimethylammonium bromide." The Journal of Physical Chemistry B 104(20): 4835-4839.

Schlenker, J., W. Rohrbaugh, et al. (1985). "The framework topology of ZSM-48: A high silica zeolite." Zeolites 5(6): 355-358.

Selvam, P., S. K. Bhatia, et al. (2001). "Recent advances in processing and characterization of periodic mesoporous MCM-41 silicate molecular sieves." Industrial & Engineering Chemistry Research 40(15): 3237-3261.

Selvaraj, M., A. Pandurangan, et al. (2003). "Synthesis, characterization and catalytic application of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing Zn and Al." Applied Catalysis A: General 242(2): 347-364.

Showkat, A. M., Y.-p. Zhang, et al. (2007). "Analysis of heavy metal toxic ions by adsorption onto amino-functionalized ordered mesoporous silica." BULLETIN-KOREAN CHEMICAL SOCIETY 28(11): 1985.

Sing, K. S. (1985). "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)." Pure and applied chemistry 57(4): 603-619.

Soltanpour, P. N., G. W. Johnson, et al. (1996). "Inductively coupled plasma emission spectrometry and inductively coupled plasma-mass spectrometry." Methods of soil analysis. Part 3-chemical methods.: 91-139.

Tiffreau, C., J. Lützenkirchen, et al. (1995). "Modeling the adsorption of mercury (II) on (hydr) oxides I. Amorphous iron oxide and α -quartz." Journal of Colloid and Interface Science 172(1): 82-93.

Titova, T. and L. Kosheleva (1992). "IR spectroscopic study of silica—triethylamine interaction." Colloids and surfaces 63(1): 97-101.

Tuel, A. (1999). "Modification of mesoporous silicas by incorporation of heteroelements in the framework." Microporous and Mesoporous Materials 27(2): 151-169.

Van Cauwelaert, F., F. Vermoortele, et al. (1971). "Infra-red spectroscopic study of the adsorption of amines on the A-type and B-type hydroxyls of an aerosil silica gel." Discussions of the Faraday Society 52: 66-76.

Van Der Voort, P., P. Ravikovitch, et al. (2002). "A new templated ordered structure with combined micro-and mesopores and internal silica nanocapsules." The Journal of Physical Chemistry B 106(23): 5873-5877.

Van Koningsveld, H., J. Jansen, et al. (1990). "The monoclinic framework structure of zeolite H-ZSM-5. Comparison with the orthorhombic framework of as-synthesized ZSM-5." Zeolites 10(4): 235-242.

Vincent, C. (1971). Process for producing low-bulk density silica, Google Patents.

Walcarius, A., J. Devoy, et al. (1999). "Electrochemical recognition of selective mercury adsorption on minerals." Environmental science & technology 33(23): 4278-4284.

Weckhuysen, B. M., R. Ramachandra Rao, et al. (2000). "Synthesis, spectroscopy and catalysis of [Cr (acac) 3] complexes grafted onto MCM-41 materials: Formation of polyethylene nanofibres within mesoporous crystalline aluminosilicates." Chemistry: a European journal 6(16): 2960-2970.

Wu, Q., X. Hu, et al. (2001). "Copper/MCM-41 as catalyst for the wet oxidation of phenol." Applied Catalysis B: Environmental 32(3): 151-156.

Yokoi, T., Y. Kubota, et al. (2012). "Amino-functionalized mesoporous silica as base catalyst and adsorbent." Applied Catalysis A: General 421: 14-37.

Zarzycki, J. (1982). Les verres et l' éclat vitreux, Masson.

Zhao, D., J. Feng, et al. (1998). "Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores." science 279(5350): 548-552.