



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ Dr MOULAY TAHAR – SAÏDA -

Faculté des Sciences

Département Chimie

MEMOIRE

Présenté par

Sehmi Abdelghani

Benaïssa Mohamed Rafik

En vue de l'obtention du

Diplôme de MASTER

En Chimie (Matériaux Organique)

Thème

**Complexation in situ d'un métal dans un nanomatériau
Application à la réaction de condensation de Knoevenagel**

Soutenu le 21/06/2017 devant le jury composé de

Président	Mr. Benaïssa Taher	MCA	Université Saïda
Encadreur	Mr. Adjdir Mehdi	MCA	Université Saïda
Examineur	Mr. Medjahed. Baghdad	MCB	Université Saïda
Examineur	Mr. Boudinar Mohamed	MAA	Université Saïda

Année universitaire 2016/2017

Remerciement

Ce travail a été réalisé à l'université "Dr. Tahar Moulay " de Saida au laboratoire PFE, l'USTO d'Oran, la faculté de Senia (Oran) et au laboratoire de la cimenterie El- Hssasna (Saïda).

*Nous tenons à exprimer toutes nos reconnaissances à Notre Directeur de mémoire Monsieur **Dr.Ajdir Mehdi**, Maître de conférence A, nous le remercions vivement de nous avoir encadré, orienté, aidé et conseillé pour faire aboutir ce travail. Merci docteur*

*Dr **Benaïssa Tahar et Daoudi** ,Nous tenions à vous écrire un « Merci » pour l'accueil au niveau de l'équipe de chimie du laboratoire d'études physicochimique pour leur soutien, et de nous avoir permis de réaliser les spectres infrarouge ainsi que pour les produits chimiques qu'ils nous ont fournis.*

*Notre plus grande appréciation pour la réalisation de ce mémoire est certainement à Mr. **C. K. Bendeddouche**, qui nous a appris les compétences nécessaires de la partie organique. Nous tenons à le remercier très sincèrement pour la confiance qu'ils nous ont accordée tout au long de ce travail.*

*Nous tenons à remercier profondément Monsieur le Professeur **Bendraoua. A** directeur du laboratoire de spectroscopie d'absorption atomique (Univ USTO) et Mr **Boudinar. M** de nous avoir accueillis au sein du laboratoire et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires au cours de mes séjours au laboratoire.*

*Nos remerciements vont aussi à Mr **Medjahed. B** et Mr **Boudinar. M** d'avoir accepté de juger mon travail de mémoire*

Nous adressons nos sincères remerciements à tous les professeurs intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé nos réflexions et ont accepté de me rencontrer et répondre à nos questions durant nos recherches.

Enfin, merci aussi à tous nos collègues et nos amis de laboratoire qui se reconnaîtront ici, nous leur exprimons également nos profondes sympathies et nous leur souhaitons beaucoup de réussite

*.A tous et à toutes,
nos vœux de bonne santé
à la mesure de votre grande et noble mission*

Abdelghani Sehmi & Rafik Benaïssa

Dédicace

*Nous dédions ce modeste
travail à nos chers
parents, nos sœurs, nos
frères, nos collègues de
la promotion 2016-17 et
nos professeurs de la
première année à la
cinquième année.*

Dédicaces

*À la plus belle créature que Dieu a créée sur terre,,
À cet source de tendresse, de patience et de générosité,,
À ma mère !*

*Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour
Exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as
Cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance
Et même à l'âge adulte.*

A mon père

*Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour,
L'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu
Pour vous.*

*Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et
Nuit pour mon éducation et mon bien être.
Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as
Consentis pour mon éducation et ma formation.*

À tous mes frères, Farouk, Nadjib, Zakaria, Et ma Sœur Hanane.

A mes oncles, a mes Grand parents

A mes Amis.

*Sans Oublier Boumediene Mostafa Doctorant ,Pour sa gentillesse
et sa disponibilité .*

A tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer ...

*Et enfin à tous mes enseignants de licence et Master qui ont
contribué à ma formation*

Lexique

UIPAC : Union International de Chimie Pure et Appliquée

MCM : Mobil Composition of Matter

TEOS : Tétra Ethyl Ortho Silane

Fig : Figure

CTAB : Cetyl Trimethyl Ammonium Bromid

RMN ¹H : Résonance Magnétique Nucléaire de proton

RMN ¹³C : Résonance Magnétique Nucléaire de carbone treize

R : Rendement

% : Pourcentage

nm : nanomètre

Sox : Acide 8-hydroxyquinoleine 5-sulfonique

pH : potentiel hydrogène

SAA : Spectroscopie d'absorption atomique

DRX : diffractométrie de rayons X

IR : Infra Rouge

XRF : Fluorescence des rayons X

S.m : Solution mère

S.a.c : Solution après complexation

ppm : partie par million

CCM : Chromatographie sur couche mince

ZSM : Zéolithes

M41S : Famille des MCM

HMS : Hexagonal Mesoporous Silica.

SBA : Santa Barbara Amorphous

FWHM : Full width at half maximum

Wt : Weight net

λ : longueur d'onde

Liste des figures

Figure	Titre	page
I-1	Principales familles de solides poreux et leur distribution en taille de pore	4
I-2	Structure des matériaux mésoporeux	6
I-3	Mécanisme de synthèse de la MCM-41 proposé par Mobil	8
I-4	Interaction entre les ions silicatés et l'agent tensioactif CTAB	9
I-5	Mécanisme de synthèse de la MCM-41 proposé par Davis et al	10
I-6	Diagramme de phase du CTAB dans l'eau	12
I-7	Différents groupements en surface de la silice	13
I-8	Modification de la surface de la silice par greffage à partir d'alkoxysilanes	14
I-9	Quelques exemples sur la fonctionnalisation des matériaux mésoporeux par des groupements organiques	15
I-10	Exemple sur la réaction de condensation de Knoevenagel	18
I-11	Schéma du mécanisme général de la réaction de Knoevenagel	19
II-1	Exemples de modes de vibration possibles	21
II-2	Schéma général d'un spectromètre IR à transformée de Fourier (à gauche), photo du spectromètre IRTF 8300(à droite)	22
II-3	Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (d est la distance inter réticulaire entre eux familles de plans atomiques, et λ est la longueur d'onde du rayonnement incident).	23
II-4	Schéma simplifié d'un diffractomètre à rayons X.	24
II-5	Principe de la fluorescence X	25
II-6	XRF Spectromètre	25
II-7	Spectromètre d'absorption Atomique utilisé	26
II-8	Molécule méthoxyméthane	27
II-9	Spectre RMN 1H du méthanoate de méthyl	28
II-10	Spectre RMN 1H de l'Ethanol	28
III-1	Localisation de gisement de « Ben Adouane » situé à Nord-Ouest de Saida Algérie	30
III-2	Traitement d'argile	31
III-3	Synthèse du nanomatériau	32

III-4	Schéma de la réaction adoptée par les trois catalyseurs	34
III-5	Appareille Rota vapeur utilisé	35
IV-1	Diffractogramme de rayons X d'argile « Ben-Adouane » Saïda (Bn) avant (à gauche) et après (à droite) fusion alcaline.	37
IV-2	Spectre DRX du nanomatériau MCM-41-Sox non calciné.	38
IV-3	Spectre IR du nanomatériau Fe-MCM-41 calciné (C)	39
IV-4	Spectre IR du nanomatériau Fe-MCM-41 non calciné (NC)	39
IV-5	Spectre IR du nanomatériau calciné (CTAB-Sox)	40
IV-6	Spectre IR du nanomatériau non calciné (MCM-41-Sox)	40
IV-7	Effet du pH sur le rendement de l'adsorption de cuivre (en rouge) et de Fer (en bleu) sur MCM-Sox	42
IV-8	Courbe d'étalonnage des métaux lourds (Fe ²⁺ assimilé en noire ; Cu ²⁺ assimilé en rouge).	44
IV-9	Réaction de condensation de Knoevenagel	45
IV-10	Mécanisme proposé de condensation de Knoevenagl	46
IV-11	Spectre RMN ¹ H	48
IV-13	Spectre RMN ¹³ C Non Decouplet Totalement	49
IV-14	Spectre RMN ¹³ C Dept 135	49

Liste des Tableaux

Figure	Titre	page
I-1	Classification des matériaux poreux établie par l'IUPAC	5
I-2	Les principaux matériaux mésoporeux	7
III-1	Coordonnées géographiques de gisement de « Ben-Adouane »	30
III-2	Constantes du produit de solubilité d'hydroxyde de fer et de cuivre à 25 °C	34
IV-1	Composition chimique de l'argile de Ben Adouane Saïda (Bn) par XRF.	38
IV-2	Effet de pH de cuivre (II) sur le nanomatériau MCM-41-Sox	43
IV-3	Effet de pH du Fer(II) sur le nanomatériau MCM-41-Sox	43
IV-4	Rendement de fixation des métaux mix sur MCM-41-Sox	43
IV-5	Concentration des métaux (Fe^{2+} ; Cu^{2+}) reste en solution	44
IV-6	Rendement obtenu de chaque catalyseur	45
IV-7	déplacement chimique RMN 1H expérimental en ppm	47
IV-8	déplacement chimique RMN 1H théorique en ppm	47
IV-9	déplacement chimique RMN ^{13}C expérimental en ppm	47
IV-10	déplacement chimique RMN ^{13}C théorique en ppm	47

Tables des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
Revue Bibliographique	
I-1 Introduction.....	4
I-2 Les matériaux poreux.....	4
I-3 Historique des matériaux Mésoporeuses M41S.....	5
I-4 Les matériaux mésoporeux M41S.....	5
I-5 Les principaux matériaux mésoporeux	6
I-6 Mécanisme de formation.....	8
I-7 Procédure de Synthèse.....	10
I-8 Les tensioactifs.....	11
I-9 Chimie de surface.....	12
I-10 Groupements chimiques présents en surface.....	13
I-11 Fonctionnalisation.....	14
I-12 Application des matériaux mésoporeux.....	15
I-12-1 Catalyseurs acides.....	16
I-12-2 Catalyseurs basique	16
I-12-3 Catalyseurs basiques hétérogènes.....	17
I-12-4 Adsorption.....	17
I-12-4-1 Adsorption des minéraux.....	17
I-13 Rappel sur la réaction de condensation de knoevenagel.....	18
Techniques de caractérisation	
II-1 Spectroscopie infrarouge (IR).....	21
II-1-1 Principe.....	21
II-1-2 Appareillage.....	22
II-2 Diffraction de rayons X (DRX).....	23

Tables des matières

II-2-1 Principe.....	23
II-2-2 Appareillage.....	24
II-3 Spectrométrie de fluorescence X.....	24
II-3-1 Principe.....	24
II-3-2 Appareillage.....	25
II-4 La spectrométrie d'absorption atomique (AAS).....	26
II-4-1 Principe.....	27
II-5 Résonance magnétique nucléaire RMN.....	27
II-5-1 Principe.....	27
II-5-2 Protons équivalents.....	27
II-5-3 Protons voisins.....	28
Partie expérimentale	
III-1 Généralités sur les argiles.....	30
III-2 Extraction de silice, d'aluminium et de fer.....	31
III-3 Synthèse de MCM-41-Sox.....	31
III-4 Application à l'Adsorption.....	32
III-4-1 Effet de pH.....	32
III-5 Synthèse des catalyseurs.....	34
III-6 Application catalytique.....	34
III-6-1 Filtration.....	35
Résultat et discussion	
IV-1 Introduction.....	37
IV-2 Diffraction de rayons X (DRX).....	37
IV-2-1 Résultat du traitement d'argile « Ben ».....	37
IV-2-2 Diffraction de rayon X du nanomatériau MCM-41-Sox NC.....	38

Tables des matières

IV-3 Spectroscopie Infrarouge par transformée de Fourier (IRTF).....	39
IV-4 Optimisation de pH.....	42
IV-5 Réaction de Knoevenagel.....	44
IV-6 Réaction par chauffage au bain-marie.....	44
IV-7 Etude structurale du produit obtenu.....	46
IV-7-1 RMN 1H.....	46
IV-7-2 RMN 13C.....	47
<i>CONCLUSION GENERALE</i>	52
Reference bibliographies.....	54
Annexe.....	59
Résumé	

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux poreux ont connu un grand essor dans les différents domaines d'application. Parmi ces matériaux poreux, la famille M41S qui a été découverte dans le début des années 1990 par des chercheurs de Mobil (Kresge et al, 1992;. Beck et al, 1992). Cette famille est composé de trois matériaux MCM-41, MCM-48 et MCM-50 (Mobil Composition de la Matière). Cette classe de matériaux présente une distribution de taille de pores uniforme dans la région des mésopores, qui est ajustable entre 2 nm et 10 nm, une surface spécifique élevée allant jusqu'à 1500 m²/g, et un volume poreux qui peut atteindre (1cm³/g). Grâce à ces propriétés intéressantes, cette famille M41S est utilisée dans la catalyse (Sayari, 1996) et dans l'adsorption (Moller et Bein, 1998). Leur utilisation à grande échelle est limitée à cause de leur coût très élevé (sigma Aldrich). Des chercheurs ont essayé de réduire leur prix.

Dans cette contribution une nouvelle argile locale abondante à faible coût nommée la Saïdite a été identifier et qui sera utiliser comme source à la fois de Si, d'Al et de Fe dans la synthèse des nanomatériaux, nanoparticules et nanocomposites.

L'objectif de ce travail est de synthétiser des catalyseurs à base de silice, d'aluminium et de fer à faible coût, de taille nanométrique et de distribution homogène, dont ils sont activés par les métaux lourds, issu des eaux usées des rejets industriels, et les valorisés dans la condensation de Knoevenagel.

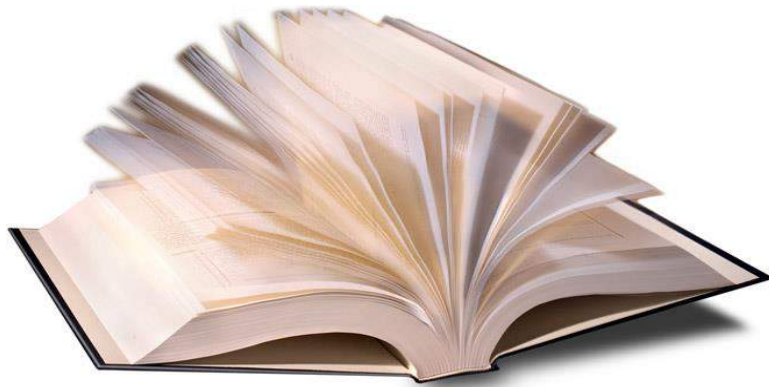
Notre étude est répartie en trois volets principaux :

- Le premier volet est une synthèse bibliographique qui tentera de faire une approche de connaissances sur les matériaux poreux et leurs domaines application et d'autre part sur les différentes méthodes d'analyse appropriées pour l'identification de nos matériaux.
- Le deuxième volet est consacré pour l'expérimental, il engendre :
 1. L'exploitation de l'argile de «Ben-adouane» dans la synthèse des nanomatériaux.
 2. L'activation des nanomatériaux par différents métaux issu des rejets tels que le cuivre et le fer pour la formation des catalyseurs à faible coût.
 3. L'application et la valorisation de ses catalyseurs dans la condensation de Knoevenagel.

- Le troisième volet est destiné pour la discussion des résultats qui permettront de dégager des perspectives de prolongement du travail.
- Enfin, une conclusion générale sera donnée ou tous les résultats significatifs seront présentés.

Chapitre I

Revue 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 les domaines de la catalyse, de l'adsorption, de la chromatographie et du stockage de gaz. De nombreux matériaux poreux ont vu le jour et sont avidement étudiés. Il devient alors nécessaire d'établir un classement entre les matériaux poreux de composition et de structures différentes. En 1972, (IUPAC) définit les normes appliquées aux solides poreux (McCusker, Liebau et al. 2001; Liebau 2003). 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 de 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. Dans ce travail nous nous sommes intéressés exclusivement aux solides mésoporeux à porosité organisée et particulièrement aux nanoparticules de silice mésoporeuses communément appelées **MSN** (**M**esoporous **S**ilica **N**anoparticles). Ce chapitre donne brièvement quelques notions de base nécessaires à la compréhension du travail présenté dans ce mémoire.

I-2 Les matériaux poreux

Les matériaux poreux sont une classe de matériaux qui sont définis par leur taille de pores, (IUPAC) (Sing, Everett et al. 1985) a défini trois types de matériaux selon le diamètre de leurs pores. Les matériaux sont classés uniquement par leur taille de pore, leur composition n'influe pas sur leur appellation

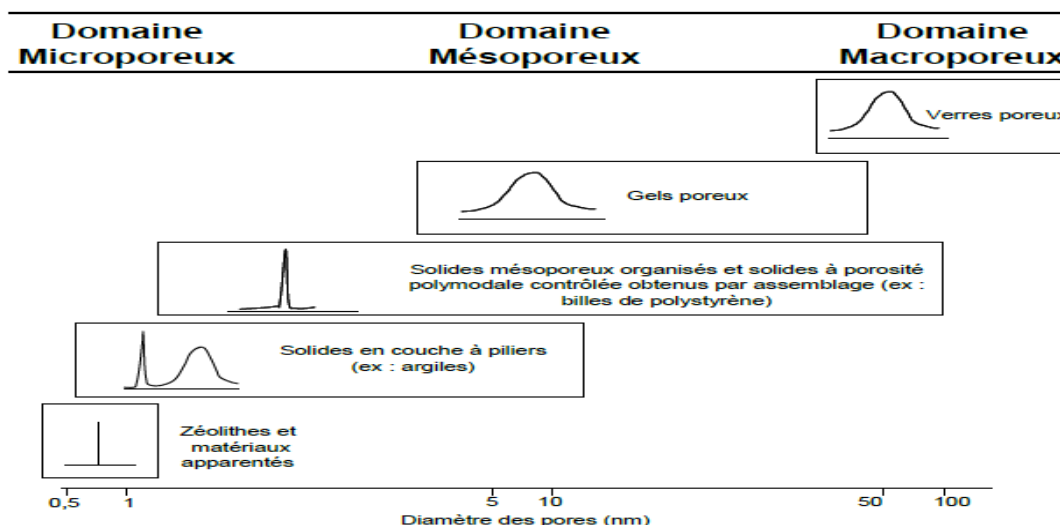


Fig I-1 Principales familles de solides poreux et leur distribution en taille de pore (Behrens 1993).

Tout d'abord les matériaux microporeux sont constitués des matériaux ayant des diamètres de pores de moindre 2 nm. Pour donner quelques exemples, les principaux représentants des microporeux sont les zéolithes à base de silice et d'aluminium et les aluminophosphates (de AA. Soler-Illia, Sanchez et al. 2002) (**Figure I-1**).

À l'opposé, les matériaux macroporeux ont des diamètres de pore supérieurs à 50 nm. Cette classe incluse notamment des silices poreuses, des verres, des gels, etc. Entre ces deux classes, les matériaux mésoporeux ont des diamètres de pores situés entre 2 et 50 nm. Il existe des matériaux mésoporeux à base d'oxydes métalliques, des métaux nobles, des alumines, des carbones, des polymères et bien entendu des silices amorphes.

Tableau 1 Classification des matériaux poreux établie par l'IUPAC

Type de matériaux	Diamètre des pores
microporeux	0 – 2 nm
mésoporeux	2 – 50 nm
macroporeux	50 – 7500 nm
mégaporeux	> 7,5 μ m

I-3 Historique des matériaux Mésoporeuses M41S (Mme HOCINE, 2012)

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

Ce n'est qu'à 1992 que les chercheurs de la Mobil Oil Corporation ont réalisé des études détaillées pour la synthèse et la caractérisation d'une nouvelle famille de matériaux silicatés inorganiques mésoporeux, appelés M41S, dont les silices MCM (Mobil Composition of Matter) font partie.

I-4 Les matériaux mésoporeux M41S

Cette famille comporte les matériaux de type MCM-41, de structure hexagonale, les matériaux de type MCM-48 possédant une structure cubique et les matériaux de type MCM-50 se présentant sous forme lamellaire (**Figure I-2**) (Huo, Leon et al. 1995) (Tanev and Pinnavaia 1998).

Depuis leur découverte en 1992, plusieurs silices mésoporeuses ont été synthétisées par modification de la nature du tensioactif. L'utilisation d'un tensioactif neutre de type copolymère tribloc en milieu acide a ainsi conduit à la famille des matériaux SBA (Santa Barbara Amorphous) (Huo, Margolese et al. 1996).

Les MCM-41 qui présentent un réseau hexagonal régulier de pores avec une taille de pores bien définie, entre 2 et 10 nm, une surface spécifique très élevée excèdent souvent 1000 m²/g et une haute stabilité thermique et hydrothermique. Les cylindres sont séparés par un mur amorphe constitué par les SiO₂ pour les MCM-41 purement siliceuses (Si-MCM41) et de SiO₂ et Al₂O₃ pour les Al-MCM41 (Adjdir 2010). Les Matériaux de type MCM-41 ont été les plus étudiés et utilisés.

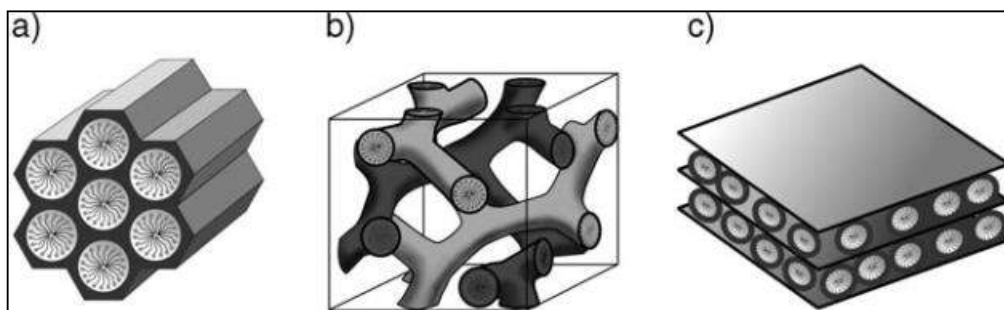


Fig I-2 Structure des matériaux mésoporeux

- a) **MCM-41** Structure hexagonale avec des pores unidimensionnels
- b) **MCM-48** Structure cubique avec un système de pores tridimensionnel
- c) **MCM-50** Structure lamellaire

I-5 Les principaux matériaux mésoporeux

Les matériaux de type M41S ont été à l'origine préparés dans des conditions basiques. Mais ces synthèses ont été étendues ultérieurement aux conditions acides menant à des matériaux mésoporeux de diverses symétries et de propriétés différentes, tels que la famille de matériaux de type SBA-15 et SBA-16 de symétries hexagonales et cubiques respectivement. Des conditions neutres ont été utilisées pour préparer des matériaux mésoporeux en utilisant les amines primaires non ioniques pour la synthèse, exemple du MSU (Michigan state University) matériau hexagonal désordonné et du HMS (**H**exagonal **M**esoporous **S**ilica) (Bouyahia. F), les silicates mésoporeux principaux et les symétries correspondantes sont récapitulés dans le Tableau I-2.

Tableau I-2 Les principaux matériaux mésoporeux

Code	Dimensionnalité, ordre et groupe spatial	Type de surfactant	Milieu	Diamètre des pores (nm)
MCM- 41	2D hexagonal ($P6mm$)	Cationique	Basique	3.70
MCM- 48	cubique ($Ia3d$)	Cationique	Basique	3.49
FSM-16	2D hexagonal ($P6mm$)	Cationique	Basique	2.80
MSU	hexagonal (désordonné)	Neutre	Neutre	3.10-5.80
MSU-G	Lamellaire	Cationique	Neutre	3.20
SBA-1	cubique ($Pm3n$)	Cat/anionique	Acide	2.00
SBA-2	3D hexagonal ($P63/mmc$)	Gemini	Acide	2.22
SBA-3	2D hexagonal ($P6mm$)	Cat/anionique	Acide	2.77
SBA-11	cubic ($Pm3m$)	Copolymère	Acide	2.50
SBA-15	2D hexagonal ($P6mm$)	Copolymère	Acide	7.80
SBA-16	cubic ($Im3m$)	Copolymère	Acide	5.40
KIT-1	hexagonal (désordonné)	Neutre	Basique	3.52
HMS	hexagonal (désordonné)	Neutre	Neutre	2.80
HMM	3D hexagonal ($P63/mmc$)	Cationique	Basique	2.70

I-6 Mécanisme de formation

Les chercheurs de Mobil en 1992 ont synthétisé la première famille (M41S) de mésoporeux siliciques organisés (« **Periodic Mesoporous Silica** » PMS) en réalisant le co-assemblage de micelles tensioactives avec un précurseur silicique (Kresge, Leonowicz et al. 1992) (**Figure I-3**).

Le tétraéthylorthosilicate (TEOS) est utilisé comme source de silice, l'ammonium quaternaire à différent longueur de chaîne carboné comme agent structurant. Différentes structures ont été obtenu en jouant sur les conditions de synthèse, : hexagonale (MCM-41), cubique (MCM-48) et lamellaire (MCM-50).

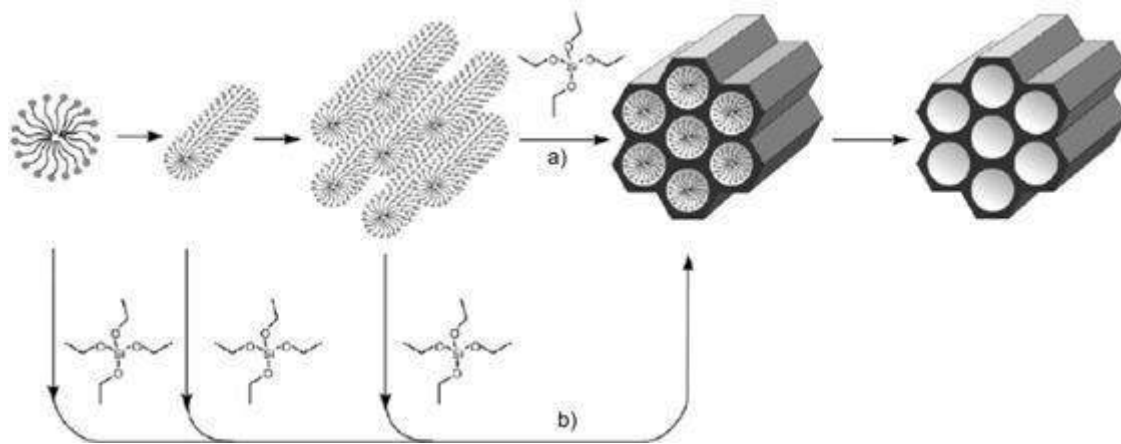


Fig I-3 Mécanisme de synthèse de la MCM-41 proposé par Mobil (Kresge, Leonowicz et al. 1992) (Yang, Gai et al. 2012)

- a) mécanisme 'liquid-crystal template
- b) mécanisme 'cooperative liquid-crystal template

La figure I-3 représente les deux mécanismes de synthèse proposés par les chercheurs de Mobil en se basant sur la chimie du tensioactif.

- ✓ La voie (a) suppose que les molécules tensioactives forment des micelles puis s'organisent en arrangement hexagonal de cylindres. Enfin, les ions silicates en solution interagissent avec les têtes polaires du tensioactif jusqu'à obtenir la condensation des silicates (**Figure I-4**).

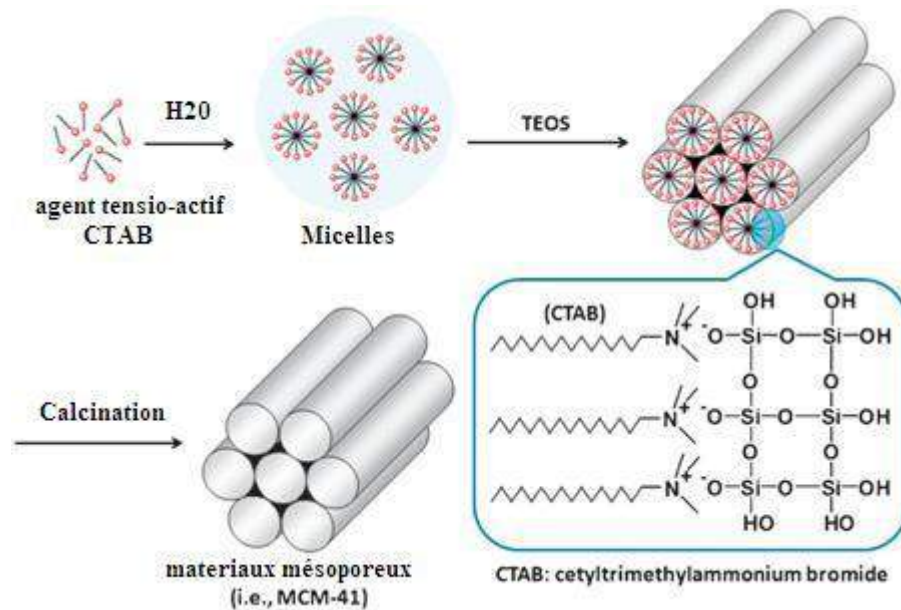


Fig I-4 Interaction entre les ions silicatés et l'agent tensioactif CTAB (Yanagisawa, Shimizu et al. 1990)

Ceci conduisant à la formation d'un polymère inorganique. La dernière étape consiste à extraire le tensioactif afin de libérer la porosité et ne conserver ainsi que le squelette silicique poreux. Cette extraction se fait généralement par calcination à 550°C et permet d'extraire la totalité du tensioactif.

- ✓ La voie (b) suppose que l'arrangement hexagonal de la MCM-41 se produit au moment de l'addition du précurseur silicique. Il est important de préciser que Yanagisawa et al (Cheng, He et al. 1995) ont obtenu un matériau mésoporeux organisé hexagonal, en utilisant une argile (la Bentonite) comme source de silice, dans laquelle un tensioactif a été intercalé entre les feuillets de silice. Ce matériau mésoporeux est nommé FSM-n: «**F**olded **S**heet **M**esoporous **M**aterials», où **n** représente le nombre de carbones de la chaîne alkyle du tensioactif utilisé pour la synthèse. Ils ont ainsi préparé des mésoporeux organisés siliciques et aluminosiliciques.

Le mécanisme de synthèse proposé par Mobil a été remis en question (Davis, Chen et al. 1994). A faible concentration, les molécules de tensioactifs ne forment pas d'arrangement hexagonal mais des micelles isolées les unes des autres. La structure hexagonale de micelles n'est pas obtenue à 25°C, sauf si la concentration de tensioactif représente 40% de la masse de la solution, ce qui n'est pas le cas dans les synthèses des **M41S**. Chen et al. ont également montré, par **RMN** ¹⁴**N**, que les deux voies proposées par Mobil sont inexactes.

Selon Davis et al. (**Figure I-5**) (Gallis, Araujo et al. 1999), des micelles cylindriques se forment au hasard, puis, au contact d'oligomères de silicates, conduisent à la formation de micelles cylindriques isolées, entourées de deux ou trois couches de silice. La condensation basique entre silicates de cylindres voisins explique l'arrangement hexagonal des cylindres. Un temps ou une température de synthèse plus élevés favorisent la condensation des silanols et ainsi améliore la stabilité du matériau. Le groupe de Stucky a beaucoup travaillé sur le mécanisme de synthèse de ces matériaux mésoporeux. Il a étudié divers tensioactifs (cationiques, anioniques, à deux chaînes hydrocarbonées hydrophobes et de zwitterions) et a développé un modèle faisant intervenir des espèces organiques et inorganiques dans un arrangement tridimensionnel (Glinka, Nicol et al. 1995).

Selon l'équipe de Stucky, la formation des solides mésoporeux dépend directement de la charge des deux espèces et se fait en deux étapes :

- ✓ Liaison multidentée de l'oligomère silicate avec le tensioactif cationique
- ✓ polymérisation préférentielle du silicate à l'interface

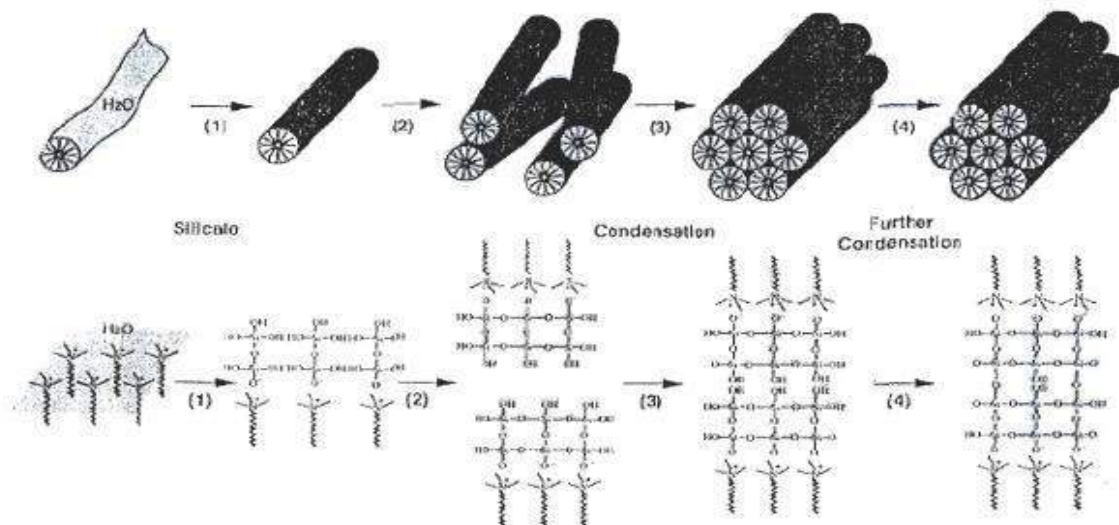


Fig I-5 Mécanisme de synthèse de la MCM-41 proposé par Davis et al.

I-7 Procédure de Synthèse

D'une façon générale, lors de la synthèse des matériaux mésoporeux, quatre éléments majeurs sont utilisés (Kresge, Leonowicz et al. 1992)

- a) Une molécule tensioactive (agent structurant) anionique, cationique, non-ionique ou neutre pour diriger la structure finale du matériau :
- b) Une source de silice (silice fumée, silicate de sodium, TEOS...).
- c) Un solvant (eau, éthanol...).
- d) Un catalyseur acide, basique ou neutre selon la synthèse désirée.

La formation du matériau mésoporeux peut être expliquée de la manière suivante (Øye, Sjöblom et al. 2001), les molécules tensioactives comprennent une tête chargée positivement, négativement ou neutre, très hydrophile, et une longue chaîne hydrophobe. Lorsque les solutions contenant les molécules tensioactives et la source de silice sont mélangées, trois types d'interaction peuvent avoir lieu organique-inorganique, organique-organique, inorganique-inorganique (**Figure 1-5**), afin de minimiser l'énergie libre du système, on observe

- a) La formation d'une interface organique-inorganique (échange d'ions),
- b) L'organisation des micelles organiques entre elles de façon à former une structure cubique, hexagonale ou lamellaire ... etc. et La condensation de la phase inorganique.

I-8 Les tensioactifs

Un tensioactif est une molécule qui contient une tête hydrophile et une queue hydrophobe. Suivant la nature de la tête polaire, il existe quatre familles de tensioactifs :

- ❖ **Les tensioactifs anioniques**, avec une tête polaire chargée négativement et un contre-ion de charge positive.
- ❖ **Les tensioactifs cationiques**, avec une tête polaire chargée positivement et un contre-ion de charge négative, ce sont généralement les sels d'ammonium quaternaire (Tadros 2006), le CTAB molécule utilisée par les chercheurs de la firme Mobil pour la synthèse des matériaux mésoporeux de type M41S.
- ❖ **Les tensioactifs non-ioniques**, avec une tête polaire ne portant pas de charge, sans contre-ion associé.
- ❖ **Les tensioactifs zwitterioniques**, avec une tête polaire portant deux charges compensées entre elles, sans contre-ion associé. En raison de ce caractère amphiphile, les tensioactifs peuvent s'arranger en réseaux de « supermolécules ».

Dans l'eau, les groupes de la tête hydrophile forment la surface extérieure et les queues hydrophobes pointent vers le centre. Par ailleurs, l'étendue de la micellisation, les formes des micelles et leur agrégation en cristaux liquides dépendent de la concentration en tensioactif. Un diagramme de phase schématisé pour un tensioactif cationique dans l'eau est présenté à la (Figure I-6).

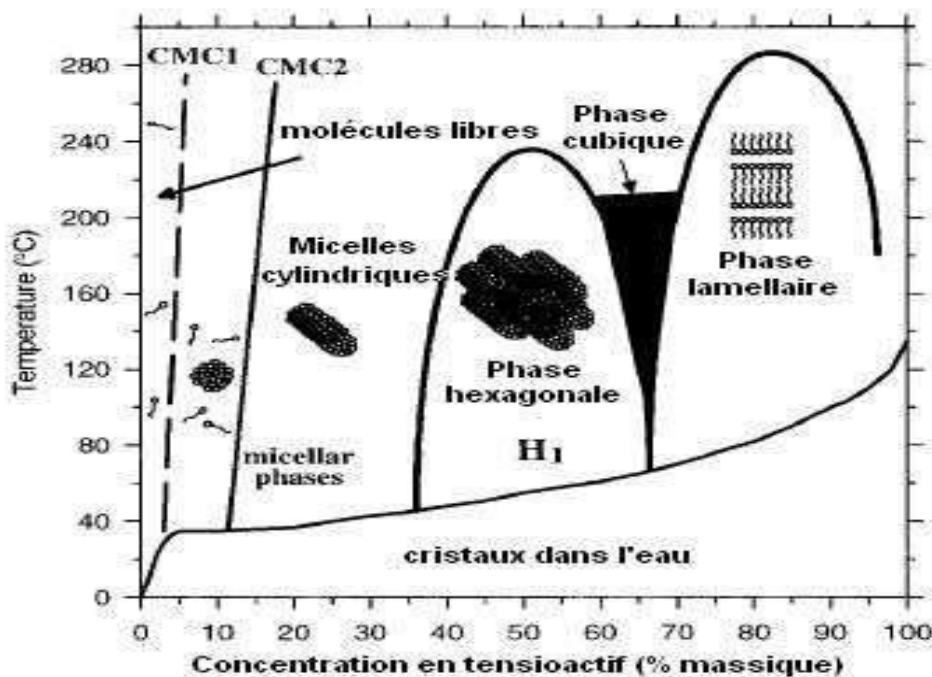


Fig I-6 Diagramme de phase du CTAB dans l'eau (Besson, Gacoin et al. 2003)

I-9 Chimie de surface

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

De plus, en contact avec l'atmosphère ambiante, la surface de silice se recouvre de plusieurs couches d'eau. Selon Tripp et Hair (Tripp and Hair 1992), la quantité d'eau adsorbée serait de 2.5 à 4 molécules d'eau/nm². Mais cette valeur varie en fonction du type de silice étudié, d'un prétraitement thermique éventuel et surtout de l'état d'hydroxylation de la surface.

Ces molécules d'eau sont liées entre elles par liaisons hydrogène et constituent un réseau sur la surface de silice. La déshydratation de la surface a lieu à partir de 120°C pour les molécules faiblement liées et à partir de 200°C pour la couche en interaction forte. Au-delà de 450°C, les groupements silanols se condensent pour former des liaisons siloxanes et aluxane en libérant une molécule d'eau c'est la déshydroxylation. Cependant cette condensation est lente. En effet, il faut atteindre des températures proches de 1100°C pour que leur disparition soit totale (Besson, Gacoin et al. 2003).

I-10 Groupements chimiques présents en surface

L'étude de la surface de la silice consiste essentiellement à déterminer la nature et la répartition des fonctions silanols, ainsi que la quantité d'eau physisorbée sur la surface. Pour une silice donnée, le nombre maximum de silanols superficiels dépendra non seulement du nombre d'atomes de silicium par unité de surface, mais également du nombre de groupements hydroxyles susceptibles d'être portés par un atome de silicium. Hormis les ponts siloxanes Si-O-Si, on distingue trois types de groupements silanols de surface (**Figure I-7**) qui posséderont des réactivités différentes (Zhuravlev 2000) (Iler 1979)

- ❖ les groupements silanols isolés ou libres, pour lesquels l'atome de silicium forme trois liaisons covalentes avec des atomes d'oxygène de cœur et une quatrième avec un hydroxyle de surface.
- ❖ les groupements silanols vicinaux ou pontant, où deux fonctions hydroxyles liées à des atomes de silicium différents sont suffisamment proches pour interagir par liaisons hydrogène.
- ❖ les groupements silanols géminés, où deux fonctions hydroxyles sont liées à un même atome de silicium. Ils sont alors trop proches pour établir entre eux une liaison hydrogène. Ces silanols sont minoritaires (Morrow and McFarlan 1990).

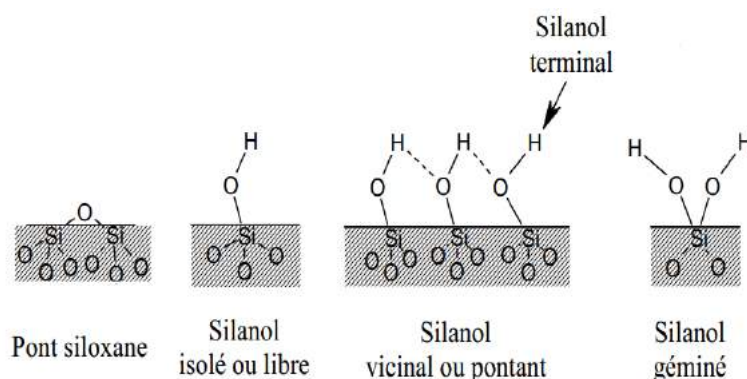


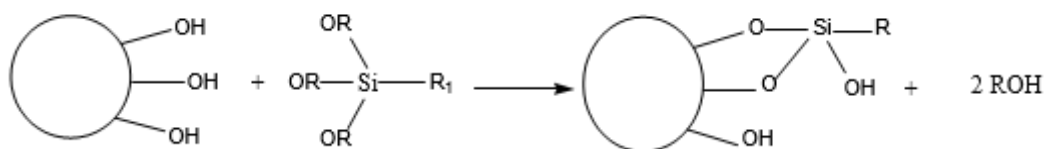
Fig I-7 Différents groupements en surface de la silice

I-11 Fonctionnalisation

La fonctionnalisation d'une silice consiste en la modification de sa surface par l'introduction d'un groupement organique, afin de modifier de manière contrôlée ses propriétés chimique et physique.

La fonctionnalisation permet de générer de nouveaux matériaux aux propriétés choisies et constitue un enjeu majeur dans de nombreux domaines d'application, comme nous l'expliquerons plus tard.

La surface des silices est constituée de deux formes de silicium : les ponts de siloxane (**Si-O-Si**) et les groupements silanol (**Si-OH**). De par leur caractère hydrophobe et leur faible réactivité, les groupements siloxane sont très peu impliqués dans la réactivité de la silice. Ce sont les groupements silanol qui conditionnent la réactivité de la silice et interviennent dans les procédés de fonctionnalisation de la silice.



R=Me,Et

R₁ = Fonction organique

Fig I-8 Modification de la surface de la silice par greffage à partir d'alkoxysilanes

Grâce à cette réactivité et au choix du groupement organique que l'on veut lier à la surface de ces silices, on peut coupler les propriétés physiques de la matrice silicique aux propriétés chimiques spécifiques des molécules organiques choisies. Ainsi cette association permet d'obtenir des matériaux hybrides inorganiques-organiques possédant une certaine stabilité, rigidité, porosité et une réactivité spécifique à des applications recherchées

Cependant, pour répondre à certaines applications (l'adsorption ou la catalyse par exemple), ces matériaux doivent être modifiés (fonctionnalisés) en surface afin de contenir des sites spécifiques d'adsorption, acido-basique ou rédox.

Il existe plusieurs types de modification de surface tels que le greffage ou l'incorporation **Al** (Adjdir, Ali-Dahmane et al. 2009), **B** (Adjdir, Ali-Dahmane et al. 2009), **Cu** (Bouchikhi.N 2016), Il existe aussi l'échange par les métaux de transitions pour effectuer les réactions d'oxydo-réduction (Lehmann, Wolff et al. 2012) (Walcarius 2013) ou bien la fonctionnalisation par des molécules organiques qui contiennent des sites acides ou des sites adsorbants (**Figure I-8**).

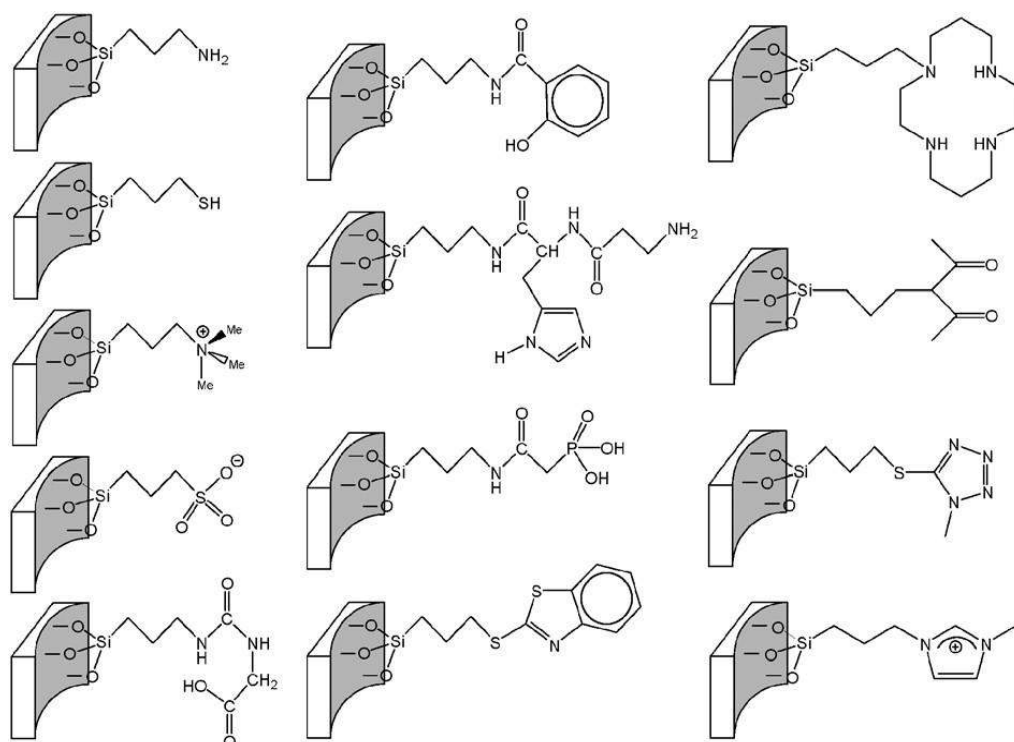


Fig I-9 Quelques exemples sur la fonctionnalisation des matériaux mésoporeux par des groupements organiques (Zhou, Tao et al. 2011).

I-12 Application des matériaux mésoporeux

Ces matériaux mésoporeux font l'objet d'un intérêt considérable de la part de la communauté scientifique et industrielle à cause de leur utilisation potentielle comme catalyseurs ou comme supports catalytiques.

Le domaine pour lequel les billes de silice mésoporeuse ont un rôle primordial est la chromatographie. En effet, jusqu'à présent, les colonnes utilisées pour séparer les composés en chromatographie liquide haute performance (HPLC) étaient constituées de silice mésoporeuse du type MCM-41. Cependant, ce type de support est particulièrement fragile lorsque la pression est élevée.

L'utilisation de billes peut remédier à ce problème dans le cadre de l'électrochromatographie capillaire, en améliorant l'efficacité de la séparation d'un facteur 5 à 10 par rapport à l'HPLC (Unger, Kumar et al. 2000) Une autre application qui prend un essor considérable est l'encapsulation de particules métalliques ou semi-conductrices.

I-12-1 Catalyseurs acides

Tous les matériaux mésoporeux siliceux présentent une faible acidité due uniquement aux groupes silanols de la surface.

Le Fe-MCM-41, a été synthétisé pour améliorer la stabilité thermique et hydrothermique de MCM-41 (Huang, Lan et al. 2012) il a été prouvé que ce matériau présente une acidité de Lewis plus faible que celle de la MCM-48, En revanche, l'insertion de l'aluminium induit l'acidité la plus élevée avec la formation de l'acidité de Brønsted et Lewis, Différentes études ont mis en évidence l'activité acide de Al et Ga et Fe –MCM-41 et MCM-48. Il a été montré que la force d'acidité et l'activité catalytique diminue dans l'ordre Al > Ga > Fe et que Fe–MCM-41 présente une acidité faible due uniquement aux sites acides de Lewis (Huang, Lan et al. 2012).

I-12-2 Catalyseurs basique

Des modifications après synthèse des matériaux mésoporeux menant à des catalyseurs basiques ont été réalisées par la silylation directe avec des espèces contenant des groupements fonctionnels amines (Van Rhijn, De Vos et al. 1998) (Lin, Chuah et al. 1999) ou par l'intermédiaire d'un procédé en deux étapes consistant en une silylation avec le chloroalkoxysilane suivi d'une réaction avec des amines secondaires libres, telles que la pipéridine (Van Rhijn, De Vos et al. 1998) (Cauvel, Renard et al. 1997) (Choudary, Kantam et al. 1999) dans les deux cas, les groupes silanols qui n'ont pas réagi sont enlevés avec le hexaméthylidisilazane (Van Rhijn, De Vos et al. 1998) (Lin, Chuah et al. 1999)

L'activité catalytique des matériaux obtenus a été étudiée dans diverses réactions d'estérifications et de condensations de Knoevenagel. Par exemple, Cauvel et al. (Van Rhijn, De Vos et al. 1998) ont obtenu un rendement (90%) dans l'estérification du glycidol avec MCM-41 modifié par des espèces dérivées de la pipéridine, suivi de l'élimination des groupes d'hydroxyle résiduels par le hexaméthylidisilazane comparé à un matériau non modifié de MCM-41. En utilisant des procédures semblables de synthèse et la même réaction, Jaenicke et al. (Cauvel, Renard et al. 1997) ont obtenu un rendement de (68%) pour la réaction de condensation de Knoevenagel.

I-12-3 Catalyseurs basiques hétérogènes

Les catalyseurs basiques hétérogènes ont l'avantage d'être facilement séparés du milieu réactionnel. En outre, elle offre la possibilité de réutiliser les matériaux solides employés comme catalyseurs du processus jusqu'à la diminution de son efficacité.

Dans certains cas, la réactivation de ces solides est possible, ce qui permet leur utilisation dans de nouveaux procédés de synthèse sans aucune perte d'activité. Et dans ce domaine la plus utilisée c'est MCM-41 parce qu'elle possède plusieurs caractéristique.

I-12-4 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

I-12-4-1 Adsorption des minéraux

Différents matériaux mésoporeux sont modifiés par une variété de groupements chimiques pour être employés comme adsorbants des cations métalliques, anions, oxyanions et des polluants organiques dans les eaux usées.

La capacité d'adsorption de l'arsenic sur des matrices MCM-41 fonctionnalisées par différentes amines augmente avec la longueur de la chaîne carbonée de l'amine (Yoshitake, Koiso et al. 2005). Yu et al. (Yu, Li et al. 2008) ont testé des matériaux mésoporeux (Al-MCM-41) pour l'adsorption de l'arsenic et des orthophosphates, la capacité élevée d'adsorption des deux polluants est attribuée à la grande surface spécifique de ce type de matériaux et leurs volumes poreux. Yokoi et al (Yokoi, Tatsumi et al. 2004) ont greffé des ions Fe^{3+} sur des MCM-41 fonctionnalisés par un groupement amine. L'adsorption d'une série d'oxyanions (As, Cr, Se et Mo) sur ces matériaux a été étudiée. Les matériaux ont présenté une grande capacité d'adsorption de ces polluants avec des valeurs de (1.59 ; 0.99 ; 0.81 et 1.29) $mmol.g^{-1}$ respectivement pour les éléments suivants (As, Cr, Se et Mo). Cette capacité est attribuée aux interactions spécifiques entre Fe^{3+} et les oxyanions.

Bois et al (Bois, Bonhommé et al. 2003) ont utilisé un surfactant neutre le dodécylamine et le tétraéthylorthosilicate (TEOS) comme source de silice pour préparer quatre MCM-41 qu'ils ont fonctionnalisés par trois groupements amines et un groupement thiol.

Les matériaux fonctionnalisés avec les amines ont montré une adsorption élevée pour Cu, Ni, Co et le Cr, alors que MCM-41 fonctionnalisé par les groupements thiols adsorbe préférentiellement Cd. L'adsorption du mercure sur MCM-41 et MCM-41 greffé par le 2-(3-(2-aminoéthylthio) propylthio) éthanamine a également été étudiée.

Le matériau MCM-41 modifié possède un potentiel d'adsorption du mercure supérieur à celui de MCM-41 non modifié, il a été déduit que la structure des matériaux affecte la capacité d'adsorption (Puangam and Unob 2008). Les matériaux mésoporeux de type MCM-41 fonctionnalisés par différents groupements aminopropyl, présentent une bonne capacité à adsorber le nickel et le cuivre (Algarra, Jiménez et al. 2005).

I-13 Rappel sur la réaction de condensation de Knoevenagel

La réaction de Knoevenagel est la méthode la plus utilisée pour la synthèse des doubles liaisons C=C, en chimie organique (Laue and Plagens 2005). Ces condensations se produisent entre les aldéhydes et les cétones réagissant avec les composés de méthylène qui deviennent actifs en présence d'une base faible et permettent ainsi d'obtenir des composés α, β -insaturés de dicarbone accompagnés de formation de molécules d'eau. Emil Knoevenagel a rapporté en 1894, la condensation catalysée par diéthylamine du malonate diéthylique avec du formaldéhyde dans lesquelles il a isolé le tétra-éthyle propane-1,1,3,3- tétra-carboxylate (Shaterian, Arman et al. 2011). Deux ans après, il a réalisé la réaction de l'aldéhyde benzoïque avec l'acétoacétate éthylique en utilisant la pipéridine comme catalyseur. Il obtient alors de l'acétoacétate éthylique de benzylidène comme produit final avec des rendements intéressants comme le montre la (**Figure I-10**) (Martín-Aranda, Cervantes et al. 1993).

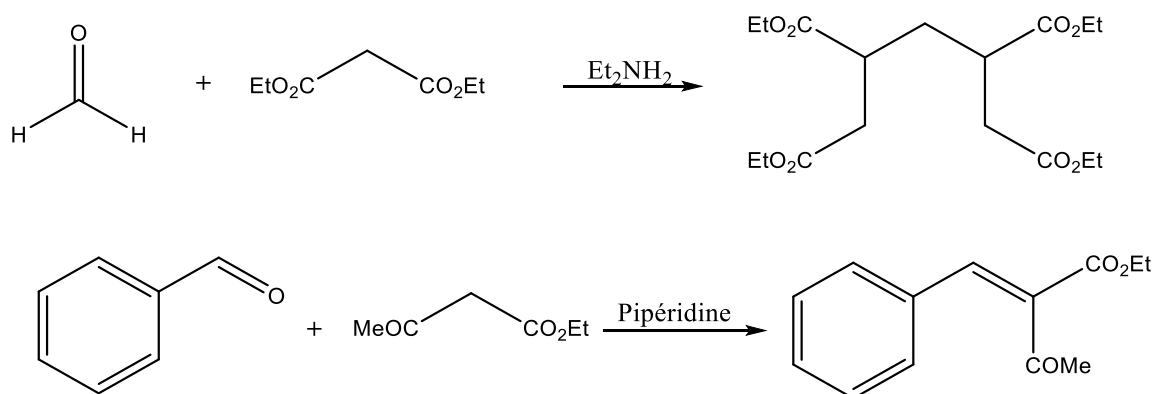


Fig I-10 Exemple sur la réaction de condensation de Knoevenagel

Après la première description de la réaction de Knoevenagel, des changements ont été introduits, en utilisant la pyridine comme solvant et la pipéridine comme catalyseur, ceci est nommé le Doebner Modification (Di Toro 2001).

La réaction d'Henry est une autre variante de la condensation de Knoevenagel qui utilise des composés à méthylène actif. Le mécanisme général de la réaction de Knoevenagel illustré sur la (Fig I-11) montre la déprotonation de la dérivée de malonate (2) par la pipéridine (1) suivi de l'attaque par le carbanion qui forme les composés (4) et (5) ainsi qu'une réaction d'aldolisation menant au produit (6). Après l'étape de transfert de protons entre la base protonnée (3) et le composé (6), le composé intermédiaire (7) se forme, qui déprotoné mène au composé (8), ensuite au produit d'élimination (9) dans la dernière étape.

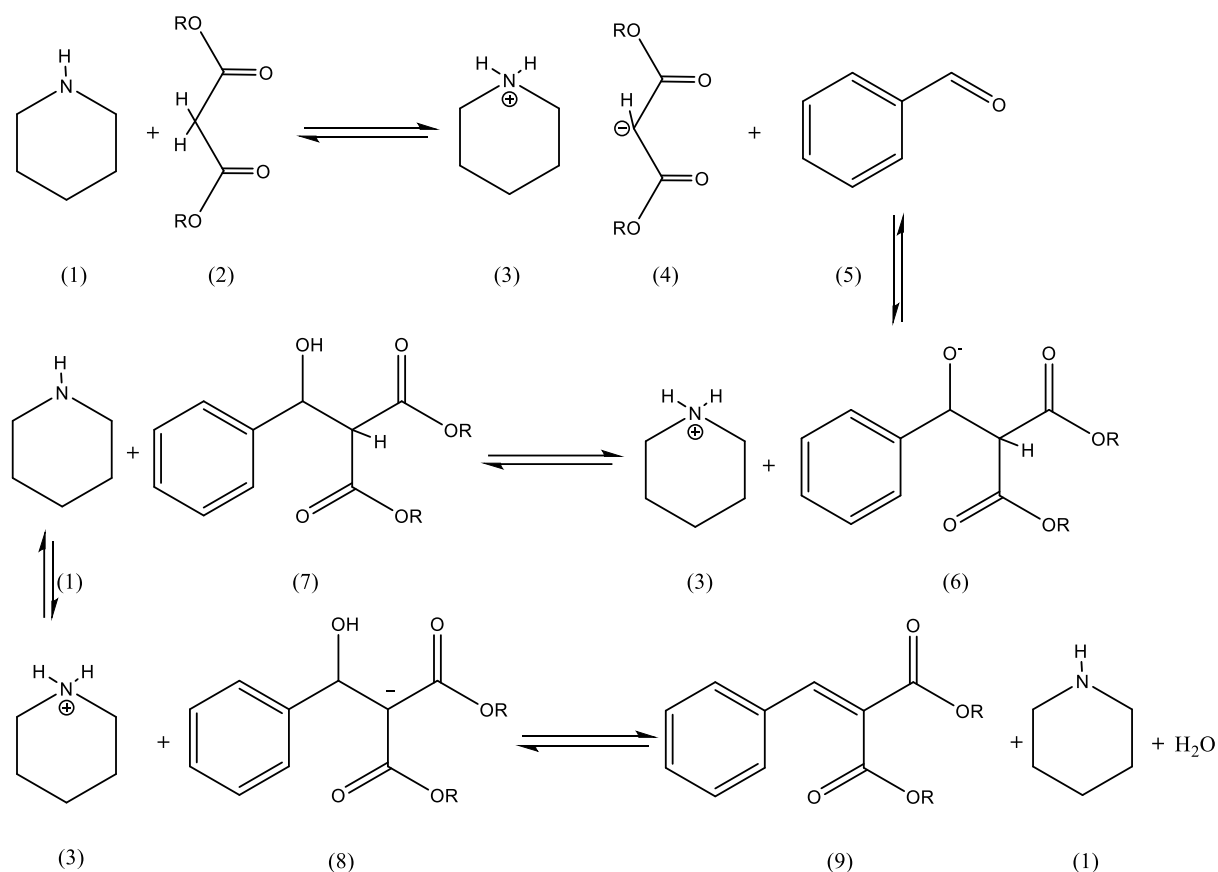


Fig I-11 Schéma du mécanisme général de la réaction de Knoevenagel (Shaterian, Arman et al. 2011).

Chapitre II

Techniques d'analyse

Techniques de caractérisation

II-1 Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge (IR) est un moyen de caractériser les molécules organiques et inorganiques. Cette technique est utilisée dans notre travail pour confirmer l'existence des molécules organiques tels que l'agent structurant et le ligand.

II-1-1 Principe

Les ondes infrarouges sont les ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise entre le visible et les microondes. La spectrométrie IR est une technique basée sur l'absorption de ces ondes par les molécules organiques ou inorganiques, ce qui induit des vibrations des liaisons chimiques. Ces vibrations peuvent être de deux types, selon l'énergie de l'onde absorbée élongation ou rotation. Les premières consistent en un mouvement le long de la liaison chimique, de telle manière que la distance interatomique varie. Les secondes font intervenir une modification de l'angle entre deux liaisons chimiques partageant un atome (**Figure II-1**).

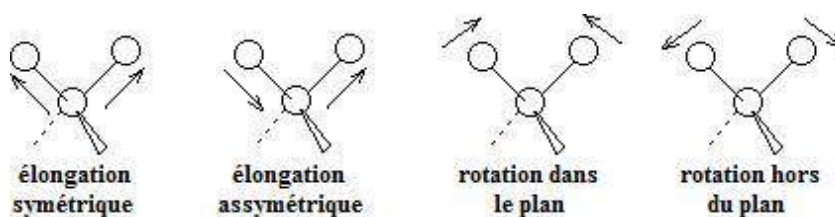


Fig II-1 Exemples de modes de vibration possibles

La fenêtre spectrale où les ondes IR sont généralement utilisées est comprise entre 4000 et 400 cm^{-1} . On peut aussi s'intéresser parfois au proche IR (14290-4000 cm^{-1}) ou à l'IR lointain (700-200 cm^{-1}). Des tables existent qui associent les différents groupements chimiques et types de liaisons aux valeurs des absorptions correspondantes. La région qui nous intéresse particulièrement est la zone 2200-1700 cm^{-1} , car les bandes d'absorption des groupements carbonyle y apparaissent. La position des bandes observées sur les spectres IR entre 4000 et 400 cm^{-1} est donnée en nombre d'onde (cm^{-1}), qui est proportionnel à l'énergie de vibration. Ainsi, les vibrations d'élongation sont observées pour des grandes valeurs de nombre d'onde, et inversement, les vibrations de rotation sont observées pour des plus faibles valeurs.

Contrairement aux matériaux inorganiques La littérature semble généralement être d'accord à attribuer des modes tétraèdres fondamentaux de silice à des allongements de Si-O (asymétriques) entre 800 à 1100 cm^{-1} , des modes d'allongements Si-O-Si (symétriques) entre 600 à 800 cm^{-1} , et les modes de déformation et de distorsion sont inférieurs à 600 cm^{-1} . Les hétéroatomes tels que fer, bore, etc... apparaissent au voisinage de 930 cm^{-1} (Sirotin, Moskovskaya et al. 2011)

II-1-2 Appareillage

Les spectromètres modernes utilisent une source émettant toute la gamme de longueurs d'ondes de l'IR dans un même faisceau. Le dispositif est décrit sur le schéma de gauche de la Figure 2. Le faisceau émis par la source est divisé en deux par une lame séparatrice. Chaque portion du faisceau est renvoyée par un miroir. L'un des miroirs est fixe, mais le second est amovible. Cet ensemble (miroirs + lame séparatrice) forme l'interféromètre. Le fait de modifier la position du miroir amovible induit une différence de marche entre les deux faisceaux séparés, ce qui a pour conséquence de former des interférogrammes. Ceux-ci sont ensuite convertis, par transformée de Fourier, en ce qui correspond à un point du spectre IR. Le spectre complet est obtenu en modifiant la position du miroir amovible de manière à balayer toute la gamme souhaitée.

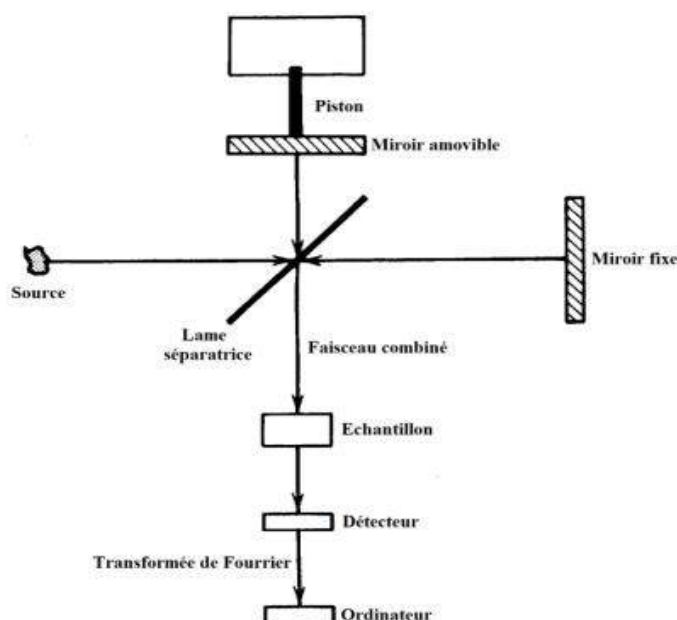


Fig II-2 Schéma général d'un spectromètre IR à transformée de Fourier (à gauche), photo du spectromètre IRTF 8300 (à droite)

II-2 Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse structurale. Elle permet de déterminer les structures cristallines ou d'identifier les phases cristallines déjà connues, grâce aux bases de données constituées depuis plusieurs décennies Powder Diffraction Files (PDF).

II-2-1 Principe

La matière cristalline est ordonnée à longue distance. Les atomes constitutifs sont organisés en réseaux réguliers, et ils forment des familles de plans. Ces plans sont indexés selon des indices h, k et l (indices de Miller). Ainsi, lorsque les rayons X interagissent avec la matière, certains sont simplement diffusés, et d'autres sont diffractés. Chaque atome du réseau devient alors une source secondaire et diffuse les rayons dans toutes les directions. Il peut y avoir interférences. Cependant, pour que ces interférences soient constructives et que l'on ait une intensité diffractée, il faut qu'elles soient déphasées de $2n\pi$, où n est un entier non nul. En effet, Bragg a démontré que pour qu'il y ait diffraction des rayons X par un cristal, il faut que la longueur d'onde du faisceau incident soit un multiple de la différence de marche (**Figure II-3**) entre deux rayons diffractés, selon la loi qui porte maintenant son nom :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad \text{Eq. 1}$$

Où n est un entier non nul, λ la longueur d'onde du rayon incident, d_{hkl} la distance entre deux plans atomiques d'une même famille, et θ l'angle entre le rayon incident et le premier plan réticulaire. Cette loi est illustrée sur Eq. 1. On se rend compte que pour qu'il y ait diffraction par le réseau cristallin, il faut que la longueur d'onde soit de l'ordre de grandeur de la distance interatomique ou inférieure.

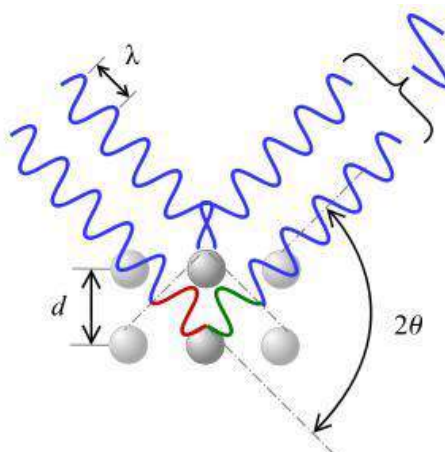


Fig II-3 Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (d est la distance interréticulaire entre eux familles de plans atomiques, et λ est la longueur d'onde du rayonnement incident).

II-2-2 Appareillage

La source de rayons X est généralement une plaque de cuivre (ou chrome ou cobalt) appelée anticathode. Les rayonnements (K_{α} et K_{β}) sont produits par bombardement de l'anticathode par des électrons, eux-mêmes émis et accélérés par l'application d'une tension électrique entre la source d'électrons (filament de tungstène par exemple) et l'anticathode. Ces rayons X, avant d'atteindre l'échantillon, peuvent être traités par un monochromateur, ce qui a pour effet de ne conserver qu'une seule longueur d'onde du faisceau initial, au détriment de l'intensité du signal reçu par le détecteur. Lorsqu'ils arrivent sur l'échantillon, ils sont réfléchis et diffractés vers un détecteur. Cela permet d'obtenir un diffractogramme, qui est une fonction $I = f(2\theta)$, où I est l'intensité, et θ l'angle du faisceau incident avec l'échantillon (**Figure II-4**).

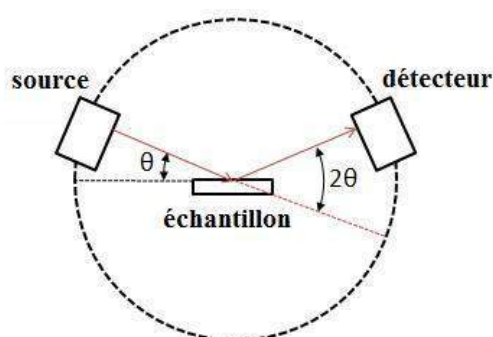


Fig II-4 Schéma simplifié d'un diffractomètre à rayons X.

II-3 Spectrométrie de fluorescence X

C'est une méthode d'analyse qui permet la caractérisation et la quantification des éléments présents dans un échantillon à grande échelle (plusieurs cm^2).

II-3-1 Principe

L'échantillon à analyser est irradié par un faisceau de rayons X. Ce rayonnement est assez énergétique pour ioniser les atomes et ainsi arracher des électrons au noyau (**Figure II-5**). Les atomes ainsi ionisés sont donc instables, d'où la nécessité de passer par la désexcitation d'un électron d'une orbitale supérieure vers l'orbitale de l'électron éjecté. Ce phénomène est accompagné par l'émission d'un rayonnement de longueur d'onde (et donc d'énergie) caractéristique de l'atome, c'est la fluorescence X. Cette énergie est propre à l'atome ionisé, ce qui permet l'identification sans ambiguïté de l'élément dosé. L'intensité du rayonnement permet de remonter à la quantité de l'élément en question dans l'échantillon.

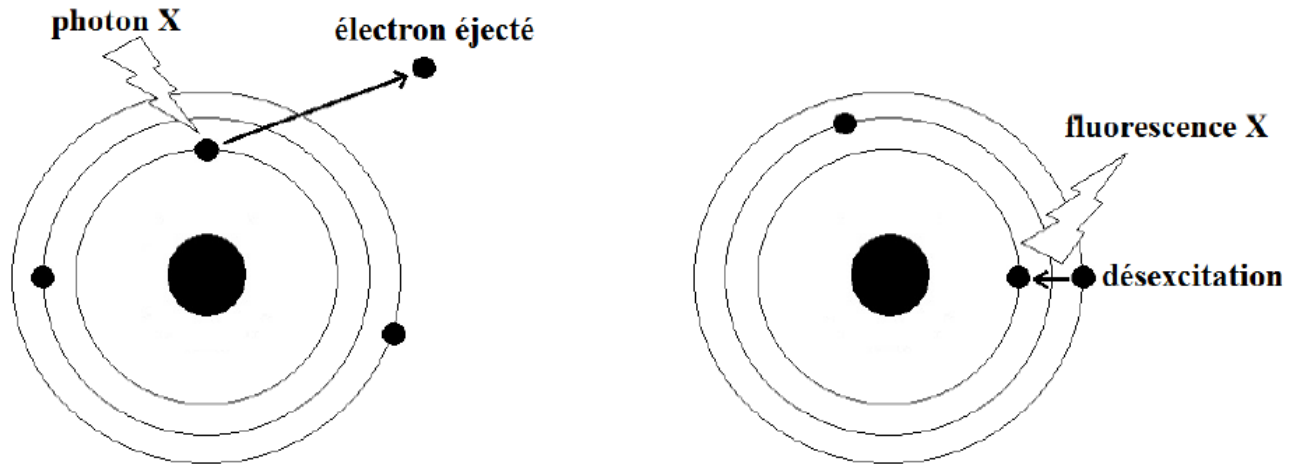


Fig II-5 Principe de la fluorescence X.



Fig II-6 XRF Spectromètre

II-3-2 Appareillage

L'échantillon est broyé finement puis compressé sous forme de pastille, de manière à ce que la surface analysée soit aussi plane que possible. La masse minimum requise pour que l'analyse soit cohérente est 200 mg. Dans le cas où ce n'est pas réalisable, on peut ajouter de l'acide borique, qui fait office de liant.

II-4 La spectrométrie d'absorption atomique (AAS)

La spectrométrie d'absorption atomique (AAS) est une technique décrite pour la 1ère fois par Walsh (1955). AAS étudie les absorptions de lumière par l'atome libre. C'est une des principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique dans le domaine UV-visible utilisée en analyse chimique. Elle permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques (métaux et non-métaux). Les applications sont nombreuses étant donné qu'on atteint couramment des concentrations inférieures au mg/L (ppm).

II-4-1 Principe

L'absorption atomique de flamme est une méthode qui permet de doser essentiellement les métaux en solution. Cette méthode d'analyse élémentaire impose que la mesure soit faite à partir d'un analyte (élément à doser) transformé à l'état d'atomes libres. L'échantillon est porté à une température de 2000 à 3000 degrés pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient détruites. La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. Celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre $E=h\nu$ où h est la constante de Planck et ν est la fréquence du photon absorbé. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés. Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants, et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes d'élément absorbant selon la loi de distribution de Boltzmann, l'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments à doser. L'analyse par absorption atomique utilise la loi de Beer- Lambert. S'il y a plusieurs éléments à doser, on réalise cette manipulation pour chaque élément de l'échantillon en se plaçant à une longueur d'onde fixée. Il faut donc à chaque manipulation choisir une source adaptée pour éclairer l'élément que l'on cherche à exciter.



Fig II-7 Spectromètre d'absorption Atomique utilisé

II-5 Résonance magnétique nucléaire RMN

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une propriété de certains noyaux atomiques possédant un spin nucléaire (par exemple ^1H , ^{13}C , ^{17}O , ^{19}F , ^{31}P , ^{129}Xe ...), placés dans un champ magnétique. Lorsqu'ils sont soumis à un rayonnement électromagnétique (radiofréquence), le plus souvent appliqué sous forme d'impulsions, les noyaux atomiques peuvent absorber l'énergie du rayonnement puis la relâcher lors de la relaxation.

L'énergie mise en jeu lors de ce phénomène de résonance correspond à une fréquence très précise, dépendant du champ magnétique et d'autres facteurs moléculaires. Ce phénomène permet donc l'observation des propriétés quantiques magnétiques des noyaux dans les phases gaz, liquide ou solide. Seuls les atomes dont les noyaux possèdent un moment magnétique donnent lieu au phénomène de résonance.

II-5-1 Principe

Un noyau d'atome d'une molécule placée dans un champ magnétique peut absorber l'énergie d'une onde électromagnétique d'une fréquence particulière : la fréquence de résonance. La fréquence de résonance dépend du champ magnétique extérieur produit par l'appareil de RMN ainsi que des électrons et des protons voisins du noyau étudié. Cela modifie le champ magnétique perçu. La mesure de l'écart entre les fréquences d'absorption avec et sans champ magnétique extérieur permet donc de déterminer l'environnement du proton étudié. Cet écart relatif s'appelle le déplacement chimique, se note δ et s'exprime en ppm (partie par million).

II-5-2 Protons équivalents

Au sein d'une molécule organique, des protons ayant le même environnement sont dits équivalents : ils ont le même déplacement chimique.

- En première approximation, les atomes d'hydrogène liés à un même atome de carbone sont équivalents.
- Si la molécule présente une symétrie, des atomes d'hydrogène éloignés peuvent être équivalents. Dans cette molécule ci-dessous les 6 atomes d'hydrogène sont équivalents.

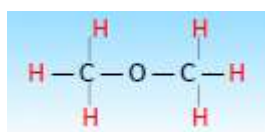


Fig II-8 Molécule méthoxyméthane

- Le nombre de signaux correspond au nombre de groupes de protons équivalents.
- La courbe d'intégration présente des sauts dont la hauteur est proportionnelle au nombre de protons concernés par le signal.

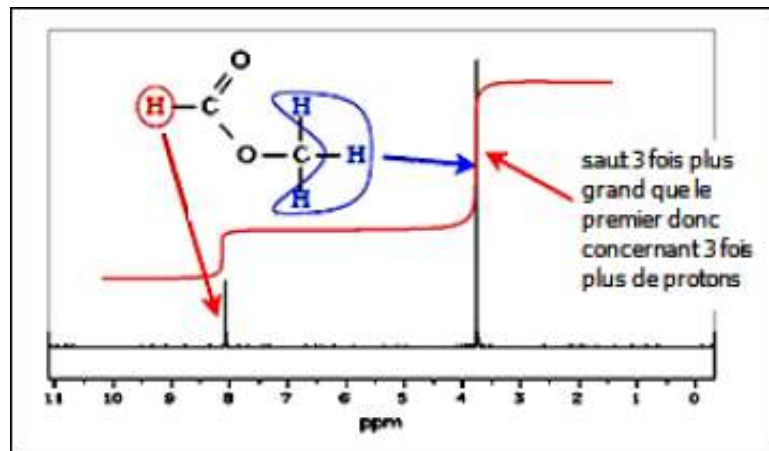
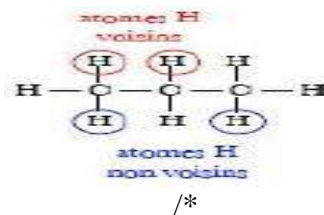


Fig II-9 Spectre RMN 1H du méthanoate de méthyle

II-5-3 Protons voisins

Deux protons sont dits voisins s'ils sont portés par des atomes voisins (liés).

Le signal de résonance donné par un proton peut contenir plusieurs pics appelés multiplets. Cette multiplicité est due aux protons voisins.



- Un proton voisin avec n protons équivalents donne un signal comportant (n+1) pics règle des (n + 1)-uplets.

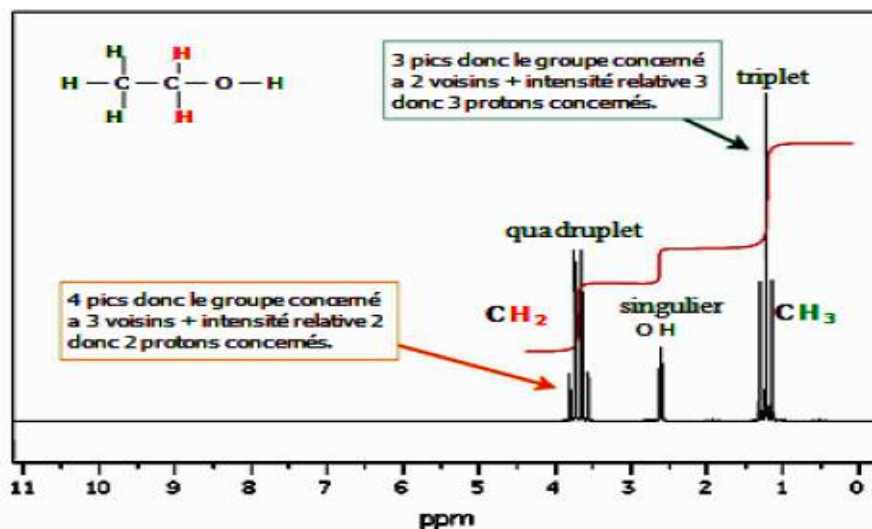


Fig II-10 Spectre RMN 1H du Ethanol

Chapitre III

Partie expérimentale

III-1 Généralités sur les argiles

Les roches argileuses sont formées par l'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites (A. Wooley 1985). Elles portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon (Vienne, France)(Damour and Salvétat 1847).

En Algérie les gisements de bentonite (saïdite) les plus importants économiquement se trouvent au Nord-Ouest, du pays, à saïda sous le nom de « *Ben-Adouane* ».

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes, ..., etc). La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage (A. Bendjama) (A. Bessix).



Fig III-1 Localisation de gisement de « Ben Adouane » situé à Nord-Ouest de Saida Algérie

Tab III-1 Coordonnées géographiques de gisement de « Ben-Adouane »

Gisement de	Latitude	Longitude	L'altitude
Ben-Adouane (Bn)	34°47'36,18"N	0°0,45'0,4"E	918m

III-2 Extraction de silice, d'aluminium et de fer

Nous avons utilisé l'argile de « Ben Adouane » en tant que un précurseur, pour cela nous allons adopter un processus de fusion (Adjdir, Ali-Dahmane et al. 2009) qui subit à mélanger l'argiles de Saïda « Ben » avec d'hydroxyde de sodium dans un rapport en poids.

L'argile fusionnée a été refroidie à la température ambiante pendant une nuit puis mélangé avec de l'eau dans un rapport pondérale, ensuite mis sous agitation pendant plusieurs heures à température ambiante. Deux phases ont été obtenues après centrifugation (4500 tours min^{-1}). Une phase solide qui est appelé résidus et une phase liquide appelé surnageant.



Fig III-2 Traitement d'argile

III-3 Synthèse de MCM-41-Sox

Réactifs utilisés

La synthèse du matériau s'est faite avec les réactifs suivants :

- Hydroxyde de sodium NaOH 98% (Ridel-Dehean)
- Cétyltriméthylammonium bromure ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$; CTABr, Aldrich; 99%) comme tensio-actif.
- précurseur Argile de « Ben Adouane ».
- Ammoniac (NH_3 , 25%).
- Acide sulfurique (H_2SO_4 , 98 %).
- Eau déminéralisée.
- Acide 8-hydroxyquinoline 5-sulfonique (Sox)

La synthèse du MCM-41-Sox est effectuée en milieu basique à partir d'une solution aqueuse contenant : le tensioactif cationique, la fonction organique (Sox), et la source de silice, celle-ci est réalisée en trois étapes :

- Dissolution de CTABr dans l'eau déminéralisée suivi de l'ajout du ligand (Sox) à température ambiante pour un rapport massique de 10%.
- L'addition goutte à goutte de surnagent au mélange précédant poursuivi de quelques gouttes d'ammoniaque jusqu'à l'obtention d'une brusque précipitation des espèces silicique, le gel obtenu est ensuite placé dans l'étuve à 100°C pendant 48h.
- La suspension contenant la mésophase est refroidie, le solide blanc filtré sur Buchner et lavé abondamment à l'eau déminéralisée. Le solide est encore séché à l'étuve.



Fig III-3 Synthèse du nanomatériau

III-4 Application à l'Adsorption

Nous avons examiné l'adsorption, sur la matrice mésoporeuse préparée, d'un certain nombre de polluants inorganiques susceptibles de polluer les eaux. Le choix de ces polluants a été motivé, d'une part, par leur caractère nocif pour l'environnement et, d'autre part, par la facilité de leur dosage dans l'eau.

III-4-1 Effet de pH

Le pH est un facteur très important dans le processus d'adsorption des métaux lourds en solutions aqueuses.

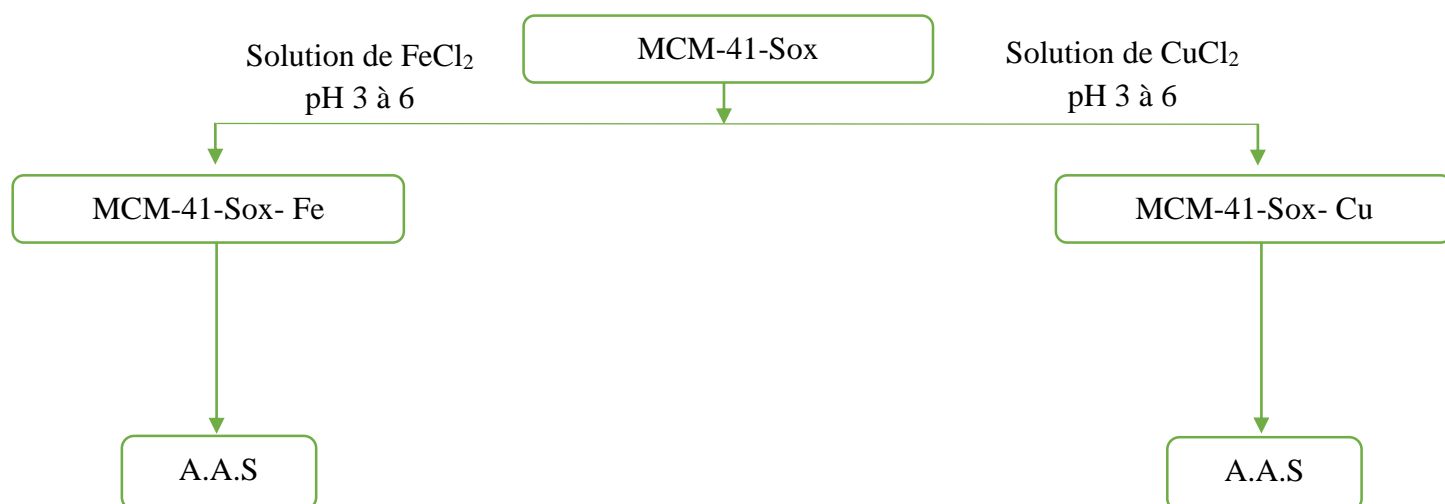
Dans une série de flacons, des suspensions d'une matrice dans des solutions de polluant à 100 mg/L et à des pH compris entre 3 et 6 pour le cuivre, et pour le fer auxquelles elles sont mises sous agitation avec le nanomatériau qui contient le ligand pendant 24 heures, une fois l'agitation terminée les solutions sont filtrées. Les filtrats sont ensuite analysés par spectroscopie d'absorption atomique (A.A.S)

NB : Les solutions des tous les micropolluants inorganiques utilisées sont préparées à des concentrations inférieures à leur solubilités.

Tableau III-2 Constantes du produit de solubilité d'hydroxyde de fer et de cuivre à 25 °C

$K_{S \text{ Fe(OH)}_2}$	$7.9 * 10^{-15}$	$[\text{Fe}^{++}] = 0.1 \text{ g/L} = 5 * 10^{-4} \text{ mol/L}$	pH 8.5
$K_{S \text{ Cu(OH)}_2}$	$1.6 * 10^{-19}$	$[\text{Cu}^{++}] = 0.1 \text{ g/L} = 5.87 * 10^{-4} \text{ mol/L}$	pH 6.2

Effet de pH des ions $[\text{Fe}^{2+} ; \text{Cu}^{2+}]$ par MCM-41-Sox

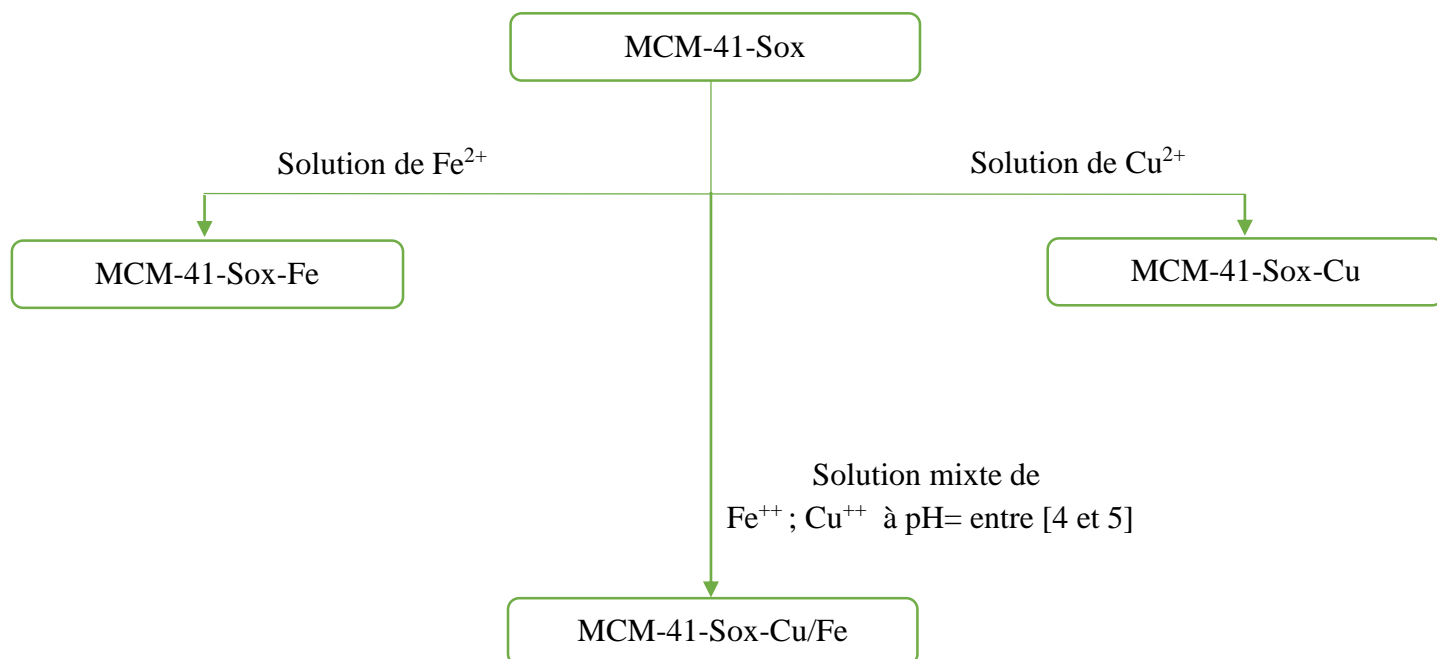


III-5 Synthèse des catalyseurs

Après l'optimisation de pH de chaque métal sur la matrice,

On a préparé une solution qui contient un mélange de Cu^{2+} et Fe^{2+} pour un pH compris entre 4 et 5. La solution mixte est sous agitation avec le nanomatériau qui contient le ligand pendant 24 heures, une fois l'agitation terminée la solution est filtrée. Le filtrat est ensuite analysé par spectroscopie d'absorption atomique (A.A.S).

Synthèse des catalyseurs après optimisation



III-6 Application catalytique

La condensation de Knoevenagel est réalisée au bain marie 80 °C, pour cela on fait réagir 6.00 mmol de benzaldéhyde avec 6.00 mmol de 2-cyanoacetate de méthyle, la réaction est catalysée par trois différents catalyseurs tel que (MCM-41-Sox-Cu, MCM-41-Sox-Fe, MCM-41-Sox-Cu/Fe), chaque mélange est maintenu sous agitation pendant une durée de 6:30h,

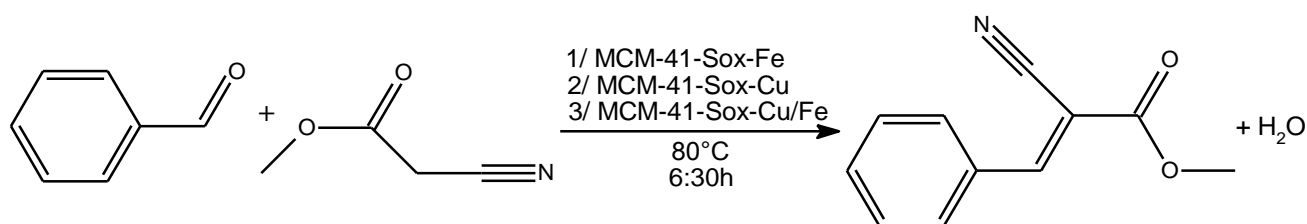


Fig III-4 Schéma de la réaction adoptée par les trois catalyseurs

III-6-1 Filtration

Le produit obtenu contient le methyl (Z)-2-cyano-3- phenylacrylate, en lui mélangé avec le dichlorométhane puis filtré, ensuite laver trois fois par le même solvant, enfin le produit finale est isolé par évaporation du solvant sous pression réduite.



Fig III-5 Appareil Rota vapeur utilisé

Chapitre IV

Résultats et discussions

Résultats et discussions

IV-1 Introduction

Nous avons pu mettre en œuvre différentes méthodes physico-chimiques pour caractériser nos échantillons. Ces techniques sont les suivantes : diffraction des rayons X (DRX), fluorescence X (XRF), spectroscopie infra-rouge (IR), spectroscopie d'absorption atomique (AAS), Résonance magnétique nucléaire (RMN).

IV-2 Diffraction de rayons X (DRX)

IV-2-1 Résultat du traitement d'argile « Ben »

Tableau IV-1 Composition chimique de l'argile de Ben Adouane Saïda (Bn) par XRF.

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	P.A.F	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃
Wt.%	44.27	14.67	12.94	18.38	1.84	0.62	7.28	3.02	3.42

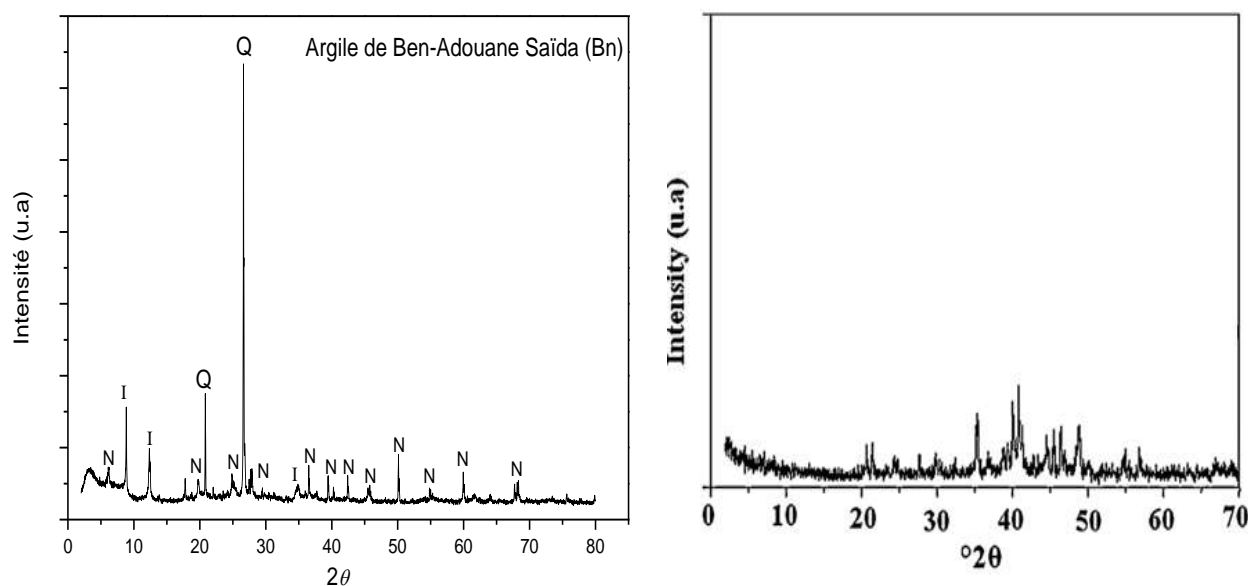


Fig IV-1 Diffractogramme de rayons X d'argile « Ben-Adouane » Saïda (Bn) avant (à gauche) et après (à droite) fusion alcaline.

D'après les résultats enregistrés par la diffraction X d'argile de « Saïdite » (Mokhtari. M 2015), toutes les phases minérales qui constituent l'argile « Saïdite » sont détruites par le procédé de fusion alcaline, ce qui entraîne la dissolution de tous les éléments qui constitue ces différentes phases minérales.

Le processus de dissolution est dû à l'effet de la température qui a causé la deshydroxylation des groupements silanol et l'effet de dissolution causé par les ions Na^+ . Ce phénomène a été reporté par (Adams 1987) qui a trouvé que le chauffage de la montmorillonite au-dessus de $100\text{ }^\circ\text{C}$ avec des cations monovalents conduit à la destruction des couches de l'argile.

IV-2-2 Diffraction de rayon X du nanomatériau MCM-41-Sox NC

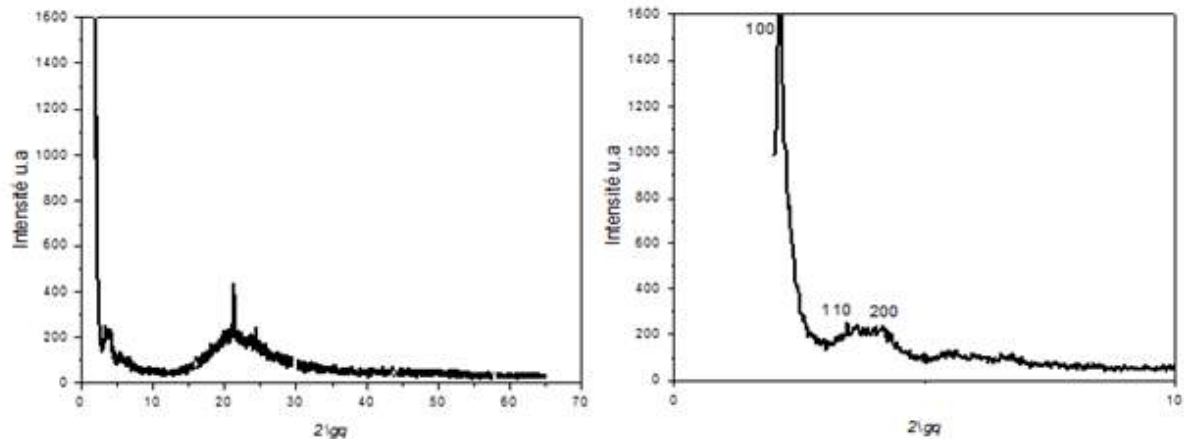


Fig IV-2 Spectre DRX du nanomatériau MCM-41-Sox non calciné.

Les résultats de spectre de diffraction de rayon X du nanomatériau synthétisé de l'argile présente les mêmes réflexions caractéristiques d'une MCM-41 (Kresge, Leonowicz et al. 1992). Le spectre de diffraction de rayon X de la MCM-41-Sox est représenté dans la (Figure IV-2). Selon 2θ entre $2^\circ < 2\theta < 10^\circ$ les phases caractéristiques d'une MCM-41 de symétrie hexagonale sont obtenues. L'apparition des réflexions (110) et (200) témoignent de leurs meilleures cristallinités. Le spectre présentent une gaussienne comprise entre 2θ $15^\circ < 2\theta < 30^\circ$ confirme l'existence d'une phase amorphe de silice. Ce qui indique que la quantité de silice utilisé dans la synthèse est supérieure à la quantité nécessaire. Cette bonne cristallinité peut être aussi déduite de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic le plus intense (100), plus sa valeur est petite plus la cristallinité est bonne (de Clippel, Harkiolakis et al. 2010). Le nanocomposite issus de la « Saïdite » présentent une faible valeur de FWHM vaut 0.230°

IV-3 Spectroscopie Infrarouge par transformée de Fourier (IRTF)

C'est une méthode d'analyse qui permet d'identifier les espèces chimiques présentes à la surface des solides, comme elle permet la compréhension des phénomènes et mécanismes réactionnels qui régissent la transformation de ces espèces. Dans cette étude, les spectres infrarouges ont été obtenus dans le domaine $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

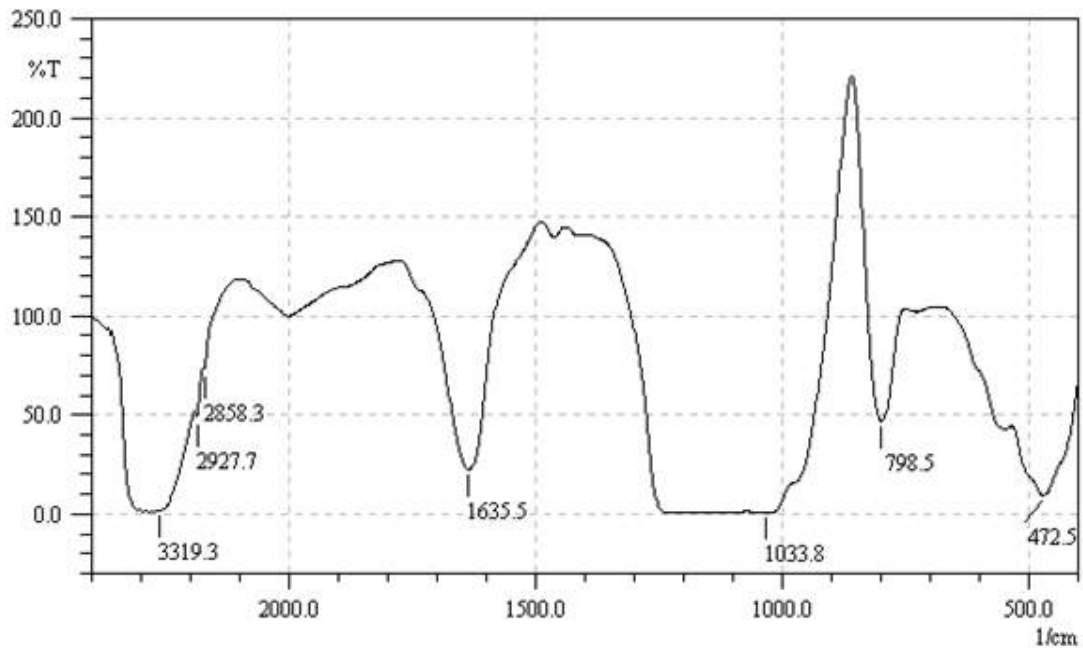


Fig IV-3 Spectre IR du nanomatériau Fe-MCM-41 calciné (C)

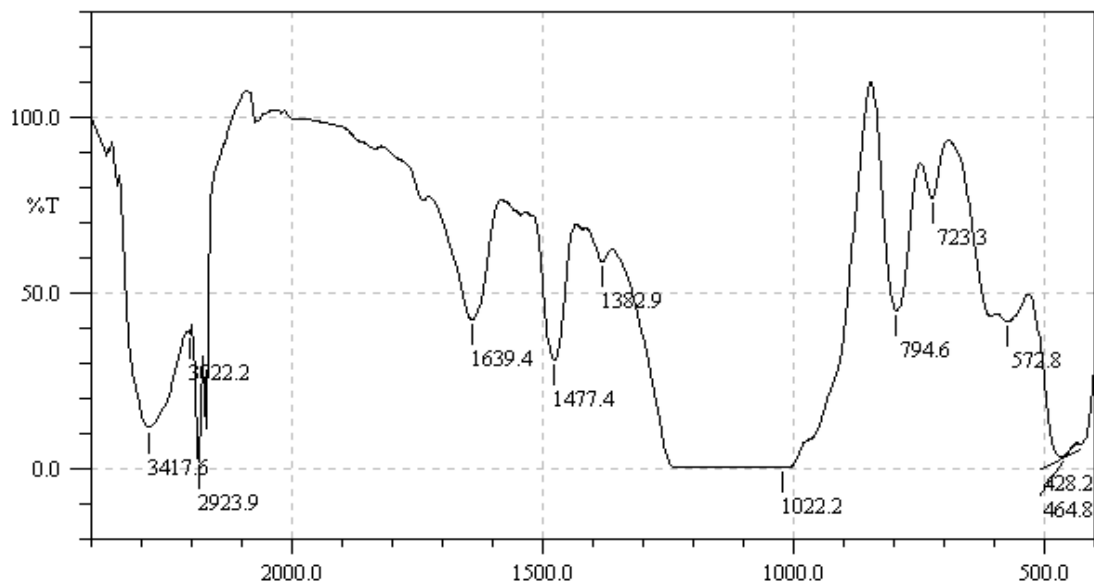


Fig IV-4 Spectre IR du nanomatériau Fe-MCM-41 non calciné (NC)

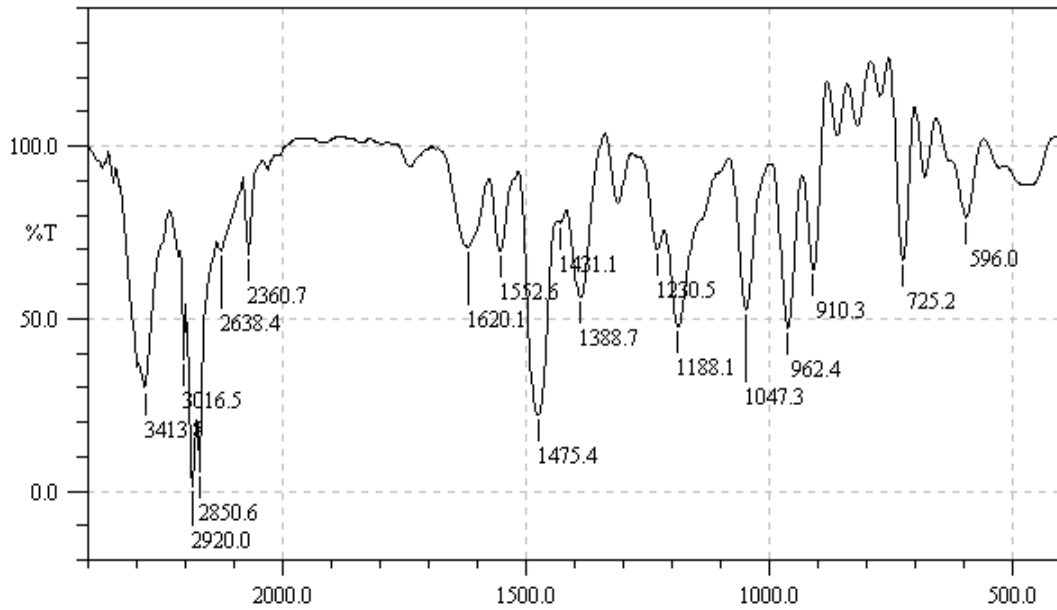


Fig IV-5 Spectre IR (CTAB-Sox)

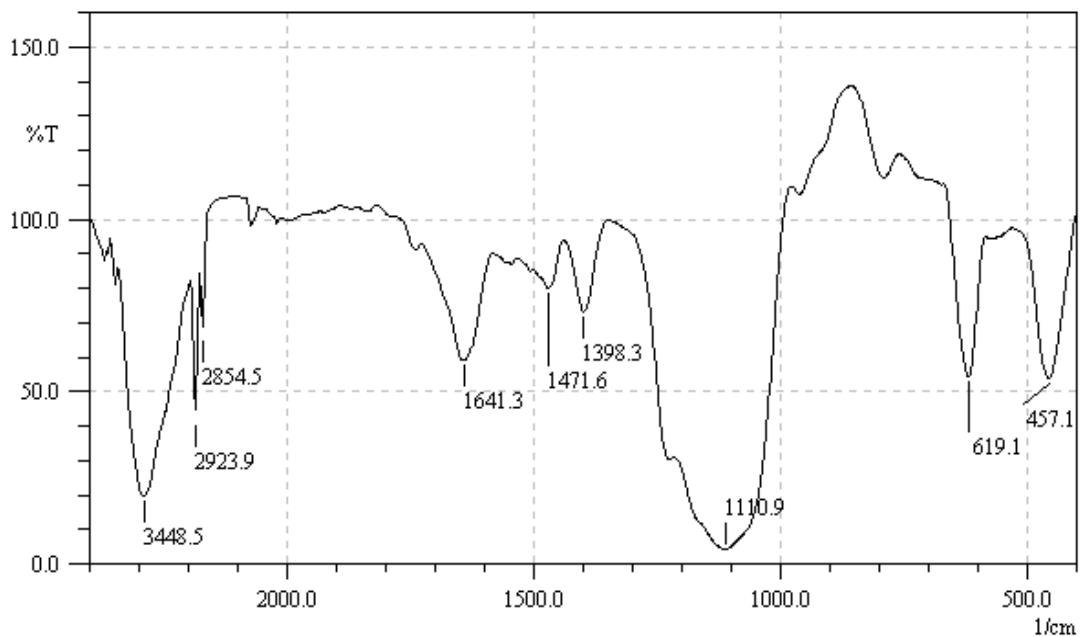


Fig IV-6 Spectre IR du nanomatériau non calciné (MCM-41-Sox)

Le spectre IRTF du nanomatériau Fe-MCM-41 calciné (C) illustré ci-dessus (**Figure IV-3**) présente des bandes caractéristique du réseau silicaté entre 400 et 4000 cm^{-1} , la bande large située entre 3447-3425 cm^{-1} attribuée à la liaison $-\text{OH}$ du l'eau physisorbée et aux mode de vibration d'élongation de la surface des groupements silanol (Si-OH).

Le mode de vibrations de déformation des molécules d'eau adsorbées provoquent ainsi l'apparition d'une bande moyenne à 1635 cm^{-1} . Les bandes observées à $950\text{-}1240\text{ cm}^{-1}$ correspondent à la vibration d'élongation asymétrique des liaisons Si-O-Si et Si-O-M (M=Al ou Fe), la présence d'une bande à 930 cm^{-1} peut être attribuée à des entités tétracoordonné de fer, la bande d'absorption localisée entre $465\text{ et }462\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration de déformation des liaisons Si-O et Al-O (Sirotn, Moskovskaya et al. 2011).

De plus, le spectre IR du nanomatériau Fe-MCM-41 non calciné (NC) indiqué dans la (**Figure IV-4**) présente les même bandes que celles du nanomatériau calciné plus l'apparition des nouvelles bandes attribuant au tensio-actif CTAB.

- Les groupes alkyl donnent une absorption intense dans la région 2923 cm^{-1} et 2854 cm^{-1} , elle est liée à la vibration d'élongation de la liaison C-H des molécules tensio-actif. La bande forte et intense vers 1471 cm^{-1} correspond à la déformation angulaire.
- Une bande vers 1382 cm^{-1} attribué à la liaison C-N⁺ du groupement ammonium quaternaire de surfactant.

Par ailleurs, le spectre IR du CTAB-Sox illustré dans la (**Figure IV-5**) montre l'existence des mêmes bandes mentionnés dans la (**Figure IV-4**) des molécules tensio-actif, d'autres bandes apparaissent appartenir à la molécule Acide 8-hydroxyquinoleine 5-sulfonique (Sox).

- Une bande entre $3400\text{ et }3450\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration d'élongation des groupements -OH du Sox. En revanche, l'apparition des bandes intense comprise entre $2850\text{ et }3000\text{ cm}^{-1}$ sont attribués à la liaison C-H tri et tétragonal des molécules tensio-actifs et d'acide 8-hydroxyquinoleine 5-sulfonique (Sox).
- La bande d'absorption intense vers 1620 cm^{-1} correspond à la liaison C=C du cycle aromatique de la molécule Sox.
- Une autre bande vers 1388 cm^{-1} s'accorde au groupement ammonium du surfactant

La (**Figure IV-6**) représente MCM-41-SOX, en basant sur les différentes bandes obtenues dans les spectres IR précédents et en comparaisant avec celui qui correspond à MCM-41-SOX, l'insertion du ligand SOX dans les pores des MCM-41 est confirmé.

IV-4 Optimisation de pH

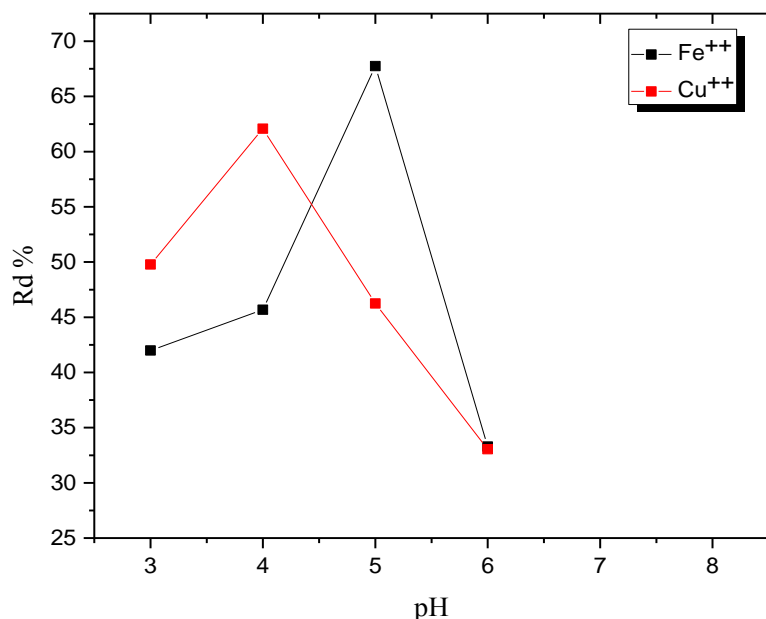


Fig IV-7 Effet du pH sur le rendement de l'adsorption de cuivre (en rouge) et de Fer (en noire) sur MCM-41-Sox

L'effet du pH initial a été étudié de 3 à 6 pour le cuivre, et pour le fer (**Figure IV-7**). On remarque tout d'abord une augmentation de la quantité adsorbée respectivement de cuivre et de fer entre les valeurs de $3 < \text{pH} < 4$ et $3 < \text{pH} < 5$. Ceci peut être expliqué par le fait que la compétition entre la complexation et l'échange des protons H^+ manifeste à des faible pH et dans le cas étudié la complexation l'emporte sur l'échange.

A partir du pH 4, pH 5 attribuant respectivement au cuivre et au fer, on remarque le phénomène inverse, la diminution du taux d'adsorption avec l'augmentation du pH, car on commence à s'approcher du pH de précipitation dans le cas du cuivre.

D'après ces résultats, le pH du cuivre et du fer correspond respectivement au pH 4 et au pH 5 sont considérés comme des pH optimaux donnant les meilleurs résultats d'adsorption.

Tableau IV-2 Effet de pH de l'ion Cu (II) sur le nanomatériau MCM-41-Sox

MCM-41-Sox-Cu				
pH	3	4	5	6
[Cu²⁺] * (ppm)	28.91	30.51	29.65	26.69
[Cu²⁺] ** (ppm)	14.52	11.57	15.94	17.87
R %	49.78	62.08	46.24	33.05

Tableau IV-3 Effet de pH de l'ion Fe (II) sur le nanomatériau MCM-41-Sox

MCM-41-Sox-Fe				
pH	3	4	5	6
[Fe²⁺] * (ppm)	15.24	13.99	16.34	12.11
[Fe²⁺] ** (ppm)	8.84	7,60	5.27	8.08
R %	41.99	45.68	67.75	33.28

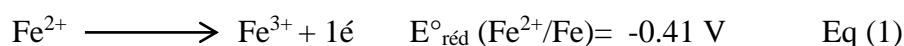
Tableau IV-4 Rendement de fixation des métaux mix sur MCM-41-Sox

MCM-41-Sox-Cu/Fe		
métal	[Cu²⁺]	[Fe²⁺]
* (ppm)	27.3	15.15
** (ppm)	22.39	10.59
R %	17.98	30.09

* S.m

** S.a.c

Les faibles rendements (R%) obtenus de la complexation des ions de cuivre et de fer sont peut-être dus aux oxydes métalliques de l'argile. Le ligand lors de son ajout avec le surfactant durant la synthèse des MCM-41, une partie de ce dernier va complexer les ions métalliques de l'argile et l'autre partie va complexer les ions métalliques de la solution préparée au laboratoire solution mère (S.m). Dans le cas de la solution binaire du cuivre et du fer, on remarque une sélectivité en faveur du cuivre, cela peut être expliqué d'une part par l'effet du pH. Le pH choisi pour la solution binaire est un pH optimal qui est plus proche du pH de début de précipitation du fer que celui du cuivre et d'autre part, ce faible rendement peut être attribuée à la propriété d'oxydo-réduction du cuivre et du fer selon les réactions (1 et 2) suivantes :



Selon l'équation 1, l'ion ferreux s'oxyde pour donner l'existence de l'ion ferrique et une libération d'un électron. Par cet effet, l'ion ferrique se précipite pour donner l'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$. L'électron libéré par la réaction d'oxydation 1 va compenser le déficit de charge du Cu^{2+} pour devenir Cu^{+} selon l'équation 2.

Tableau IV-5 Concentration des métaux (Fe^{2+} ; Cu^{2+}) restante en solution

	1 ppm	5 ppm	10 ppm
Absorbance [Fe^{2+}]	0.003	0.028	0.050
Absorbance [Cu^{2+}]	0.008	0.038	0.074

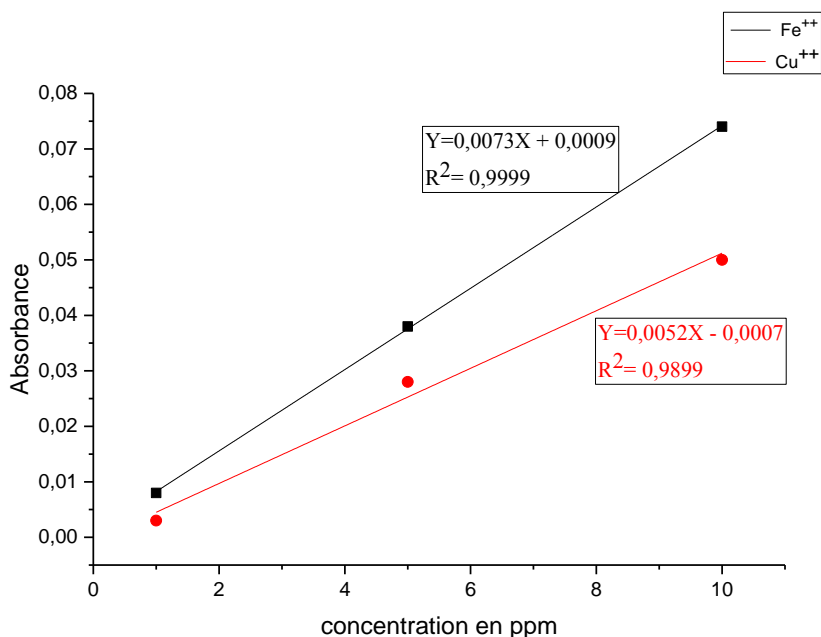


Fig IV-8 Courbe d'étalonnage des métaux lourds (Fe^{2+} assimilé en noire ; Cu^{2+} assimilé en rouge). à 25 °C

IV-5 Réaction de Knoevenagel

La réaction de Knoevenagel est une méthode simple d'obtention des oléfines. En effet cette réaction est catalysée soit en milieu acide soit en milieu basique en utilisant des solvants polluant. Afin d'éviter les solvants organique dangereux et les catalyseurs toxiques, plusieurs investigation ont été entreprise pour déterminer les conditions opératoire.

Les trois matériaux fixant les différents métaux précédemment (MCM-41-Sox-Cu ; MCM-41-Sox-Fe ; MCM-41-Sox-Cu/Fe) deviennent des catalyseurs d'envers la réaction de condensation de Knoevenagel.

IV-6 Réaction par chauffage au bain-marie

Nous avons entrepris la réaction de Knoevenagel dans un tube à essai. En effet, un mélange stœchiométrique de benzaldéhyde et de 2-cyanoacétate de méthyle est introduit avec différents catalyseurs à 80°C durant 6 :30 h, la réaction est suivie par CCM.

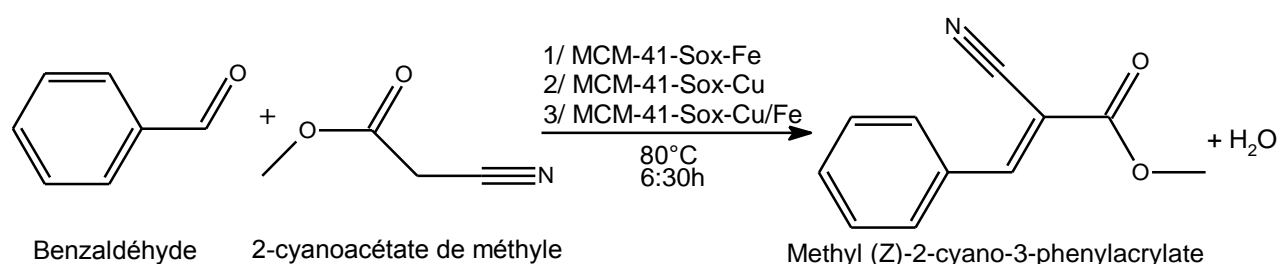


Fig IV-9 Réaction de condensation de Knoevenagel

Après extraction et évaporation sous pression réduite le brut réactionnel est analysé par RMN ¹H. Le taux du rendement de la réaction est rassemblé dans les tableaux suivants :

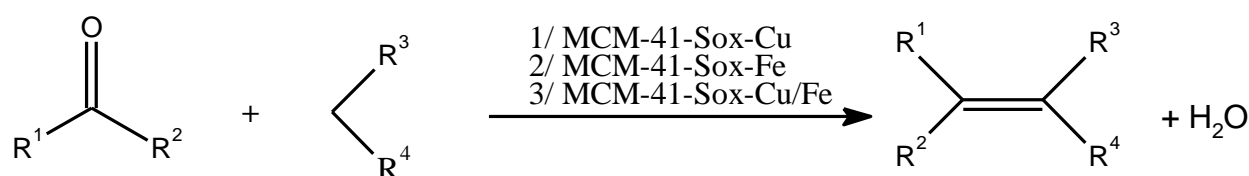


Tableau IV-6 Rendement obtenu de chaque catalyseur

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Catalyseur	Temperature	Avancement	
						Temp de Rct*	R%**
Ph	H	CO ₂ CH ₃	CN	MCM-41-Sox-Cu	80°C	6:30h	77
				MCM-41-Sox-Fe			47
				MCM-41-Sox-Cu/Fe			75

* Temps de reaction; ** Rendement.

L'avancement de la réaction de benzaldéhyde et de 2-cyanoacétate de méthyle est obtenu a été suivie par CCM, après 6h30 d'agitation le produit finale 2-cyano-3-phenylacrylate de méthyle. Diffèrent rendements ont été obtenus, les catalyseurs contenant le cuivre présentent des rendements supérieurs qui avoisine les 77%, contrairement aux catalyseurs qui comportent le fer où ils affichent des rendements faible de l'ordre de 47%. Cette différence du rendement peut être attribuée au potentiel de redox du cuivre et du fer a développer qui va créer une perturbation du groupement carbonyle du benzaldéhyde pour faciliter l'attaque du méthyl actif (**Figure IV-10**). Cette attaque est aussi favorisée par les sites acides de Lewis et l'ion surfactant(Pirouzmand, Gharehbaba et al. 2016).

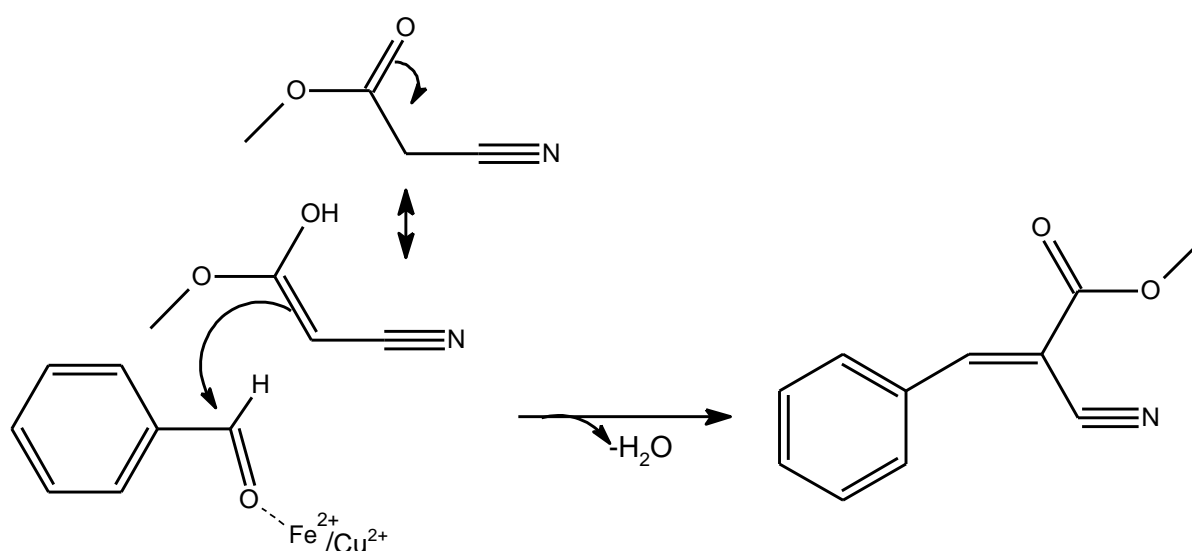


Fig IV-10 Mécanisme proposé de condensation de Knoevenagel

IV-7 Etude structurale du produit obtenu

Le 2-cyano-3-phenylacrylate de méthyle obtenue par réaction de Knoevenagel est caractérisé par RMN du proton ^1H et du carbone ^{13}C .

IV-7-1 RMN ^1H

La disparition des signaux de CH_2 à 3.56 ppm dans le 2-cyanoacétate de méthyle et du proton du carbonyle à 9.97 ppm du Benzaldéhyde et l'apparition d'un singulet qui est dû à l'hydrogène vinylique à 8.26 ppm confirme l'obtention du 2-cyano-3-phenylacrylate de méthyle. Ainsi, les caractéristiques RMN ^1H sont en accord avec les structures proposées. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux suivants

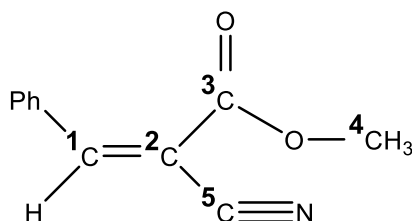
Tableau IV-7 déplacement chimique RMN ^1H expérimental en ppm

R1	R2	R3	R4	δ R1	δ R2	δ R3
Ph	H	CH_3	CN	7.10-8.00	8.26	3.93

Tableau IV-8 déplacement chimique RMN ^1H théorique en ppm

R1	R2	R3	R4	δ R1	δ R2	δ R3
Ph	H	CH_3	CN	7.14-7.30	7.84	3.76

La comparaison des spectres obtenus avec le spectre simulé confirme l'obtention du produit. Il faut signaler que la réaction est diastéréosélective car nous avons observé qu'un seul isomère (E).



IV-7-2 RMN ^{13}C

Elle confirme les structures proposées, les déplacements chimiques du ^{13}C sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV-9 déplacement chimique RMN ^{13}C expérimental en ppm

R1	R2	R3	R4	δ Ph	δ C ¹	δ C ²	δ C ³	δ C ⁴	δ C ⁵
Ph	H	CH_3	CN	129.30-133.42	155.31	102.55	162.98	53.41	115.45

Tableau IV-10 déplacement chimique RMN ^{13}C théorique en ppm

R1	R2	R3	R4	δ Ph	δ C ¹	δ C ²	δ C ³	δ C ⁴	δ C ⁵
Ph	H	CH_3	CN	126.4-135.2	153.2	89.4	165.7	51.5	115.9

L'étude des spectres ^{13}C couplés permet l'attribution sans ambiguïté des déplacements chimiques des différents carbones. En effet, on observe le signal du C-H vinylique à 155.31ppm, le carbonyle du groupement ester résonne vers 162 ppm.

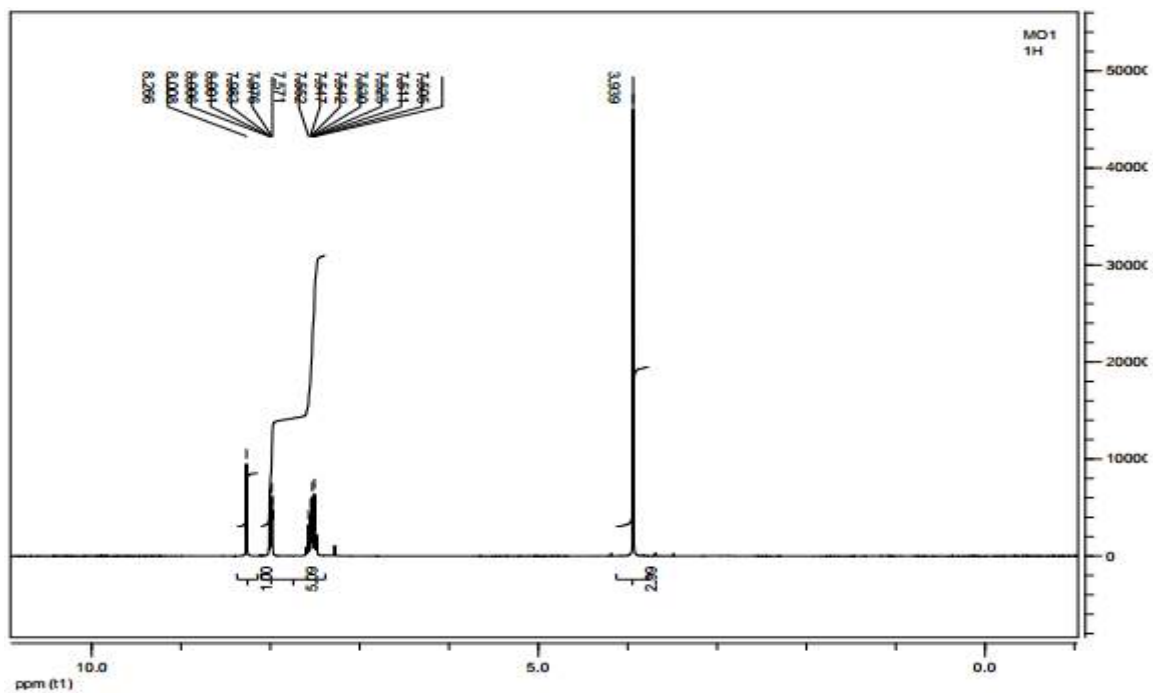


Fig IV-11 Spectre RMN ¹H

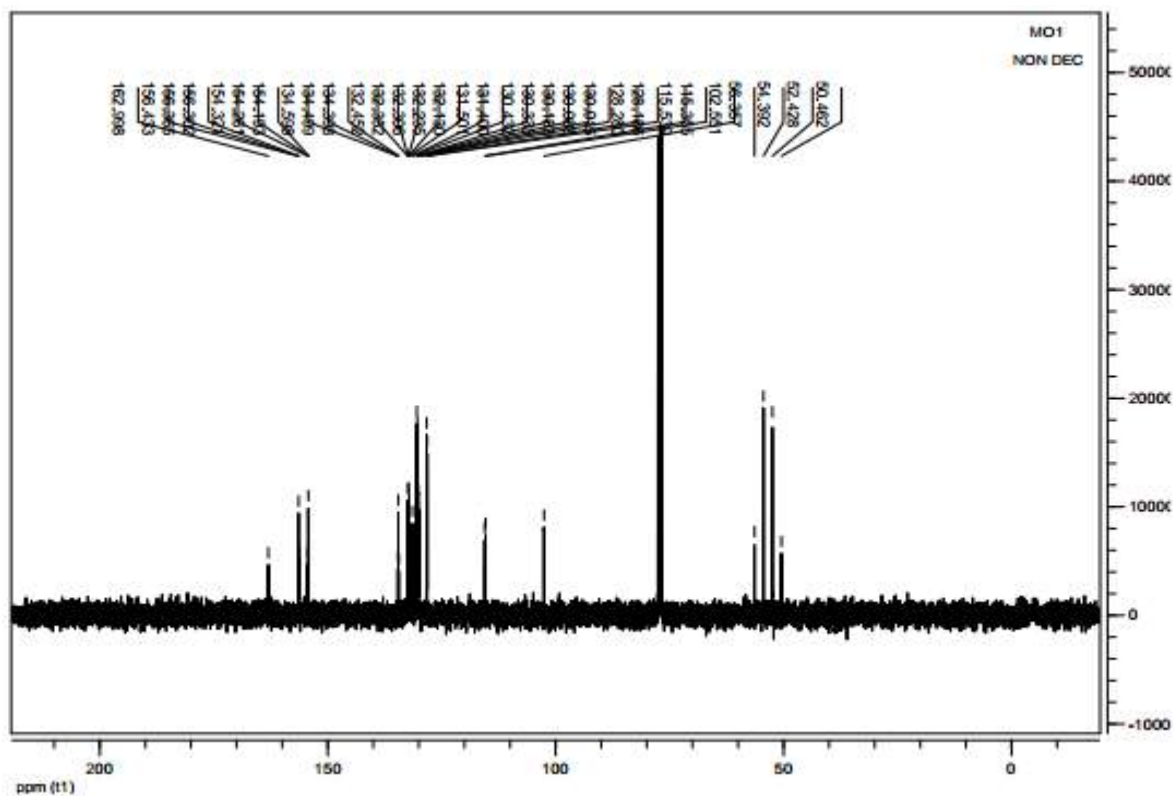


Fig IV-13 Spectre RMN ¹³C Non Découplé Totalemnt

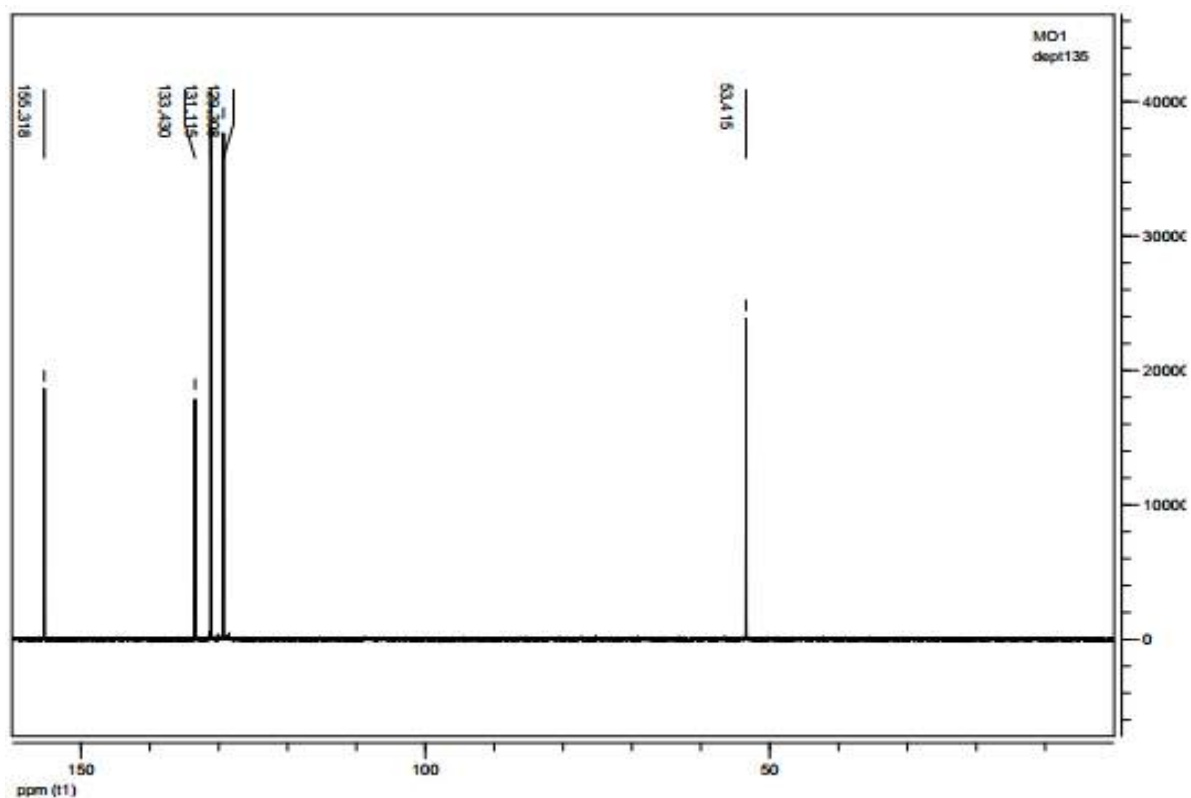


Fig IV-14 Spectre RMN ^{13}C Dept 135

RMN 1H

(300MHZ, CDCl₃) δ ppm : 3.93(S,3H) ; 7.50-8.00(M,5H) ; 8.26(S,1H)

RMN 13C

(75MHZ, CDCl₃) δ ppm : 53.41(Q,C4H₃); 102.55(S,C₂); 115.45(S,C₅); 155.31(D,C₁H); 162.98(S,C₃=O)

Conclusion Générale

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette étude était la réduction du cout du processus de synthèse des nanomatériaux type MCM-41 (Mobil Composition of Matter) et tester leurs efficacités comme catalyseur dans une réaction de condensation de Knoevenagel.

Les nanomatériaux type MCM-41 présentent des propriétés structurales et texturales très intéressantes telles que la taille des pores, la surface spécifique et le volume de pores. Ces nanomatériaux sont habituellement synthétisés en utilisant des réactifs de laboratoire comme sources de silice et d'aluminium. Ces réactifs de laboratoire sont coûteux et toxique. L'objectif de ce travail est de résoudre ce problème et de remplacer ces réactifs de laboratoire par des produits plus rentables. Le choix est basé sur l'argile. Cette dernière peut être utilisée comme source à faible coût de silice et d'aluminium en adoptant un procédé de fusion alcaline pour extraire à la fois de la silice et de l'aluminium (1 kg de silice et d'aluminium de volclay et de bentonite algérienne coûtent environ 1Da). Alors que la même quantité de silice provenant de ludox et d'aluminium provenant d'aluminates de sodium coûte environ 3.580,00 Da selon sigma-aldrich.

Comme première partie de cette étude, une argile locale nommée la Saïdite a été utilisée comme source de silicium et d'aluminium avec succès.

D'après la diffraction des rayons X, le matériau obtenu est cristallin et appartient à la famille des MCM-41.

Par l'utilisation de cette source le prix de 5g de MCM a été réduit de 46250 Da à 1000 Da, une réduction 98% par rapport au prix selon Sigma-aldrich. Le nanomatériau obtenu par ce processus présente les mêmes caractéristiques structurales et texturales que celui synthétisé par les réactifs de laboratoire.

La deuxième partie du travail était consacrée à l'activation de ces nanomatériaux par des métaux lourds. Le choix de la source des métaux lourds s'est porté sur les rejets industriels. Le choix est basé en premier lieu sur l'environnement et en deuxième lieu sur le faible cout de ces métaux.

Conclusion générale

- Dans le but d'extraire les métaux lourds, une molécule de type Acide 8-hydroxyquinoline 5-sulfonique (Sox) comme ligand a été introduite par la méthode directe dans les pores des nanomatériaux.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier confirme l'incorporation du ligand (Sox) à l'intérieure des pores du matériau. Elle montre, on effet, l'apparition des nouvelles bandes d'adsorption attribuée aux différents groupements de la molécule.

Selon les résultats obtenus par la spectroscopie atomique d'absorption, le nanocomposite issu de cette association présente des rendements de 65% et 67% pour le cuivre et le fer respectivement. Une sélectivité vis-à-vis le fer par rapport au cuivre dans la solution binaire a été reporté et la quantité retenue par le nanocomposite est de l'ordre de 18% pour le cuivre et 30% pour le fer.

L'application de ses catalyseurs dans la condensation de Knoevenagel à 80° C présente des taux d'avancement différents selon le métal.

Dans le cas du cuivre le taux d'avancement est de l'ordre de 77%, le fer est environ 46% le mélange mixte est au voisinage de 75%

La spectroscopie RMN (^1H ; ^{13}C) a montré la présence des signaux caractéristiques confirmant l'obtention du 2-cyano-3-phenylacrylate de méthyle de la condensation de Knoevenagel.

Reference bibliographies

Adams, J. (1987). "Synthetic organic chemistry using pillared, cation-exchanged and acid-treated montmorillonite catalysts—a review." Applied Clay Science **2**(4): 309-342.

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.

Adjdir, M., T. Ali-Dahmane, et al. (2009). "The structural comparison between Al-MCM-41 and B-MCM-41." Comptes Rendus Chimie **12**(6): 793-800.

Algarra, M., M. V. Jiménez, et al. (2005). "Heavy metals removal from electroplating wastewater by aminopropyl-Si MCM-41." Chemosphere **59**(6): 779-786.

Behrens, P. (1993). "Mesoporous inorganic solids." Advanced Materials **5**(2): 127-132.

Bendjama, A., "Diplôme de Magister", ENP Alger (1981).

Besson, S., T. Gacoin, et al. (2003). "Phase diagram for mesoporous CTAB–silica films prepared under dynamic conditions." Journal of Materials Chemistry **13**(2): 404-409.

Bessix, A. Environmental Technology, 204, pp39-41 (2001)

Bois, L., A. Bonhommé, et al. (2003). "Functionalized silica for heavy metal ions adsorption." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **221**(1): 221-230.

Bouchikhi, N., Tabti H., A., (2016). thèse de master Univ de Saida « Utilisation d'une nouvelle source de silice dans la synthèse des nanomatériaux... ».

Bouyahia, F. (2013) thèse de magister Univ de sciences technologie Oran (USTO) « Synthèse et modification d'un matériau mésoporeux type MCM-48 ; Application à l'adsorption d'un polluant organique ».

Cauvel, A., G. Renard, et al. (1997). "Monoglyceride synthesis by heterogeneous catalysis using MCM-41 type silicas functionalized with amino groups." The Journal of organic chemistry **62**(3): 749-751.

Cheng, C.-F., H. He, et al. (1995). "Crystal morphology supports the liquid crystal formation mechanism for the mesoporous molecular sieve MCM-41." Chemical physics letters **244**(1): 117-120.

Choudary, B., M. L. Kantam, et al. (1999). "Knoevenagel and aldol condensations catalysed by a new diamino-functionalised mesoporous material." Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **142**(3): 361-365.

Damour, A. and D. Salvetat (1847). Analyses sur un hydrosilicate d'alumine trouvé à Montmorillon. Annales de chimie et de physique.

Davis, M. E., C.-Y. Chen, et al. (1994). Synthesis of (alumino) silicate materials using organic molecules and self-assembled organic aggregates as structure-directing agents. MRS Proceedings, Cambridge Univ Press.

- de AA. Soler-Illia, G. J., C. Sanchez, et al. (2002). "Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures." Chemical reviews **102**(11): 4093-4138.
- de Clippel, F., A. Harkiolakis, et al. (2010). "Molecular sieve properties of mesoporous silica with intraporous nanocarbon." Chemical Communications **46**(6): 928-930.
- Di Toro, D. M. (2001). Sediment flux modeling, Wiley-Interscience New York.
- Gallis, K., J. Araujo, et al. (1999). "The use of mesoporous silica in liquid chromatography." Advanced Materials **11**(17): 1452-1455.
- Glinka, C., J. Nicol, et al. (1995). Advances in Porous Materials. Mater. Res. Proc, Materials Research Society: Pittsburgh, PA.
- Huang, R., B. Lan, et al. (2012). "Catalytic ozonation of p-chlorobenzoic acid over MCM-41 and Fe loaded MCM-41." Chemical Engineering Journal **180**: 19-24.
- Huo, Q., R. Leon, et al. (1995). "Mesostructure design with gemini surfactants: supercage formation in a three-dimensional hexagonal array." Science **268**(5215): 1324.
- Huo, Q., D. I. Margolese, et al. (1996). "Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials." Chemistry of Materials **8**(5): 1147-1160.
- Iler, R. (1979). RK Iler The Chemistry of Silica, Wiley, New York.
- Kresge, C., M. Leonowicz, et al. (1992). "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism." nature **359**(6397): 710-712.
- Laue, T. and A. Plagens (2005). Named organic reactions, John Wiley & Sons.
- Lebiau, F. (2003). "Adsorption, Surface Area and Porosity." Micopor. Mesopor. Mater **58**: 15-72.
- Lehmann, T., T. Wolff, et al. (2012). "Physico-chemical characterization of Ni/MCM-41 synthesized by a template ion exchange approach." Microporous and Mesoporous Materials **151**: 113-125.
- Lin, X., G. K. Chuah, et al. (1999). "Base-functionalized MCM-41 as catalysts for the synthesis of monoglycerides." Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **150**(1): 287-294.
- Martín-Aranda, R., M. R. Cervantes, et al. (1993). "Alkaline carbons as base catalysts: alkylation of imidazole with alkyl halides." Journal of molecular catalysis **85**(2): 253-264.
- McCusker, L., F. Liebau, et al. (2001). "Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC Recommendations 2001)." Pure and Applied Chemistry **73**(2): 381-394.

- Mme HOCINE, O., 2012. Nanoparticules de silice mésoporeuses fonctionnalisées pour a thérapie photodynamique et la vectorisation, Université Mouloud Maameri de Tizi Ouzou.
- Moller, K., Bein, T., 1998. Inclusion chemistry in periodic mesoporous hosts. *Chemistry of Materials* 10, 2950-2963.
- Mokhtari. M., (2015). Thèse de master Univ de saida « Identification d'une argile locale « Saïdite » application dans la synthèse de nanocomposite »
- Morrow, B. and A. McFarlan (1990). "Chemical reactions at silica surfaces." *Journal of non-crystalline solids* 120(1-3): 61-71.
- 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.
- Pirouzman, M., A. M. Gharehbab, et al. (2016). "[CTA] Fe/MCM-41: An efficient and reusable catalyst for green synthesis of xanthene derivatives." *Arabian Journal of Chemistry*.
- Puanngam, M. and F. Unob (2008). "Preparation and use of chemically modified MCM-41 and silica gel as selective adsorbents for Hg (II) ions." *Journal of hazardous materials* 154(1): 578-587.
- Sayari, A., Kruk, M., Jaroniec, M., Moudrakovski, I.L., 1998. New approaches to pore size engineering of mesoporous silicates. *Advanced Materials* 10, 1376-1379.
- Sergey V. Sirotn, Irina F. Moskovskaya and Boris V. Romanovsky. *Catal. Sci. Technol.*, 2011, 1, 971–980
- Shaterian, H., M. Arman, et al. (2011). "Domino Knoevenagel condensation, Michael addition, and cyclization using ionic liquid, 2-hydroxyethylammonium formate, as a recoverable catalyst." *Journal of Molecular Liquids* 158(2): 145-150.
- Sing, K., D. Everett, et al. (1985). "Reporting physisorption data for 1, 0x10⁻³ 1, 2x10⁻³ 1, 4x10⁻³ 1, 6x10⁻³ 1, 8x10⁻³ 2, 0x10⁻³-8-6-4-2 0 2 4-1 K) I II III gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity." *Pure and Applied Chemistry* 57: 603-619.
- Sirotn, S. V., I. F. Moskovskaya, et al. (2011). "Synthetic strategy for Fe-MCM-41 catalyst: a key factor for homogeneous or heterogeneous phenol oxidation." *Catalysis Science & Technology* 1(6): 971-980.
- Tadros, T. F. (2006). *Applied surfactants: principles and applications*, John Wiley & Sons.
- Tanev, P. T. and T. J. Pinnavaia (1998). "Biomimetic assembly of porous lamellar silica molecular sieves with a vesicular particle architecture." *Supramolecular science* 5(3-4): 399-404.
- Tripp, C. and M. Hair (1992). "An infrared study of the reaction of octadecyltrichlorosilane with silica." *Langmuir* 8(4): 1120-1126.
- Unger, K., D. Kumar, et al. (2000). "Synthesis of spherical porous silicas in the micron and submicron size range: challenges and opportunities for miniaturized high-resolution chromatographic and electrokinetic separations." *Journal of Chromatography A* 892(1): 47-55.
- Van Rhijn, W., D. De Vos, et al. (1998). "Sulfonic acid functionalised ordered mesoporous materials as catalysts for condensation and esterification reactions." *Chemical communications*(3): 317-318.

Walcarius, A. (2013). "Mesoporous materials and electrochemistry." Chemical Society Reviews **42**(9): 4098-4140.

Wooley, A., R. Symes, A. Clark « Encyclopédie des minéraux » (1985).

Yanagisawa, T., T. Shimizu, et al. (1990). "The preparation of alkyltriethylammonium–kaneinite complexes and their conversion to microporous materials." Bulletin of the Chemical Society of Japan **63**(4): 988-992.

Yang, P., S. Gai, et al. (2012). "Functionalized mesoporous silica materials for controlled drug delivery." Chemical Society Reviews **41**(9): 3679-3698.

Yokoi, T., T. Tatsumi, et al. (2004). "Fe 3+ coordinated to amino-functionalized MCM-41: an adsorbent for the toxic oxyanions with high capacity, resistibility to inhibiting anions, and reusability after a simple treatment." Journal of colloid and interface science **274**(2): 451-457.

Yoshitake, H., E. Koiso, et al. (2005). "Polyamine-functionalized mesoporous silicas: Preparation, structural analysis and oxyanion adsorption." Microporous and Mesoporous Materials **85**(1): 183-194.

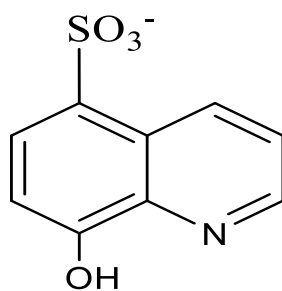
Yu, M.-J., X. Li, et al. (2008). "Adsorptive removal of arsenate and orthophosphate anions by mesoporous alumina." Microporous and Mesoporous Materials **113**(1): 197-203.

Zhou, Y., Y. F. Tao, et al. (2011). "Novel phenol capturer derived from the as-synthesized MCM-41." Journal of hazardous materials **190**(1): 87-93.

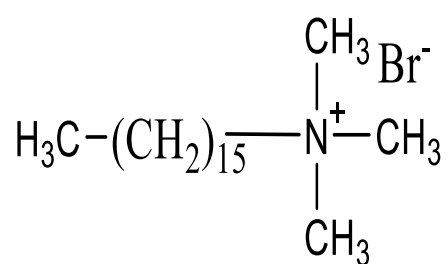
Zhuravlev, L. (2000). "The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **173**(1):

Annexe

Annexe



Acide 8-hydroxyquinoleine 5-sulfonique (Sox)



Cetyltrimethylammoniumbromid (CTABr)

Abstract

The main object of this work is the synthesis of low cost and efficient nanomaterial catalyst. Natural source is used as silicon and aluminium precursors for the synthesis of nanomaterial and wastewater is employed as heavy metals sources. The whole process produce an efficient catalyst for Knoevenagel condensation. Several techniques are used for the characterization of the catalyst and the reaction conversion. On the basis of the obtained results, the use of a local clay called Saïdite leads to a highly ordered nanomaterial. To activate this nanomaterial, with heavy metal, the wastewater seems to be a very interesting candidate. The higher conversion yield of Knoevenagel condensation is attributed to nanomaterial loaded with copper. As a conclusion, the use of natural and waste sources in the synthesis of catalyst seems to be the key to resolve both environment and cost problem.

Keywords: Nanomaterial, catalyst, Knoevenagel condensation

Résumé

L'objectif principal de ce travail est la synthèse d'un catalyseur nanométrique à faible coût. La source naturelle est utilisée comme précurseurs de silicium, d'aluminium et de fer pour la synthèse des nanomatériaux, et les eaux usées sont utilisées comme sources des métaux lourds. L'ensemble de ces procédés produit un catalyseur actif pour la condensation de Knoevenagel. Plusieurs techniques sont utilisées pour la caractérisation du catalyseur et la conversion de la réaction. D'après les résultats obtenus, l'utilisation d'une argile locale appelée « Saïdite » conduit à un nanomatériau très ordonné. Pour l'activer ensuite par les métaux lourds. Les eaux usées présentent une candidature intéressante. Le rendement de conversion est plus élevé dans la condensation de Knoevenagel qui est attribué au nanomatériau qui porte le cuivre. En conclusion, l'utilisation de ces sources naturelles et de déchets dans la synthèse du catalyseur est la clé pour amortir les problèmes de l'environnement et les coûts.

Mots Clés : Nanomatériau, Saïdite, fusion, catalyseur, condensation de Knoevenagel